

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СРОСТКОВ МИНЕРАЛОВ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА

Предложен механизм сращивания минералов самородного золота, основанный на взаимодействии их поверхностных двойных электрических слоёв, заряженных положительно (Ag^+ , Au^+ , Au^{3+}) и отрицательно (O^{2-}) с рекомбинацией ионных связей в металлические, и выделении O_2 . Процесс термодинамически разрешён при 273–1234 К для золота (600–999‰) и имеет ограничения – кинетические, геометрические и температурные для низкопробного золота.

Ключевые слова: термодинамика; кинетика; механизм; золото; серебро; сростки.

Самородное золото – это природный твёрдый раствор золота и серебра, состав которого зависит от типа и глубины формирования месторождений, а также от геохимической специфики регионов. Самородное золото представляет собой механическую смесь металлических форм золота и серебра в нулевой степени окисления Au^0 и Ag^0 в широком интервале концентраций с характерным средним значением этого отношения $\text{Au}/(\text{Au}+\text{Ag})$, обозначающего его пробу, ‰. Кристаллы золота в основном мелкие (0,001–1 мм), разнообразной формы. Не менее 80% кристаллов сдвойникованы и часто полисинтетические [1. С. 122]. Анализ термодинамических констант благородных металлов показал преимущественную энергетическую выгодность самородного минерального состояния в природных геохимических системах по сравнению со всеми прочими [2. С. 167]. В твёрдом растворе золото с серебром смешиваются в широком интервале концентраций и при значении пробы золота менее 300‰ серебро выделяется в самостоятельную фазу. Поэтому представляется актуальным исследовать закономерности процесса природной самоорганизации и укрупнения выделений минералов самородного золота.

Целью данной работы является изучение механизма образования сростков минералов самородного золота, происходящего на поверхности раздела фаз, термодинамическим методом.

В работе исследовались выделения минералов самородного золота месторождений Приамурья. Проба золота устанавливалась в соответствии с общими требованиями к методам анализа благородных металлов [3. С. 1]. Были использованы методы атомно-абсорбционного анализа при определении массовой доли золота [4. С. 1] и серебра [5. С. 1].

При стандартных термодинамических условиях (температура 298,15 К, давление 10^5 Па) золото является химически инертным и замыкает электрохимический ряд напряжений металлов [6. С. 519]. Впервые на пассивность золота в электрохимических реакциях указал Фарадей и связал это явление с появлением на поверхности связанного кислорода. Исследования XX в. подтвердили данное предположение и показали, что образующиеся соединения, в основном мостиковые кислородные, выполнены фрагментами ионов типа $[\text{O}_2]^{2-}$, которые легко образуются в стандартных условиях. Такие фрагментарные соединения могут быть гидроксидными, органической и неорганической природы и даже адсорбированными индивидуальными химическими веществами [6. С. 602]. В условиях гиперге-

неза поверхность самородного золота контактирует с кислородом и окисляется воздухом в присутствии молекул воды с образованием оксидных слоёв, состоящих из Ag_2O , Au_2O , Au_2O_3 . Количество оксидов пропорционально активности кислорода и окислительно-восстановительному потенциалу вмещающей среды (Е) [7. С. 247].

Наиболее неустойчивый метастабильный фиолетовый оксид Au_2O ($\Delta G^0 = 13,11$ кДж/моль) образуется из AuOH при дегидратации и далее диспропорционирует с образованием металлического золота Au^0 и Au_2O_3 . Бурый оксид Au_2O_3 ($\Delta G^0 = 78,7$ кДж/моль [8. С. 298]) образуется как при диспропорционировании Au^+ , так и при более глубокой дегидратации, возникающей на поверхности $\text{Au}(\text{OH})_3$. Устойчивые малорастворимые оксиды Au_2O_3 предохраняют минералы самородного золота от дальнейшего окисления, пассивируют их поверхность, делая её инертной для реакций, протекающих в земной коре, в результате чего природное золото не реагирует с большинством химических веществ, находящихся в зоне химической эрозии земной коры [9. С. 17].

Наибольшей устойчивостью из оксидов обладают закристаллизовавшиеся $\text{Au}_2\text{O}_{3(\text{кр.})}$, имеющие стандартный потенциал образования Гиббса ($\Delta G^0 \text{ Au}_2\text{O}_{3(\text{кр.})} = 163,4$ кДж/моль) [10. С. 339]. Наличие слоя оксидов на самородном золоте подтверждается электрохимическими и химическими методами исследования веществ по проявляемым ими свойствам [7. С. 248].

Бурый оксид Ag_2O также может образоваться на металлическом серебре как через стадию дегидратации, так и при непосредственном окислении на воздухе в негидратированной среде. Его термодинамические характеристики свидетельствуют о принципиальной возможности протекания данного процесса окисления в стандартных условиях ($\Delta G^0 = -11,26$ кДж/моль, $\Delta S = 121$ Дж/моль·К [8. С. 297]). Поверхностные слои оксидов Ag_2O предохраняют внутренние слои металлического серебра Ag^0 от дальнейшего окисления. Вследствие большей химической активности серебра, толщина защитного слоя, образующегося при стандартных условиях окисла, превышает 10 нм и может быть дополнительно исследована не только химическими и электрохимическими, но также оптическими и рентгеновскими электронографическими методами анализа.

Современный энергодисперсионный анализ поверхности выявил энергетические взаимодействия слоёв внешних атомов золота с молекулярным и ато-

марным кислородом. Были выявлены группы атомов со следующими преобладающими энергиями связей: 5–34 кДж/моль, отвечающие физической и химической формам адсорбции, и 60–127 кДж/моль, отвечающие, по проявленным энергетическим характеристикам, группам атомов с кратными атомарными связями Au–O и характеризующими образование различных вариантов химических связей [11. С. 81]. Поэтому поверхностные слои оксидов на самородном золоте неоднородны, имеют фрагментарную структуру и состоят из кристаллических $\text{Au}_2\text{O}_3(\text{кр.})$ и аморфных Au_2O_3 оксидов и фрагментов участков связей золота с химически адсорбированным кислородом.

Структура поверхностного слоя минералов самородного золота характеризуется наличием энергонасыщенных соединений золота и серебра. Система Au/Au₂O₃ ведёт себя как истинная электродная система металл / оксид металла и имеет потенциал $E = +1,36$ В [9. С. 43]. Значение электрического потенциала этого слоя находится в середине интервала вариаций стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пар золота и серебра $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,7994$ В; $E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,50$ В; $E^0(\text{Au}^+/\text{Au}) = +1,68$ В [12. С. 279]. Поскольку электрическая система обладает свойствами аддитивности, то близость значений потенциала $E = +1,36$ В к стандартному $E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,50$ В указывает, что именно потенциал этой пары является основным потенциалопределяющим отношением данной системы, а Au_2O_3 – основным химическим компонентом оксидного слоя.

Электрическая структура поверхностного слоя состоит из двух слоёв: атомы кислорода несут отрицательный заряд $[\text{O}_2]^{2-}$ и образуют внешний отрицательно заряженный слой, а связанные с ними ионы серебра и золота обладают положительным зарядом Ag^+ , Au^+ , Au^{3+} и образуют внутренний положительно заряженный слой. Вместе эти слои образуют двойной электрический слой (ДЭС). Наличие ДЭС на поверхности минерала самородного золота указывает на электрохимический механизм взаимодействия минералов, характеризующийся нуклеофильными свойствами. Это находится в соответствии с общепринятыми нормами, по которым процессы минералообразования из растворов относятся к нуклеофильным, а противоположные им процессы растворения минералов – к электрофильным [9. С. 180]. Невозможно объяснить процесс сращивания минералов взаимодействием двух и более инертных, незаряженных индивидуальных частиц, приводящих к образованию природных сдвойникованных и полисинтетических минералов самородного золота. Поэтому именно силы электрической природы лежат в основе предлагаемого нуклеофильного механизма сращивания минералов самородного золота.

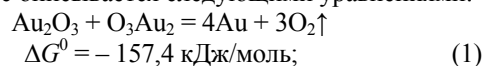
Механизм взаимодействия минералов самородного золота начинается со сближения двух минералов до границы действия межатомных сил притяжения, взаимопроникновения поверхностных ДЭС минералов и образования энергопересыщенных групп атомов, характеризующих активированный переходный ком-

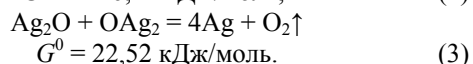
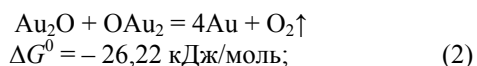
плекс. По первому закону термодинамики возникшая физико-химическая система неустойчива и обладает двойной избыточной энергией смешанных поверхностных слоёв, вследствие чего и будет стремиться перейти в более устойчивое энергетическое состояние, обладающее минимумом потенциальной энергии. Для этого в ней должна произойти энергетическая перестройка и энергоёмкие поляризованные ковалентные связи золота с кислородом должны быть заменены металлической связью между атомами золота.

Ключевым моментом для запуска механизма является взаимодействие положительно заряженного приповерхностного слоя ионов золота одного минерала с отрицательно заряженным ионным кислородным поверхностным слоем другого минерала. При сближении поверхностных слоёв до критического происходит экзотермическая реакция образования новых металлических связей Au–Au, а освободившийся кислород выделяется в газовую фазу. Минералы притягиваются на расстояние диаметра атома кислорода ($1,32 \cdot 10^{-10}$ м), и соседние ионы золота и кислорода сближаются до проявления сил межатомного взаимодействия, запуская очередные стадии «сшивания» атомов золота по нуклеофильному механизму, вызывающему продолжение реакции сращивания. Реакция прекращается стерическими факторами, ограничивающими критические сближения атомов до проявления действия сил межатомного притяжения и образования новых металлических Au–Au связей. Термодинамические критерии протекания процесса срастания минералов, вытекающие из первого закона термодинамики по принципу Томсена–Бертло, требуют для новообразованной частицы минимальных значений энтальпии, энтропии, энергии Гиббса за счёт уменьшения площади поверхности новообразованной частицы и её потенциальной энергии поверхностного слоя.

Атомы, находящиеся внутри объёма минерала, состоящего из химически чистого золота, имеют значения энтальпии ($\Delta H = 0$ кДж·моль⁻¹) и энтропии ($\Delta S = 8\text{--}29$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹), а для атомов, находящихся на поверхности кристалла, соответствующие значения составляют ($\Delta H = 13\text{--}394$ кДж·моль⁻¹) и ($\Delta S = 29\text{--}47$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹) [13. С. 50]. Для атомов серебра, находящихся в аналогичных условиях внутри и на поверхности минерала химически чистого серебра, соответствующие изменения термодинамических потенциалов ΔH , ΔS будут однотипными. При условии, что самородное золото состоит из механической смеси металлических Au^0 и Ag^0 , не взаимодействующих друг с другом, и поверхностных слоёв оксидов Ag_2O , Au_2O , Au_2O_3 , процесс взаимодействия двух минералов можно описать уравнениями (1)–(3). При этом выделяется освобождённый кислород и удаляется из зоны срастания слоёв.

Вследствие отсутствия контакта с атмосферным кислородом вновь образованные металлические связи оказываются во внутренней сфере взаимодействующих минералов и не подвергаются дальнейшему окислению. Процесс описывается следующими уравнениями:





Стандартные термодинамические потенциалы Гиббса (ΔG^0) реакции взаимодействия минералов самородного золота для их поверхностных слоёв, состоящих из ионов золота и кислорода, отрицательны ($\Delta G^0 < 0$), что свидетельствует о термодинамической возможности и самопроизвольном протекании реакций (1)–(2), а для взаимодействий поверхностных слоёв минералов самородного золота, состоящих из ионов серебра и кислорода, положительны ($\Delta G^0 > 0$), что свидетельствует о термодинамически невозможном прямом пути реакции (3) для агрегации минералов и разрешённого обратного процесса окисления поверхностных атомов серебра.

Термодинамические расчёты выполнены для стандартных условий Au_2O_3 ($\Delta G^0 = 78,7 \text{ кДж/моль}$); Au_2O ($\Delta G^0 = 13,11 \text{ кДж/моль}$); Ag_2O ($\Delta G^0 = -11,26 \text{ кДж/моль}$). Скорость химической реакции разрешённого термодинамикой процесса определяется кинетическими характеристиками. В общем виде кинетика минералообразования описывается теорией бинарных столкновений и скорость реакции пропорциональна вероятности столкновений минералов благородных металлов, отнесённых к общему количеству столкновений всех минералов в системе.

Общую зависимость константы скорости химических реакций от энергии и температуры, установленную экспериментально, предложил Аррениус:

$$k = A e^{-E_{\text{акт}}/RT}, \quad (4)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, характеризующий фактор частоты соударений; $E_{\text{акт}}$ – энергия активации процесса; k – константа скорости реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – температура (в градусах Кельвина). Константа скорости реакции резко возрастает с увеличением температуры [8. С. 113]. Поэтому стадией, лимитирующей процесс сращивания, является сближение минералов самородного золота до расстояния действия сил межатомного притяжения и движущей силой процесса срастания минералов является перераспределение энергии между поверхностными и внутренними слоями металлов в минералах самородного золота.

После протекания реакции термодинамическая система приходит в равновесие. Для равновесной термодинамической системы ($\Delta G^0 = 0$) и второй закон термодинамики имеет вид

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (5)$$

где T – абсолютная температура (в градусах К); S – абсолютная энтропия ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$); H – энтальпия, в единицах энергии ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). На равновесие (5) оказывают влияние как основные термодинамические параметры состояния системы (P , T), так и физико-химические условия среды (Eh , pH), в которых находится данная система. Поэтому значения равновесного критерия (5) зависят от функций нескольких переменных и являются относительными и неоднозначными [8. С. 52]. Повышение температуры от значения 473 К делает реакцию (3) термодинамически

возможной для Ag вплоть до температур, предшествующих началу плавления серебра 1234 К [14. С. 734], и реакции (1)–(3) осуществляются для внутренних слоёв в прямом направлении, а на внешних слоях поверхности минералов происходит увеличение энергонасыщенности ДЭС и толщины окисленных слоёв золота вплоть до температуры его плавления 1336 К [14. С. 761]. Полученные таким образом агломераты в интервале 473–1336 К имеют прочные металлические связи как золота, так и серебра внутри спёкшихся минералов, защищённых оксидными слоями Au_2O_3 .

Экспериментально было показано, что в низкотемпературном расплаве щелочей (720–900 К) происходит агрегация наноразмерного золота в мелкое и далее в крупное и свехкрупное вплоть до самородков, при этом массовая доля ионного (поверхностно окисленного золота) достигала 0,03% [15. С. 18]. Количество атомов золота, обладающих избыточной «связанной» энергией $>T\Delta S$, характеризует поверхностные оксидные слои ионов золота и серебра, а количество атомов, обладающих минимальной энергией $<\Delta H$, – внутренние металлические слои атомов золота и серебра при температуре T [16. С. 130]. Прокаливание золотосодержащей руды Покровского месторождения Приамурья при 875 К и доступе кислорода в течение всего 15 минут приводило к образованию оксидных слоёв золота с массовой долей 55–99%, а остальная часть золота приходилась на частицы крупного размера ($>80 \text{ мкм}$), которые окисляются по поверхности не на полную глубину [17. С. 228].

В природных условиях степень влияния кислорода воздуха на процессы, происходящие в земной коре, имеет свою глубину и региональные особенности, проявляющиеся в зоне гипергенеза. Граница зоны окисления в координатах (Eh – pH) проходит через точки со значениями этих параметров: (+0,77; 0); (+0,36; 7); (–0,06; 14). Теоретически граница между полем окислителей и полем восстановителей определяется фазовым анализом при условии равенства концентраций минералов железа $[\text{Fe}]^{3+} = [\text{Fe}]^{2+}$, характеризующих равновесие $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, и находится в поле стабильного термодинамического существования воды, в которой метастабильные ионы и соединения разрушаются [18. С. 131]. Поверхность минералов самородного золота окисляется при контакте с водным раствором, имеющим ($Eh = +0,77 \text{ В}$), а для окисления серебра достаточно потенциала ($Eh = +0,34 \text{ В}$) и присутствия следов влаги. Окисление поверхностных слоёв золота и серебра легче осуществляется через стадию образования гидроксидов и последующего дегидроксилирования. Необходимые стандартные окислительно-восстановительные потенциалы E^0 для осуществления реакций окисления золота до $[\text{H}_2\text{AuO}_3]^-$ и серебра до Ag_2O соответственно равны $E_{\text{Au}}^0 = +0,70 \text{ В}$ и $E_{\text{Ag}}^0 = +0,34 \text{ В}$.

В самородном золоте Приамурья химическим методом также было установлено наличие оксидных слоёв на поверхности минералов. Способ основан на кипячении минералов самородного золота в растворе 3 М HCl , при этом металлическое золото не растворя-

ется, металлическое серебро пассивируется и также не растворяется, а оксиды золота и серебра, формально состоящие из смеси Au_2O_3 , Au_2O , Ag_2O , растворимы. По этому методу было выполнено разделение самородного золота на металлические и оксидные формы и определены их количества.

Массовая доля связанного кислорода на поверхности составляет 0,08–0,12% (или 0,7–1,1% в пересчёте на оксидную форму) от общего количества золота в первичных рудах, находящихся ниже границы зоны окисления, до соответственно доли кислорода на поверхности 0,23–0,29% (или 2,0–2,9% в пересчёте на оксидную форму) в рудах, находящихся в минералах самородного золота выше границы зоны окисления.

В стандартных условиях толщина оксидного слоя достигает 2–3 атомных радиусов золота и составляет порядка 1,2 нм [18. С. 130]. Самородное золото экзогенных образований отличается от золота эндогенных месторождений более крупными размерами за счёт сращивания и укрупнений выделений минералов самородного золота. Так, для Покровского рудного месторождения Приамурья с проявлениями двух типов минерализации – коренного и россыпного золота – установлены средние размеры минералов самородного золота: 6,7 и 115 мкм соответственно, что обусловлено процессами перетолжений и срастаний минералов.

В зоне гипергенеза золотоносных месторождений Приамурья часто наблюдают как различные преобразования, так и формирования новообразованных разновидностей самородного золота, характеризующихся срастанием поверхностей наноразмерных золотин в тонкие, а затем в более крупные зёрна. Они представляют собой гроздевидные агрегаты более мелких частиц, размер которых не превышает 1 мкм, и имеют более высокую пробу золота. Морфология сростков самородного золота различна и определяется физико-химическими условиями образования. Для эндогенных месторождений агрегированные выделения золота имеют обычно линейно-плоскостное строение швов фазового контакта, ориентированных вдоль кристаллографических осей, а в агрегированных выделениях гипергенных месторождений вторичного и «нового» золота швы образуют криволинейно-сфероидальные поверхности [15. С. 14]. Швы сращивания контрастны при электронно-рентгенографических исследованиях вследствие загрязнения поверхности реагирующих фаз химически адсорбированными акцессорными примесями лёгких и тяжёлых химических элементов.

Предложенный механизм сращивания объясняет двойникование, существование полисинтетических минералов и природных новообразованных разновидностей низкопробных и высокопробных выделений минералов самородного золота. Поверхность минералов таких выделений покрыта ДЭС, состоящим из ионов

отрицательно заряженных атомов кислорода $[\text{O}_2]^{2-}$ и химически связанных с ними положительно заряженных ионов золота Au^{3+} , Au^+ и серебра Ag^+ . При сближении минералов ионы кислорода одного минерала притягиваются ионами золота другого минерала, образуя активированный переходный комплекс, при разрушении которого выделяется энергия и образуются новые химические связи $\text{Au}-\text{Au}$ в интервале температур 298–1336 К и $\text{Ag}-\text{Ag}$ в интервале температур 473–1234 К, в результате минералы самородного золота сращиваются и выделяется молекулярный кислород. Сращивание происходит по всей реагирующей криволинейной плоскости поверхности минералов, находящейся в зоне действия межатомных сил. Протекание реакции разрешено термодинамикой, и её скорость сильно зависит от температуры. Взаимодействие прекращается при невозможности сближения между реагирующими частицами до границы действия сил межатомного притяжения.

В стандартных термодинамических условиях поверхностные ионы серебра в выделениях самородного золота не образуют между собой прочных металлических связей и вносят разрыхляющий характер в энергетическое взаимодействие двух срастающихся частиц. Поэтому явление сращивания кристаллов в стандартных термодинамических условиях характерно для низкопробного и высокопробного самородного золота 600–999‰ и маловероятно для высокосеребристого самородного золота при значениях пробы золота <600‰ и не характерно для фаз электрума и кюстелита со значениями пробы золота <300‰.

При уменьшении размеров выделений самородного золота до наноразмерного уровня, их форма становится шарообразной и тогда отношения количества ионов золота и серебра, находящихся в слоях оксидов на поверхности, к атомам золота и серебра, заключённым в объёме, также пропорциональны отношению площадей поверхности и объёмов шаров их минералов [2. С. 169]. Этот критерий является в значительной степени относительным, поскольку на него влияют как основные термодинамические параметры состояния системы, так и физико-химические условия вмещающей геохимической среды.

Предложенный механизм нуклеофильного сращивания минералов самородного золота 600–999‰ термодинамически разрешён в природной среде до температур 473 К и осуществим в широком интервале температур 473–1336 К для кристаллов, имеющих пробу золота 100–999‰. При увеличении температуры константа скорости реакции сращивания резко увеличивается, а сама скорость процесса лимитируется вероятностью соударения двух частиц минералов самородного золота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петровская Н.В. Самородное золото. М.: Наука, 1973. 347 с.
2. Радомский С.М., Радомская В.И. Равновесные параметры процесса окисления благородных металлов // Естественные и технические науки. 2010. № 4. С. 166–170.
3. ГОСТ Р 53372–2009 «Золото. Методы анализа».
4. ГОСТ 27973.3–88 «Золото. Метод атомно-абсорбционного анализа».

5. ГОСТ 28353.3–89 «Серебро. Метод атомно-абсорбционного анализа».
6. Герасимов Я.И. Курс физической химии. М. : Химия, 1973. Т. 2. 624 с.
7. Радомская В.И., Радомский С.М., Кулик Е.Н. Свойства поверхности минералов золота на Пионерном золоторудном месторождении Верхнего Приамурья // Естественные и технические науки. 2011. № 2. С. 245–248.
8. Карпетянц М.Х. Введение в теорию химических процессов. М. : Высш. шк., 1975. 320 с.
9. Паддефет Р. Химия золота. М. : Мир, 1982. 264 с.
10. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М. : Мир, 1968. 368 с.
11. Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. Адсорбция атомарного и молекулярного кислорода на нанокластере золота // Цветные металлы. 2008. № 2. С. 78–83.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии М. : Химия, 1989. 448 с.
13. Радомский С.М., Радомская В.И. Соотношение окисленных и восстановленных форм благородных металлов в Приамурье // Вестник Тюменского государственного университета. 2012. № 12. С. 49–54.
14. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. М. : Мир, 1972. Т. 2. 872 с.
15. Кузнецова И.В. Геология, тонкодисперсное и наноразмерное золото в минералах россыпей Нижнеселенджинского золотоносного узла (Приамурье) : автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Красноярск, 2011. 22 с.
16. Радомский С.М., Радомская В.И. Параметры процесса минералообразования золота на Покровском золоторудном месторождении Приамурья // Естественные и технические науки. 2011. № 1. С. 129–132.
17. Радомская В.И., Радомский С.М. Окисленная форма золота на Покровском золоторудном месторождении Приамурья // Ученые записки Казанского университета. Сер.: Естественные науки. 2011. Т. 153, № 1. С. 225–229.
18. Радомский С.М., Радомская В.И. Соотношения ионных и металлических форм благородных металлов на золотосеребряном месторождении Покровское (Верхнее Приамурье) // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2013. № 1. С. 128–134.

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 12 января 2015 г.

THE MECHANISM OF NATIVE GOLD MINERAL AGGREGATE FORMATION

Tomsk State University Journal, 2015, 392, 209–214. DOI 10.17223/15617793/392/35

Radomskiy Sergey M., Radomskaya Valentina I. Institute of Geology and Nature Management, FEB RAS (Blagoveschensk, Russian Federation). E-mail: rsm@ascnet.ru; radomskaya@ascnet.ru

Keywords: thermodynamic; kinetics; mechanism; gold; silver; aggregate.

The coarsening of the particles in a wide temperature range with the attraction of the theoretical and practical methods of studies was analyzed for the minerals of natural gold and gold-silver alloys. The methods of thermodynamic and chemical analyses determined the parameters of this process: kinetic features and the valid concentrations of gold and silver. The deep difference between the energy states and the manifested properties of chemical behavior for the surface and inner layers of atoms in these particles was shown. The research used a large number of reference materials, parameters of thermodynamic states, data of the studies of other authors and of the present authors, who studied these states in the manifestations of the gold-ore mineralization of the Upper and Middle Amur Region. The presence of a dual electrical layer on the surface of these particles is confirmed; its geometric dimensions are estimated, including the thermodynamic and chemical parameters of the states of the atoms of gold and silver in them. The dual electrical layer consists of the negatively charged ions of oxygen O^{2-} and positively charged ions of the noble metals Ag^+ , Au^+ , Au^{3+} . It is shown that it is the surface atoms that were active elements in the process of coarsening of the gold silver particles; the stages of this process were described. The process is limited by the geometric parameters of the joined particles and, additionally, by kinetic restrictions. A mechanism of nucleophilic aggregation of native gold minerals based on the interaction of the dual charged surface layers was offered. The reactions of aggregation in standard conditions for conducting are thermodynamically possible for gold and forbidden for silver; in the interval (433–1336 K) they are possible for both metals. The reaction rate constant is limited by the probability of a collision of two native gold particles; it grows sharply with an increase in the temperature. Reactions are also influenced by the physical and chemical conditions (Eh, pH) of the natural geochemical environment, they control the morphology of the aggregates. The intergrowth lines are contrasting in roentgen graphic studies as a result of the adsorptive surface contamination by light and heavy chemical elements. This mechanism of native gold mineral aggregation (600–999 ‰) is thermodynamically possible in natural environment at the maximum temperature (433 K), and is possible in a temperature interval (433–1336 K) for crystals with the purity of gold (100–999 ‰).

REFERENCES

1. Petrovskaya N.V. *Samorodnoe zoloto* [Native gold]. Moscow: Nauka Publ., 1973. 347 p.
2. Radomskiy S.M., Radomskaya V.I. Ravnovesnye parametry protsessov oksleniya blagorodnykh metallov [Equilibrium parameters of oxidation of precious metals]. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki*, 2010, no. 4, pp. 166–170.
3. GOST R 53372–2009 "Zoloto. Metody analiza" [State Standard R 53372-2009. Gold. Methods of analysis].
4. GOST 27973.3–88 "Zoloto. Metod atomno-absorbtsionnogo analiza" [State Standard 27973.3-88. Gold. Atomic absorption analysis].
5. GOST 28353.3–89 "Serebro. Metod atomno-absorbtsionnogo analiza" [State Standard 28353.3-89. Silver. Atomic absorption analysis].
6. Gerasimov Ya.I. *Kurs fizicheskoy khimii* [A course of physical chemistry]. Moscow: Khimiya Publ., 1973. Vol. 2, 624 p.
7. Radomskaya V.I., Radomskiy S.M., Kulik E.N. Svoystva poverkhnosti mineralov zolota na Pionernom zolotorudnom mestorozhdenii Verkhnego Priamur'ya [The surface properties of gold minerals in the Pioneer Gold Deposit of the Upper Amur region]. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki*, 2011, no. 2, pp. 245–248.
8. Karapet'yants M.Kh. *Vvedenie v teoriyu khimicheskikh protsessov* [Introduction to the theory of chemical processes]. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 1975. 320 p.
9. Paddefet R. *Khimiya zolota* [Chemistry of gold]. Moscow: Mir Publ., 1982. 264 p.
10. Garrels R., Christ Ch.L. *Rastvory, mineraly, ravnovesiya* [Solutions, minerals and equilibria]. Translated from English. Moscow: Mir Publ., 1968. 368 p.

11. Pichugina D.A., Kuz'menko N.E., Shestakov A.F. Adsorbtsiya atomarnogo i molekulyarnogo kisloroda na nanoklastere zolota [Adsorption of atomic and molecular oxygen on gold nanocluster]. *Tsvetnye metally – Non-ferrous metals*, 2008, no. 2, pp. 78–83.
12. Lur'e Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of analytical chemistry]. Moscow: Khimiya Publ., 1989. 448 p.
13. Radomskiy S.M., Radomskaya V.I. Ratio of oxidized and reduced forms of noble metals in the Amur River basin. *Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta – Tyumen State University Herald*, 2012, no. 12, pp. 49–54. (In Russian).
14. Ripan R., Chetyanu I. *Neorganicheskaya khimiya* [Inorganic Chemistry]. Moscow: Mir Publ., 1972. Vol. 2, 872 p.
15. Kuznetsova I.V. *Geologiya, tonkodispersnoe i nanorazmernoe zoloto v mineralakh rossypey Nizhneselemdzhinskogo zolotonosnogo uzla (Priamur'e): avtoref. dis. kand. geol-mineral. nauk* [Geology, and finely dispersed nanoscale gold in minerals of the Nizhneselemdzhinsky gold-node (the Amur region). Abstract of Geology and Mineralogy Cand. Diss.]. Krasnoyarsk, 2011. 22 p.
16. Radomskiy S.M., Radomskaya V.I. Parametry protsessa mineraloobrazovaniya zolota na Pokrovskom zolotorudnom mestorozhdenii Priamur'ya [Parameters of gold mineralization in the Pokrovsky gold mine, the Amur region]. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki*, 2011, no. 1, pp. 129–132.
17. Radomskaya V.I., Radomskiy S.M. Okislennaya forma zolota na Pokrovskom zolotorudnom mestorozhdenii Priamur'ya [The oxidized form of gold in the Pokrovsky gold mine, the Amur region]. *Uchenye zapiski Kazanskogo universiteta. Ser.: Estestvennye nauki – Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series*, 2011, vol. 153, no. 1, pp. 225–229.
18. Radomskiy S.M., Radomskaya V.I. The ratio of ion and metal forms of noble metals at the gold-silver layer Pokrovskoe (Upper Amur Region). *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' – Mining Informational and Analytical Bulletin*, 2013, no. 1, pp. 128–134. (In Russian).

Received: 12 January 2015