

УДК 550.41

**НАНОСФЕРОИДЫ ЗОЛОТА****© 2003 г. В. И. Палажченко, академик В. Г. Моисеенко,  
О. В. Лосева, Е. А. Мудровский**

Поступило 26.02.2003 г.

Наноструктурные и субмикроструктурные материалы (с размером зерен  $10^{-9}$ – $10^{-6}$  м) в настоящее время находятся в центре внимания исследователей в различных областях науки о материалах. Ученые, стремясь найти “кирпичик мироздания”, сразу перешли от массивных тел к атомам, абстрагировавшись от целого мира микро- и наноструктур со своими законами и свойствами. В настоящее время исследования в этой области развиваются лавинообразно. Теоретизируется понятие кластерных систем, разрабатываются методы получения, исследуются условия стабилизации и физико-химические свойства нанообъектов, которые находят широкое применение в оптоэлектронике, катализе и других областях науки и техники.

Но задолго до человека этим экспериментом занята природная лаборатория. Давно установлен тот факт, что в условиях природной россыпи происходит обогащение благородных металлов. Россыпи представляют собой скопления зерен полезных минералов в рыхлых и сцементированных обломочных отложениях, возникших в результате разрушения горных пород и рудных месторождений [1]. На наш взгляд, большая часть золота в природных объектах находится в виде субмикроскопических тонкодисперсных частиц самородного металла размером в десятые-тысячные доли микрометра. Золото, представленное в виде таких наноразмерных частиц, локализуется в различных минералах, преимущественно в кварце и сульфидах – в пирите ( $\text{FeS}_2$ ), арсенопирите ( $\text{FeAsS}$ ) и халькопирите ( $\text{CuFeS}_2$ ). Содержание золота в кварце, пиритах, арсенопиритах и халькопиритах в месторождениях обычно составляет несколько граммов на тонну, но нередко достигает сотен граммов на тонну, что и обеспечивает промышленную ценность таких месторождений.

В зоне гипергенеза золоторудных месторождений происходят преобразование самородного золота и формирование его новообразований, которые возникают за счет высвобождения наночастиц золота из сульфидов при их разложении и последующей его сегрегации и укрупнения. Сульфиды разлагаются с образованием неустойчивых сульфатов и освобождением рассеянного в них золота. Кроме того, при изменении термодинамического потенциала происходит миграция таких частиц как целого в кристаллической решетке вмещающего минерала. Концентраторами золота могут служить реликтовые выделения свободного золота, другие минералы сходной структуры и техногенные объекты [2]. В этом случае на таких выделениях образуются каемки золота, либо золото проникает по микротрещинам в глубь объекта.

Вопросы переотложения и рудного концентрирования мелкодисперсного, наноразмерного и атомарного золота давно занимают исследователей. Золоту присуща геохимическая двойственность, оно имеет тенденцию к самородному минеральному выделению, в результате чего почти все рудное золото находится или переходит в самородное состояние. Проведенные исследования на обогащенных шлихах из различных золоторудных месторождений Приамурья с применением различных методов извлечения, моделирующих природные процессы, происходящие в условиях россыпи: пирогидрометаллургические [3], методы кучного выщелачивания показали, что происходят миграция наночастиц и концентрирование благородных металлов. Электронно-микроскопические исследования продуктов, полученных на различных этапах извлечения, выявили, что морфология наночастиц золота чаще всего представляет собой сфероид (рис. 1). Причиной сфероидальной формы наночастиц золота, на наш взгляд, является их кластерная природа.

Установлено, что атомы одного вещества могут образовывать скопления – кластеры, свойства которых отличаются от свойств твердого массивного вещества, выполненного из тех же атомов, и создавая тем самым как бы новую фазу.

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

Золото относится к веществам с плотноупакованной кубической структурой. Исследованиями кластеров свинца, структура которого также относится к кубической плотноупакованной, установлено, что в кластеры свинец группируется в виде семиатомных пентагональных бипирамид с пятью атомами в плоскости и двумя над и под ней [4]. Пентагональные бипирамиды легко принимают еще шесть атомов, образуя икосаэдры почти сферической фигуры, в которой реализуется наиболее устойчивый вид плотной упаковки кластера (рис. 2).

Движущей силой образования кластера и последующего его роста является стремление системы к состоянию с минимальной свободной энергией. В большинстве случаев равновесное состояние в многокомпонентной системе достигается далеко не всегда, и чаще всего мы имеем дело с метастабильными системами, обладающими значительной устойчивостью. Химическое и упругое взаимодействие с участием атомов вмещающего минерала и атомов изоморфной примеси приводит к образованию различного рода комплексов, обладающих достаточной устойчивостью, в результате взаимодействия с атомами минерала-матрицы. Процессами, приводящими к перераспределению кластеров, их укрупнению и концентрированию, можно управлять путем правильного выбора температурных режимов, введением катализаторов [3], ускоряющих процессы, протекающие в условиях природной россыпи благородных металлов.

Наличие кластеров различных размеров зависит от их электронной конфигурации, так как распределение электронных связей способствует их устойчивости. В кластерах меди и серебра, а золото является их аналогом, обнаружены делокализованные электроны, которые распределяются по всему кластеру так, что отрицательный заряд примерно равномерно распределен по всем точкам кластера [4]. Атомы элементов аналогов первой группы таблицы Менделеева имеют один электрон на внешней *s*-орбитали, который при образовании кластера распределяется между всеми его атомами. И по мере роста кластера атомные орбитали объединяются, постепенно переходя в молекулярные орбитали, а затем в энергетические состояния твердого тела. У этих металлов пики содержания кластеров соответствуют размерам, оцененным по квантовой модели для сферически-симметричного тела с поделенными электронами.

Расчеты энергии связи, приходящиеся на атом в кластерах золота, проведенные в работе [5], показывают, что для золота наиболее устойчивы кластеры островного типа за исключением кластеров в виде трехатомных цепочек, при этом абсолютная величина энергии связи кластеров благородных металлов ниже, чем *d*-металлов тех же рядов.

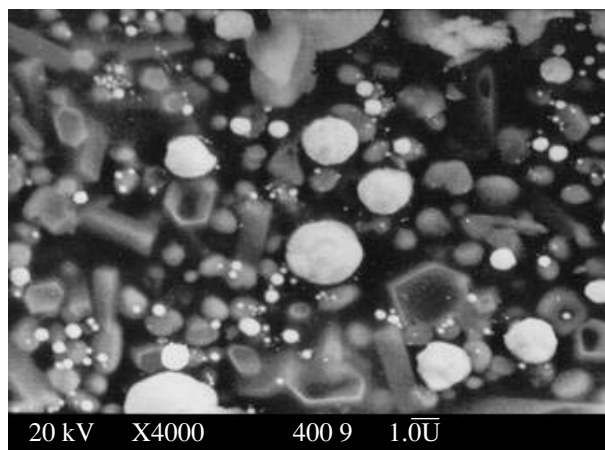


Рис. 1. Сфероидальные частицы золота.

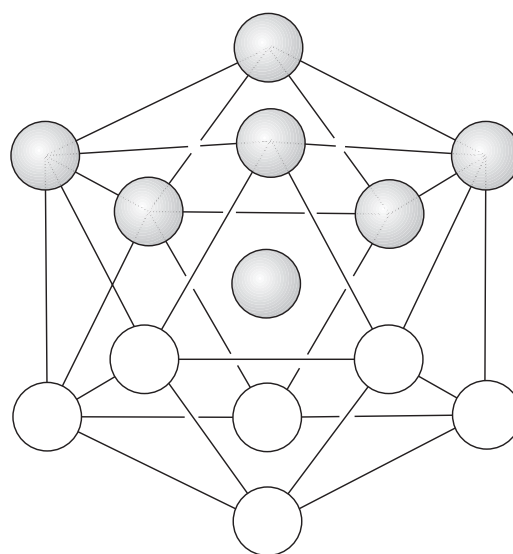


Рис. 2. Кластер в форме 13-атомного икосаэдра как основа для кубической плотноупакованной кубической структуры.

Доминирующую роль в кластерах играет поверхность, так как они главным образом состоят из поверхностных атомов. А у поверхностных атомов имеются свободные валентные связи, что обеспечивает их высокую реакционную способность и миграцию, что является необходимым условием в технологических процессах, связанных с выращиванием кристаллов, концентрированием и обогащением благородных металлов.

Миграция – процесс, в результате которого кластеры перемещаются как целое в других минералах и локализуются в результате либо слияния, либо осаждения на подложке, которая может быть идентичного состава, либо сходного по

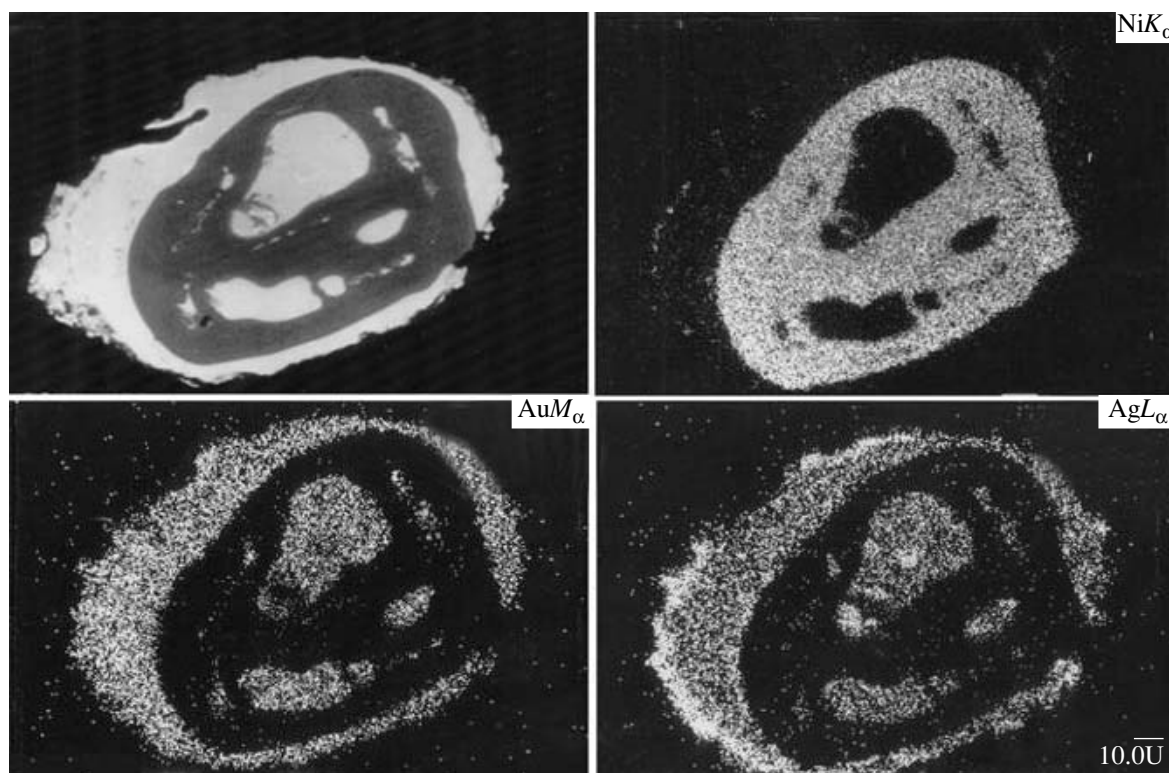


Рис. 3. Слоистое накопление благородных металлов и  $Ni_3As$ .

структуре, так, например, накопление золота на меди в различных условиях [2] или мышьяковистом никеле (рис. 3). Возможным механизмом миграции может быть механизм “текучести” кластеров, наблюдаемый на изомерах; так как на микроскопическом уровне их форма не фиксирована, то их следует рассматривать, скорее, как капли жидкости, а не твердые частицы. Такой механизм обеспечивает более свободное перемещение кластеров по границам зерен, микротрещинам, межблочным пространствам и прочим естественным стокам в кристаллах. Кроме того, причиной более свободного перемещения кластеров золота в матрице другого минерала могут быть изменения структуры их границ, имеющих высокую плотность дислокаций и частичных дисклинаций, локализованных в зернограничных стыках [6]. Сейчас имеется достаточно экспериментальных данных, подтверждающих высокую дефектность межкристаллитных границ в наноструктурах, высокие упругие искажения и изменения параметров решетки в приграничных зонах. Сильная дилатация кристаллической решетки минерала-матрицы вокруг наночастицы создает эффект “уширения” границ зерен, с чем связано увеличение коэффициентов зернограничной диффузии наночастиц. Это является одним из факторов активизации низкотемпературного и высокоско-

ростного концентрирования благородных металлов в различных процессах его извлечения из золотосодержащих концентратов [3]. Свойства золота в кластерах и в твердом теле различаются; так, кластеры золота достигают точку плавления макроскопического куска золота, только если содержат 1000 или более атомов. Это также может быть причиной их более свободного перемещения, нежели связанного атома.

Вследствие большой реакционной способности кластеров укрупнение их идет за счет их слияния или за счет накопления на других материалах (рис. 3). На рис. 3 наблюдается послойная адсорбция благородного металла с никельсодержащей фазой ( $Ni_3As$ ). Решающую роль в процессах концентрирования играет активный центр, имеющий форму сфероида. Сфероидальная форма золота сохраняется до размеров частиц порядка 50–150 мкм. В этих пределах начинается изменение форм сфероида на эллипсоид, с искажением контуров за счет локальных наростов.

Учет особенностей форм нахождения благородных металлов и физической сущности их поведения при различных воздействиях дает основу для понимания процессов, происходящих в условиях природной россыпи, и разработки новых технологий извлечения.

Работа выполнена в рамках программ “Золото России” и “Платина России”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шило Н.А.* Основы учения о россыпях. М.: Наука, 1981. 383 с.
2. *Моисеенко В.Г., Палажченко В.И., Макеева Т.Б.* // ДАН. 2002. Т. 386. № 3. С. 376–378.
3. *Моисеенко В.Г., Палажченко В.И., Веселова И.Т., Макеева Т.Б.* // ДАН. 2002. Т. 384. № 5. С. 665–669.
4. *Дункан А., Роуврей Д.Х.* В сб.: В мире науки. М: Мир, 1990. С. 46–52.
5. *Леванов Н.А., Лысенко О.В., Кацнельсон А.А. и др.* // Поверхность. 1999. № 2. С. 58–62.
6. *Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П.* // Изв. вузов. Физика. 1998. № 7. С. 3–12.