

УДК 550.41

## ЭКСПЕРИМЕНТ ДЛИНОЮ В ВЕК

© 2003 г. Академик В. Г. Моисеенко, В. И. Палажченко

Поступило 22.07.2003 г.

Верхние притоки Амура до конца 90-х годов XIX века были мало изучены. Серьезные разведочные работы, начатые в 1895 г., связаны с деятельностью Верхне-Амурской К<sup>о</sup> (ВАК). На рис. 1 изображен снимок свинцовой пломбы, извлеченной с глубины 4 м в результате дражной отработки россыпи Джалинда в 1997 г., с аббревиатурой золотодобывающей компании (В.А.К.), проводившей золотодобычу в этом районе в 1897 г. Свинцовая пломба находилась в условиях природной россыпи 100 лет.

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры пломбы показали, что на ее поверхности имеется множество микроглобулярных образований. При сканировании в рентгеновских лучах по линии  $AuM_{\alpha_1}$  по поверхности установлено повышенное содержание золота в области микроглобул (рис. 2).

Золото, обладающее самыми высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала среди благородных металлов, характеризуется геохимической двойственностью, выраженной в тенденции к самородному минеральному выделению и в то же время склонности к рассеянию с многократным и интенсивным перераспределением в породах и рудах, как в коренном залегании, так и в россыпях. Важно знать условия образования и факторы, способствующие концентрации золота, а для выяснения этих условий не менее важно знать, в какой форме происходит перенос. Поэтому изучение форм переноса и условий концентрации является важнейшей проблемой современной геохимии. Перенос и отложение – это две стороны общего диалектически взаимосвязанного и одновременно взаимоисключающего друг друга явления, так как перенос заканчивается там, где происходит отложение.

Исследования полированных срезов свинцовой пломбы в режиме отраженных электронов и методами рентгеноспектрального электронно-зондового анализа подтвердили наличие в свинцовой пломбе фаз, богатых золотом. По перифе-

рии пломбы установлено множество локализованных областей с высоким содержанием золота (рис. 3). Следует отметить, что вокруг золотых новообразований формируется свинцово-ртутная амальгама с примесью олова (рис. 3). Амальгамация золотых микрочастиц обусловлена энергетической целесообразностью покрытия поверхности вещества с большей поверхностной энергией взаимно нерастворимым веществом с меньшей поверхностной энергией. Свинцово-ртутная корреляция просматривается и по пломбе. Олово в пломбе локализуется идентично золоту (рис. 3), что возможно по двум причинам: это расслоение первичного состава сплава пломбы с выделением олова по межзерновым и межблочным границам и привнос вещества извне.

Проникновение золота вглубь происходит по границам блоков с замещением свинца. На устойчивость свинца к воде оказывает большое влияние содержащийся в ней углекислый газ. При малых количествах он образует на поверхности



Рис. 1. Свинцовая пломба Верхне-Амурской К<sup>о</sup> (ВАК) из аллювиальных отложений верхнего Амура (1 × 1).

Амурский комплексный научно-исследовательский институт Дальневосточного отделения Российской Академии наук, Благовещенск

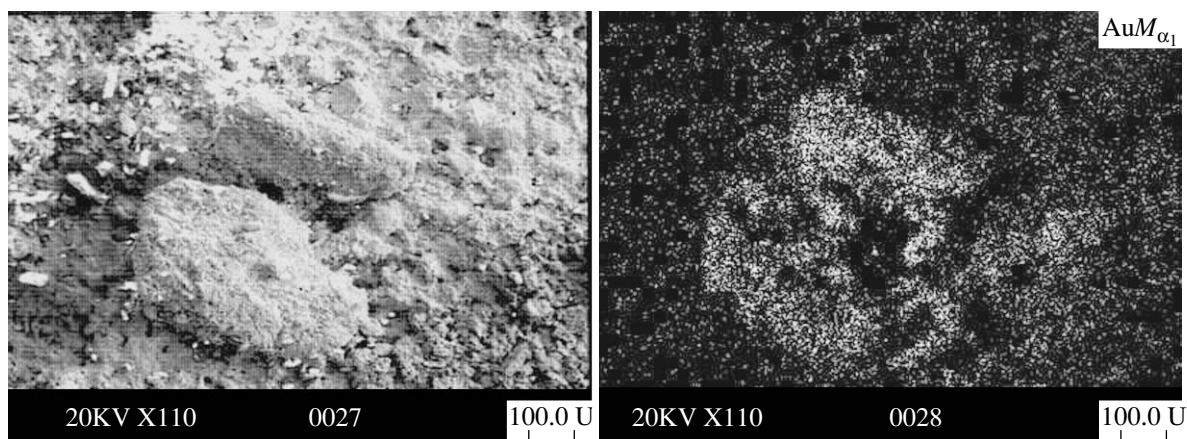


Рис. 2. Морфология золотосодержащих новообразований на свинцовой пломбе.

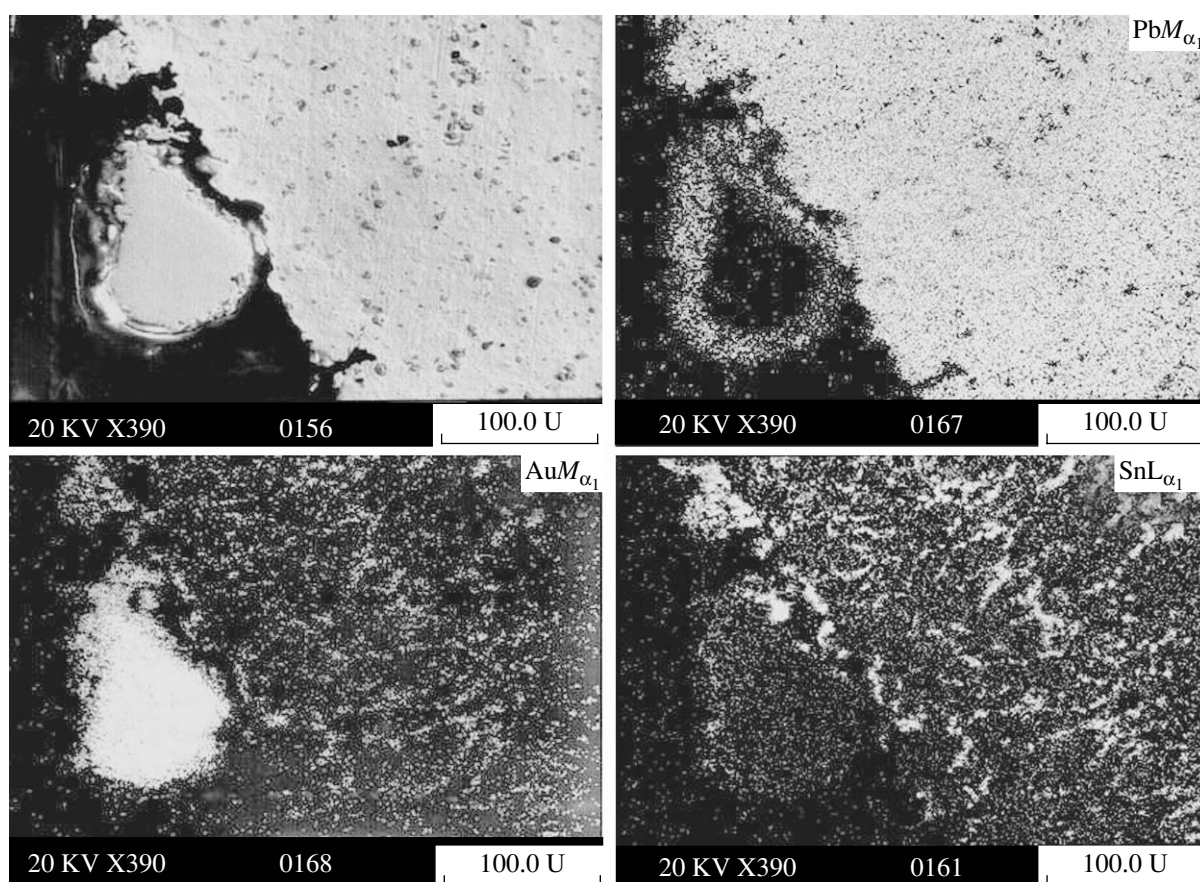


Рис. 3. Вторичные изменения – парагенезис элементов.

свинца соединение, не растворимое в воде (углекислый свинец), и тем способствует устойчивости свинца. Если же содержание углекислого газа в воде сравнительно велико, то углекислый газ, реагируя со свинцом, образует кислый углекислый свинец, который хорошо растворяется в воде, что способствует выведению свинца по микротрещи-

нам и границам блоков с последующим заполнением золотом.

Микроморфология золотых частиц в свинцовой матрице чаще всего имеет округлые или кубические очертания, размерами менее 2 мкм (рис. 4). Микрочастицы собираются в цепочки, образуя протяженные скопления вдоль межзерновых границ.

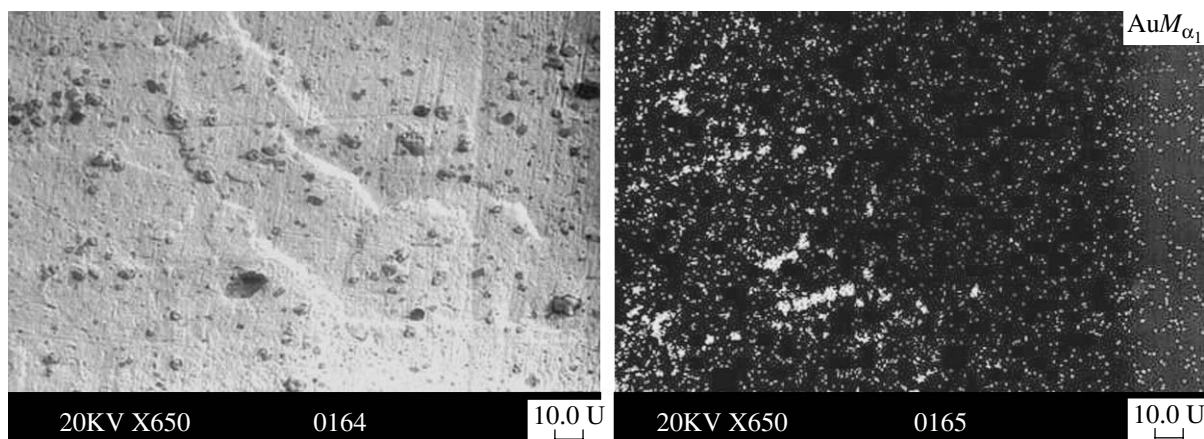


Рис. 4. Межблочное замещение свинца микрочастицами золота.

Экспериментальные исследования форм вхождения золота в веркблей, полученные на основе материала, отобранного из тех же россыпей, свидетельствуют об идентичности форм вхождения золота в свинцовую матрицу.

По данным количественного электронно-зондового микроанализа глобулярных новообразований, расположенных по границам пломбы, слагающее их золото относится к высокопробному. Содержание золота в новообразованиях колеблется (мас. %) от 91.54 до 94.00, серебра 3.5–4.5, меди 0.1–0.3 и олова от 0.17 до 2.9. Процентное содержание золота после купелиции и разварки составляет 1.21% от общей массы свинцовой пломбы.

При определенных условиях диффузия золота идет с большими скоростями, значительно превышающими скорости диффузии других элементов [1]. То есть представления об атомной диффузии при разделении вещества и его концентрировании недостаточны для описания и объяснения наблюдаемых явлений. Необходимо использовать более широкое представление о дислокационном массопереносе и представление о транспорте вещества не поатомно, а перемещение микро- и наночастицами. В основе этого явления лежат физические процессы спекания или агломерации микро- и наночастиц, а в случае золота – ускоренные элементами амальгаматорами (Hg, Pb, Sn), когда микрочастицы золота, слипаясь, постепенно образуют единую частицу, являющуюся центром кристаллизации, играющим роль затравки, к которой пристраиваются другие микрочастицы золота. К тому же одним из отличительных свойств золота является хорошее сцепление его атомов между собой и с атомами других металлов.

Кристаллическая структура и золота, и свинца – типично металлическая типа А1. И их физические свойства могут быть объяснены на основе типа су-

ществующих в них связей и степени заполнения, связывающих орбиталей электронами. У свинца уровень  $6s^2$  становится настолько устойчив, что  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -гибридизации не происходит и октаэдрическая координация достигается за счет одних только  $p$ -связей [2]. Благодаря сохранению не связывающей пары  $s$ -электронов в валентной оболочке атомов свинца, появляются вакантные орбитали, в результате чего становится возможным центральный резонанс связей. Поэтому октаэдрическая координация обеспечивается без участия более высоких валентных состояний. Золото имеет полностью достроенную  $d$ -оболочку. Относительная устойчивость конфигурации  $d^{10}$  приводит к тому, что в металлическом состоянии атомов валентным является лишь  $s$ -электрон. Оболочка, содержащая  $10d$ -электронов, неустойчива, она может отдавать электроны, образуя ковалентные связи, поэтому для золота степень окисления 1+, 3+ является наиболее распространенной. Устойчивая валентность Au в металлической решетке 1+. Экспериментальными исследованиями эффекта Холла ( $R_{\text{наAu}} = -0.69 \cdot 10^{10} \text{ м}^3/\text{К}$ ) доказано, что золото имеет лишь один электрон проводимости на атом [3]. Завершенность оболочки препятствует дополнительному отделению электронов в металлическом состоянии. Заполненные  $d^{10}$ -оболочки имеют малый радиус и не перекрываются вследствие низкой концентрации электронного газа ( $\sim 1 \text{ эл/атом}$ ), т.е. ионы ведут себя как псевдосферические. Взаимодействуя с электронным газом, однозарядные псевдосферические ионы упаковываются в плотнейшую кубическую решетку. Аномально высокое значение первого потенциала ионизации (890 кДж/моль) обуславливает химическую инертность золота в самородном состоянии. Это объясняется низким эффектом экранизации  $6s$ -электрона от заряда ядра, благодаря полностью заполненному  $5d$ -подуровню. Высокие потенциалы ионизации и

средство к электрону (270 кДж/моль) определяют высокую электроотрицательность золота, т.е. высокую вероятность образования ковалентных и металлических соединений и низкую вероятность образования ионных связей [4].

Большинство авторов, исследующих взаимную растворимость золота и свинца, отмечают либо их полную несмесимость, либо весьма ограниченные твердые растворы [5]. В системе Au–Pb установлены химические соединения Au<sub>2</sub>Pb (34.44% Pb) и AuPb<sub>2</sub> (67.76% Pb), образующиеся по перитектической реакции при 418 и 254°C соответственно. При взаимных добавках свинца и золота наблюдается понижение их температуры. Коэффициент диффузии золота в свинце составляет при 20°C  $D = 18.9 \cdot 10^{-15}$  и при 205°C  $D \sim 2.4 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с [5].

Глубина проникновения золота в свинцовую плombo свидетельствует о скоростях, значительно превышающих указанные выше значения. Лабораторные исследования диффузии золота в свинце [1] также указывают на значительные скорости проникновения золота в свинцовую матрицу. Обезжиренное зерно самородного золота, помещенное между двумя пластинами свинца, сжатыми под прессом, выдерживали при температуре 270–300°C в течение 10 мин. Затем изготавливали поперечный полированный шлиф, изучением которого установлено, что в области контакта золота и свинца со стороны свинца наблюдается проникновение золота в виде сложных дендритов. Золото диффундирует по межзерновым границам в свинце со скоростями, в 1000 раз превышающими скорости объемной атомной диффузии. На основании полученных результатов можно предположить, что золото диффундирует в свинец по жидкостному типу, заполняя межзерновые и межблочные пространства, с перекристаллизацией в результате внешних воздействий (температуры, давления).

Под влиянием градиента давления или температуры диффузия микро- и наночастиц проходит и при отсутствии градиента концентраций. По второму закону термодинамики процесс диффузии возможен только при уменьшении свободной

энергии системы. Поэтому стремление системы к минимуму свободной энергии приводит к укрупнению кристаллов за счет слияния с более мелкими зернами. Наличие блочной и зернистой структуры, микротрещин во многих случаях достаточно для градиента свободной энергии, чтобы вызвать скрытый рост минерала, заполняющего микропустоты. Высокая дефектность межкристаллитных границ в наноструктурах, высокие упругие искажения и изменения параметров решетки в приграничных зонах облегчают процессы миграции. Сильная дилатация кристаллической решетки матричного материала вокруг микро- и наночастиц создает эффект “уширения” границ зерен и повышение коэффициентов зернограничной диффузии, вызывая активизацию низкотемпературного и высокоскоростного концентрирования золота.

Исследования концентрирования золота, проведенные на других материалах: на медной подложке [6], в многофазных гетеросистемах [7], подтверждают полученные в работе данные по скоростной диффузии золота.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Моисеенко В.Г.* Метаморфизм золота месторождений Приамурья. Хабаровск: Хабаров. кн. изд-во, 1965. 128 с.
2. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Ч. 1. 419 с.
3. *Петровская Н.В.* Самородное золото М.: Наука, 1973. 348 с.
4. *Маракушев А.А., Моисеенко В.Г.* В сб.: Генезис месторождений золота и методы добычи благородных металлов. Материалы Международной конференции, посвященной 300-летию геологической службы России. Благовещенск: АмурКНИИ АмурНЦ ДВО РАН, 2001. С. 8–20.
5. *Вол А.Е., Коган И.К.* Строения и свойства двойных металлических систем. М.: Наука. 1976. Т. 3. 816 с.
6. *Моисеенко В.Г., Палажченко В.И., Макеева Т.Б.* // ДАН. 2002. Т. 386. № 3. С. 376–378.
7. *Моисеенко В.Г., Палажченко В.И., Веселова И.Т., Макеева Т.Б.* // ДАН. 2002. Т. 384. № 5. С. 665–669.