А. М. Амдур¹, С. А. Федоров¹, А. Н. Матушкина², И. А. Власов² ¹ – Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург saf13d@mail.ru ² – ОАО Научно-исследовательский и проектный институт обогащения и механической обработки полезных ископаемых «Уралмеханобр», г. Екатеринбург

Механизм движения дисперсных капель золота в горных породах и оксидных расплавах при нагреве

Запасы богатого легкообогатимого золотосодержащего минерального сырья практически исчерпаны. Значительную часть мировых ресурсов золота составляют так называемые упорные руды, в которых дисперсное золото в виде вкраплений находится в сульфидах и силикатах. Чтобы извлечь дисперсное золото известными способами обогащения, его частицы необходимо укрупнить. Целью работы является анализ процессов, приводящих к укрупнению дисперсного золота.

Объектом исследования стала силикатно-карбонатная золотосодержащая руда (минерализованные брекчии известняков) Воронцовского золоторудного месторождения на Среднем Урале, главными минералами которой являлись (мас. %): кальцит - 45.8, кварц - 18.5, доломит - 12.5, плагиоклаз - 9.2, мусковит - 5.9 и пирит - 3.6. В качестве второстепенных и редких минералов в руде обнаружены оксиды и гидрооксиды железа (гетит, гидрогетит и гематит), суммарное содержание которых составляет 4.5 мас. %. Основным ценным компонентом в руде является золото: его содержание 3.6×10^{-4} мас. %. Руда относится к упорному типу: цианированием извлекается только около 13 % золота. По результатам предварительного фазового анализа основная часть золота находится в сростках с сульфидами: обнаружены как крупные, так и дисперсные частицы размером от долей до 10 мкм. Золото ассоциирует с пиритом, арсенопиритом, кварцем и минералами железа. Меньшая часть золота находится в свободном виде. Считается [Коробейников и др., 2012], что золото в жильных и гидротермально-метасоматических месторождениях, к которым, в частности, относится Воронцовское, образовалось путем экстракции из кислых вулканогенных расплавов в восстановительных условиях и переносилось хлоридными и гидросульфидными комплексами, входящими в состав магматогенных флюидов.

Дисперсные частицы золота можно укрупнить только в процессе нагрева. Для проведения опытов по укрупнению золота руду измельчали до крупности –0.071 мм (90 %), усредняли и прессовали в цилиндры диаметром 30 мм и толщиной ~1.5 мм. В ряде опытов для увеличения концентрации золота его добавляли в шихту в виде высокодисперсного порошка с размером частиц менее 1 мкм, при этом измельчение руды проводили до этих же размеров. В результате синтетические образцы представляли собой тела с общей пористостью не менее 30 % и размерами пор, близкими к размерам порошка; в образцах преобладала открытая пористость. Образцы в тигле помещали в предварительно нагретую до различных температур печь сопротивления. Время опыта, включая нагрев и выдержку, составляло 10 мин. Наличие и размеры частиц золота до и после нагрева контролировались с помощью оптического микроскопа Axio Image и растрового электронного микроскопа Zeiss EVO-MA 15 с приставкой X-max.

Рис. 1. Капли золота на поверхности образца после нагрева до 1100 °С.

Изображение получено на растровом электронном микроскопе в токе рассеянных электронов. 1 – капли золота; 2 – пористая матрица.

Установлено, что частицы золота, когда оно и породообразующие минералы находятся в твердом состоянии, не укрупняются. Капли золота микронного



размера на поверхности образцов обнаружены с помощью растрового электронного микроскопа, когда температура среды (1100 °C) превышала температуру плавления Au (1063 °C), но при этом сохранялся пористый каркас силикатной породы (рис. 1).

Выделение золота на поверхности пористых тел можно объяснить следующим образом. Жидкость, находящаяся в порах, может двигаться под действием термокапиллярного эффекта: поскольку поверхностное натяжение золота σ_{Au} падает с ростом температуры, то в процессе нагрева, в соответствии с уравнением Лапласа $\Delta P = 2\sigma_{Au} \cos\theta/R$, где θ – угол смачивания, а R – радиус кривизны поверхности капли, возникает разность капиллярных давлений ΔP на торцах столбика жидкости в поре. Жидкости, не смачивающие поверхность пор, как золото, будут двигаться в область более высоких температур, т.е. в сторону поверхности, если источник тепла находится вне нагреваемого тела. Термокапиллярное движение возможно только в процессе нагрева капель жидкости. После выравнивания температуры по сечению капли перепад давлений на менисках $\Delta P = 0$, и она остановится.

Чтобы обосновать возможность термокапиллярного движения микронных капель золота в пористых телах, необходимо установить, существует ли разность температур на менисках капель. Экспериментально определить перепад температуры при нагреве частиц такого размера и время их полного прогрева крайне затруднительно. Поэтому нагрев таких частиц, помещенных в среду с заданными свойствами, моделировался с помощью программного пакета Matlab. Чтобы обеспечить несимметричный нагрев частицы золота, ее смещали относительно центра ячейки, моделировавшей среду. В качестве среды анализировались системы со свойствами кальцита, пористого кальцита, кварца, силикатного стекла и платины. Параболическое дифференциальное уравнение теплопроводности (нестационарный случай) с граничными условиями Дирихле решается в среде pdetool. Рассчитывались как температуры на поверхности частиц, так и направления тепловых потоков и температурные поля в среде и частицах золота.

Установлено, что в период нагрева во всех средах присутствует градиент температуры по сечению как твердых, так и жидких микрочастиц золота. Абсолютная величина разности температур на противоположных поверхностях частиц ΔT значительно больше в средах, у которых теплоемкость и теплопроводность ближе к значениям, характерным для золота: например, в кварце максимальная величина $\Delta T = 39.8^{\circ}$, в кальците $\Delta T = 1.9^{\circ}$.

Рассчитанное время полного прогрева частицы золота до внешней температуры увеличивается с ростом теплоемкости и уменьшением температуропроводности



Рис. 2. Флотация капель золота пузырьками газа в оксидном расплаве при нагреве до 1300 °C.

 оксидный расплав, 2 – пузырек газа, 3 – оксидный расплав, 4 – капля золота. Изображение получено на оптическом микроскопе.

среды. В пористом кальците из-за низких значений теплопроводности оно максимально и составляет 2.1 с в интервале температур 0–1000 °С. Нагрев микронной капли золота от 1100 до 1300 °С в этой же среде происходит за 2 с, а максимальный перепад температуры на противоположных поверхностях капли составляет около 1°.

Таким образом, во время нагрева микронных капель золота, находящихся в порах, существует разность температур на противоположных поверхностях капель ΔT. Даже при относительно небольшой величине ΔT (1°) силы поверхностного натяжения больше силы тяжести, и капли золота радиусом менее 10⁻⁵ м будут двигаться к поверхности твердого тела при нагреве внешним источником под влиянием термокапиллярного эффекта. Для более крупных капель сила тяжести больше капиллярных сил. Оценка скорости движения капель золота в капилляре по уравнению, приведенному в работе [Амдур и др., 1991], показывает, что она определяется, в основном, перепадом температур на менисках, а не их размерами. При $\Delta T = 1^{\circ}$ скорость движения капли будет заметной и имеет порядок 10^{-3} м/с. Поскольку $\sigma_{Au} = f(T)$ немонотонно убывает с ростом T, капли золота, расположенные дальше от поверхности, будут двигаться быстрее находящихся в поверхностных слоях и могут их догнать. Однако вероятность соприкосновения капель и последующая коагуляция при низком содержании золота в руде мала из-за значительных расстояний между частицами золота (2.1 мм при гипотетически равномерном распределении частиц радиусом 1 мкм по объему и содержании 3 г/т). Это подтверждается опытами (см. рис. 1): капли золота, выделившиеся на поверхности образцов, имели размеры исходных частиц, т.е. они не укрупнились.

При температурах, превышающих температуру плавления золота и вмещающей породы (1300 °C) и выдержке в течение 10 мин., распределение золота резко меняется. На поверхности образующегося оксидного расплава наблюдались шарообразные выделения металла размером от 1 до 50 мкм, которых не было в пробе исходной руды. В расплаве концентрация золота была минимальной. Поскольку золото практически не вступает в химические реакции с веществами иной природы, взаимодействие его атомов с ионами оксидного расплава будет небольшим, адгезия мала и угол смачивания в значительно больше 90°. Поэтому с точки зрения уменьшения свободной энергии системы, капле золота выгодно меньше контактировать с оксидным расплавом и больше - с газом, что и реализуется при выделении капель золота на поверхности расплава. Механизм этого процесса – флотация капелек золота пузырьками газов, в нашем случае CO_2 и SO_3 (продуктами разложения карбонатов и сульфидов, содержащихся в руде) (рис. 2). Расчет показал, что условие флотации: $2\pi R\sigma_p \cos \theta > 4/3\pi R^3 g(\rho_{Au} - \rho_p)$, где ρ_{Au} и ρ_p – плотности золота и расплава, выполняется для капель золота радиусом R = 1-100 мкм. В процессе флотации идет коагуляция капелек золота, т.к. их размеры на поверхности образцов значительно превышали исходные.

Таким образом, в процессе нагрева внешним источником дисперсные капли золота движутся к поверхности руды по порам под действием термокапиллярного давления. После расплавления вмещающей породы они флотируются пузырьками газов. В процессе флотации идет коагуляция. В результате происходит концентрирование золота на поверхности образующегося оксидного расплава и укрупнение частиц до размеров, позволяющих извлекать золото гравитационными методами.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 16-08-0076.

Литература

Амдур А. М., Ватолин Н. А. Кинетика вытекания металлических капель из пористого тела // Расплавы. 1991. № 5. С. 105–107.

Коробейников А. Ф., Гусев А. И., Красова А. С. Восстановленные интрузивно-гидротермально-метасоматические золоторудные системы // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. № 1.

А. В. Вишневский¹, Е. В. Белогуб² ¹ – Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург st011798@student.spbu.ru ² – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс

Геохимические особенности поведения селена в приповерхностных условиях (на примере Юбилейного месторождения золота в бурых железняках, Южный Урал)

В связи с биологической ролью селена в последние годы значительно возрос интерес к выявлению особенностей его поведения в окружающей среде. Источники его поступления в биосферу могут быть природного (зоны окисления рудных месторождений, вулканические газы, осадочные горные породы, содержащие селениды) и техногенного (хвосты и отвалы рудодобывающих предприятий, отходы промышленного производства и эксплуатации атомных электростанций) происхождения. Поэтому проблема поведения селена в приповерхностной обстановке исключительно важна.

На Урале основные концентрации селена связаны с колчеданными месторождениями, где он находится, в основном, в виде примеси в рудообразующих сульфидах, преимущественно – в халькопирите, в то время как собственные минералы селена редки [Масленников и др., 2014]. Тем не менее, в нижней части зоны окисления ряда колчеданных месторождений Южного Урала описаны гипергенные селениды Pb, Hg, Ag, Fe [Belogub et al., 2008]. Также селениды обнаружены в породах железной шляпы Амурского стратиформного месторождения цинка [Блинов, 2015]. Находки селенидов в нетипичной для них окислительной обстановке верхней части зоны окисления и послужили толчком для постановки работы, *целью* которой является установление закономерностей поведения селена в окисленных рудах Юбилейного медноколчеданного месторождения на Южном Урале. Задачи включали оценку содержаний селена в породах методом РФА (портативный анализатор Innov-X Омега, предел обнаружения Se около 5 г/т), оптико-микроскопический и электронно-микроскопический (сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N, аналитики

Миасс: ИМин УрО РАН, 2016