

УДК 550.41

## ОСОБЕННОСТИ АККУМУЛЯЦИИ ЗОЛОТА НА МЕДНОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2002 г. Академик В. Г. Моисеенко, В. И. Палажченко, Т. Б. Макеева

Поступило 23.05.2002 г.

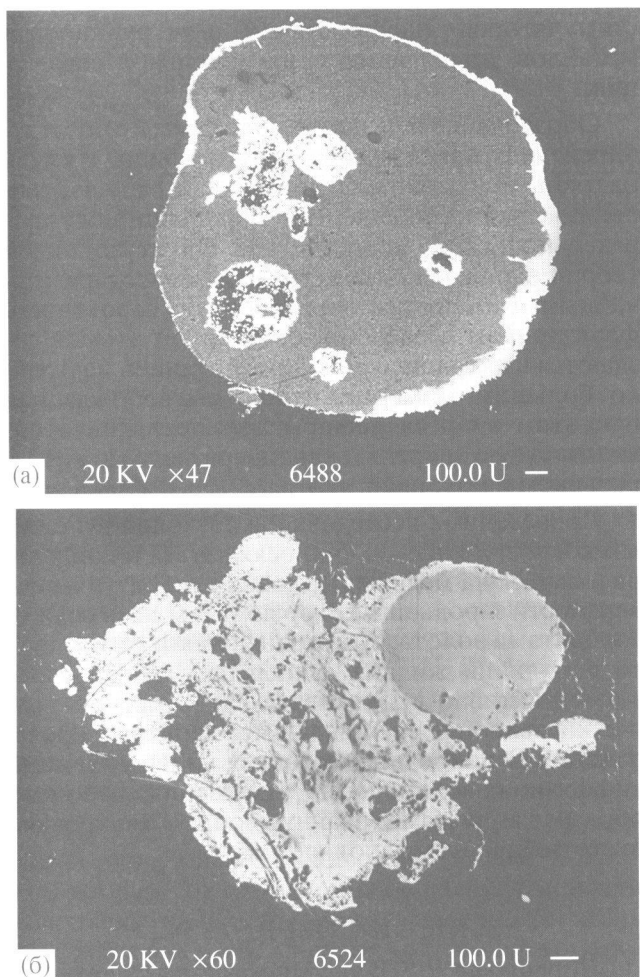
Вопросы переотложения и рудного концентрирования мелкодисперсного, наноразмерного и атомарного золота давно занимают исследователей. Доказано, что наряду с отложением минералов из последовательных порций растворов протекают процессы перегруппировки золота с концентрированием позднего высокопробного золота [1]. Золоту присуща геохимическая двойственность. Обладая самыми высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала среди благородных металлов, золото ( $Au^{1+}$  1.55,  $Au^{3+}$  1.38 эВ) [2] имеет тенденцию к самородному минеральному выделению, в результате чего почти все рудное золото находится или переходит в самородное состояние. В то же время оно легко подвижно и склонно к рассеянию. Для него характерно многократное и интенсивное перераспределение в породах и рудах, как в коренном залегании, так и в россыпях. Экзогенная концентрация золота в россыпях особенно тесно связана с устойчивостью их собственных минеральных форм. Увеличение размеров зерен золота связано с тем, что в зоне окисления золото может растворяться. Осаждение его наиболее полное и необратимое происходит на золоте, затем идет пирит ( $FeS$ ), кварц ( $SiO_2$ ) и гидроксиды  $Fe$  [1].

Нами проведены исследования особенности аккумуляции золота на меди. В качестве исследуемого материала отобраны обломки медной проволоки из концентратов золотодобычи аллювиальных отложений Приамурья (присутствие ртути) и медная проволока, специально введенная в шлих сложного состава, подвергшийся плавлению с применением пирогидрометаллургических технологий извлечения золота (присутствие свинца). Для снижения температуры эвтектического плавления к навескам шлиха добавляли шихту щелочного состава и затем нагревали в муфельной печи, выдерживая в течение 1.5–2 ч. Оптимальная температура, обеспечивающая макси-

мальное высвобождение и диффузионную подвижность благородных элементов, подбиралась экспериментально (около 550–600°C).

Золото и медь, а также серебро относятся к элементам-аналогам, они близки друг к другу и химически, и геохимически. Электронная аналогия химических элементов является определяющей для их свойств и тех химических реакций, которые протекают с их участием. Они имеют структуру, относящуюся к плотнейшим кубическим упаковкам, с гранцентрированной кубической ячейкой ( $A1$ ) [3]. У них полностью достроенные  $d$ -оболочки, относительная устойчивость конфигурации которых приводит к тому, что в металлическом состоянии у них валентным является лишь  $s$ -электрон. Оболочка, содержащая  $10d$ -электронов, неустойчива, она может отдавать один или два электрона, образуя ковалентные связи. Поэтому  $Au$  и  $Cu$  проявляют степень окисления +1, +2, +3. Устойчивая валентность  $Cu$  и  $Au$  в металлических решетках 1+. Аномальное заполнение электронных уровней придает дополнительную устойчивость атомам в их основном состоянии. Особо устойчив в своем основном (невозбужденном) состоянии атом  $Hg$  с заполненным  $d$ - и внешним  $s$ -подуровнями.

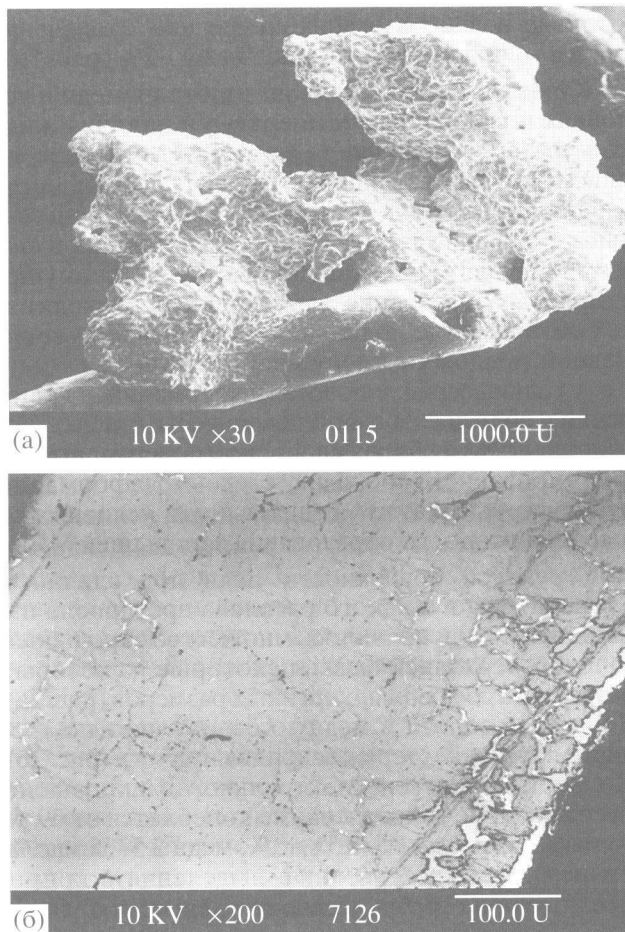
Среди главных эндогенных концентрирующих процессов золота выступают ликвация, амальгамация и диффузия в твердой и флюидной фазах. Для золота характерна способность к комплексообразованию с кислородсодержащими лигандами, аммиаком и аминами, серосодержащими лигандами; известны внутрикислотные соединения. Склонность к комплексообразованию золота обусловлена тем, что энергия образования соответствующих ионов (сумма энергии сублимации и энергии ионизации) очень велика, и имеется тенденция к образованию ковалентных связей с различными лигандами. Наиболее сильно восстановительная обстановка способствует концентрации во флюиде  $Au$ ,  $Ag$ ,  $Cu$ . Поскольку одновалентное золото – металл с повышенными основными свойствами, а трехвалентное – с кислотными, от  $Au^+$  к  $Au^{3+}$  снижается связь с  $H$ ,  $S$ ,  $Se$ ,  $Te$ ,  $Cl$  и усиливается с  $O_2$  и  $F$  [4].



**Рис. 1.** Концентрирование золота на медной подложке в условиях аллювиальной россыпи (BEI compo). а – золотосодержащая кайма на медной проволоке; б – нарост – новообразование золота на меди.

Из соединений золота наиболее часто встречаются такие, в которых оно проявляет степень окисления +1 и +3. Для Au(II) устойчив лишь сульфид, остальные соединения Au(II) разлагаются водой. Золото(I) восстанавливают до металла те лиганды, потенциал которых ниже  $-0.03$  В [4]. Au(III) – очень сильный окислитель, образующий много устойчивых соединений. Au(III) восстанавливается до металла лигандами, окислительно-восстановительный потенциал которых ниже  $0.6$  В [4].

Как было отмечено выше, осаждение золота в первую очередь происходит на золоте. Медь, являясь его аналогом, также способна аккумулировать золото. Электронно-микроскопические исследования обломков медной проволоки, отобранной из концентратов золотодобычи, подтверждают это. Поверхность меди, находясь в агрессивной среде, является реакционноактивной. Au(III) легко взаимодействует с Cu(I)



**Рис. 2.** Концентрирование золота на медной подложке с использованием пирометаллургических способов извлечения. а – морфология нароста (SEI); б – проникновение золота в медную основу (BEI compo).

При этом золото переходит в свободное состояние, осаждаясь на поверхности, образуя зоны, вызванные изменением состава в результате взаимной диффузии (рис. 1). Подвижность золота также обеспечивается наличием ртути. При эндогенных процессах перераспределение и накопление вещества идет медленно. Внутренние пустоты в меди заполняются ртутью с малым содержанием золота (рис. 1а). Амальгама золота и ртути с примесью до 2 мас.% серебра осаждается постепенно, при этом протекают медленные диффузионные процессы взаимного замещения атомов меди и золота. По результатам рентгено-спектрального микроанализа содержание ртути максимально к краю каймы и убывает с приближением к медной основе, содержание золота и меди медленно взаимно изменяется. При этом не наблюдается глубокого проникновения золота внутрь медной основы. Золото в основном осаждается в виде каймы, образуя в некоторых местах

крупные новообразования со средним содержанием: Au ~45 мас.%, Hg ~42 мас. %, Ag ~2% (рис. 1б).

Характер переотложения золота на меди в условиях повышенных температур и наличия жидкой фазы, содержащей свинец, отличается от описанного выше в первую очередь особенностями проникновения в медную основу. Процессы высвобождения золота в присутствии жидкой фазы происходят значительно быстрее. Преимущественное образование зародышей происходит в тех областях, где локальная степень деформации медной подложки имеет наибольшую величину, т.е. у границ зерен, в полосах деформации, у включений и вблизи свободной поверхности (рис. 2). Установлено, что вблизи свободной поверхности деформированного образца степень деформации особенно высока, что создает здесь условия для высокой скорости образования зародышей [4].

Структура поверхности меди под влиянием температуры и жидкого расплава претерпела изменения, на ней появилось множество зародышей золотосодержащей фазы, некоторые из которых разрослись до довольно крупных размеров (рис. 2а). Диффузия золота в медную основу идет по трещинам, границам зерен, заполняя пустоты (рис. 2б). По данным рентгеноспектрального микроанализа содержание золота в кайме колеблется от 69 до 90 мас.%, серебра 1.5–8.5 мас.%, меди 3.5–35 мас.%. Свинец имеет собственные выделения с примесью золота и серебра. Эпикристаллизационная зональность является следствием диффузионных явлений, развитие которых стимулируется изменением физико-химических параметров среды металлообразования. Золотые оторочки вокруг медных зерен возникли в результате диффузионного перемещения золота под воздействием тепловых потоков. Локальные экзотермические реакции, приводящие к окислению силикатной и сульфидной составляющей шлиха, сыграли роль

стимуляторов диффузионной перегруппировки металлов, приводящей к их локальной сегрегации.

Образование и развитие зародышей с последующей диффузией материала зародыша в глубь матрицы по границам зерен зависит от анизотропии поверхностной энергии. Зародыши могут образовываться по классической флуктуационной теории зарождения центров, т.е. благодаря случайным и имеющим определенную вероятность флуктуациям в расположении групп атомов создаются зародыши с новой ориентацией настолько больших размеров, чтобы высвобождаемая при этом энергия деформации превышала поверхностную энергию границы раздела между зародышем и матрицей.

Проведенные исследования позволили установить, что золото способно осаждаться и концентрироваться на медных подложках, образуя на поверхности зародыши, которые затем сами служат сорбентами золота. При повышенной температуре и наличии жидкой свинецсодержащей фазы золото активно проникает в глубь медной подложки, заполняя трещины и межзерновые пространства. В природных условиях идут медленные диффузионные процессы замещения, и золото образует амальгамированную кайму. Внутренние пустоты при этом заполняет ртуть.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петровская Н.В.* В кн.: Минералогия самородных элементов. Владивосток, 1980. С. 3–9.
2. *Бусев А.И., Иванов В.М.* Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973. 264 с.
3. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Ч. 1. 419 с.
4. *Новгородова М.И.* Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983. 287 с.