

АГЛОМЕРИРОВАНИЕ ЗОЛОТА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ

© 2021 г. Г. Г. Капустина^{1,*}, Н. А. Леоненко², Е. И. Крамарь¹

¹ Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, 680035, Россия

² Хабаровский федеральный исследовательский центр, Институт горного дела ДВО РАН, Хабаровск, 680000, Россия

*e-mail: kapustinag_tgu@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2021 г.

После доработки 14.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Широкое применение и совершенствование лазерных технологий (ЛТ) в экономике наиболее развитых стран является глобальной тенденцией мирового развития. Использование ЛТ имеет решающее значение для повышения производительности труда и конкурентоспособности национальной экономики, расширения возможностей ее интеграции в мировую экономическую систему. Рассмотрена возможность применения лазерных технологий для переработки техногенного минерального сырья. Способность лазерного излучения создавать в локально ограниченной зоне поверхности высокие плотности теплового потока, достаточные для нагрева, плавления или испарения практически любого материала, является основой лазерной обработки материалов. Мощным источником направленного потока энергии при лазерной обработке служил технологический иттербиевый волоконный лазер ЛС-06, непрерывного действия, с длиной волны $\lambda = 1060$ нм. Изучено действие непрерывного лазерного излучения на минеральные объекты, содержащие золото, не извлекаемое гравитационными методами. В качестве исследованных объектов отобраны природные минералогическими образцами с алюмосиликатной матрицей из россыпного месторождения. Все минералогические образцы содержали частицы металлов, в том числе золото в виде примесей. В результате лазерной обработки золотосодержащих минералогических образцов установлено образование оплавленных объектов – конгломератов. Методом растровой электронной микроскопии выявлено, что после лазерного энергетического воздействия образцы представляли собой поверхность микронеоднородные силикатные спеки, на поверхности которых формировались агломерированные кристаллические структуры золота, размером от 300 нм до 30 микрон. В работе установлено, что оптимальная мощность излучения данного лазерного источника находится в диапазоне от 90 до 180 Вт.

Ключевые слова: лазерное излучение, ультрадисперсное и коллоидно-ионное золото, лазерная агломерация, электронная и атомно-силовая микроскопия

DOI: 10.1134/S2304487X2102005X

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы при добыче полезных ископаемых все чаще в разработке используются месторождения вкрапленных и тонко вкрапленных руд, в которых доминирует количество мелких частиц. При извлечении этих частиц технологические потери значительно увеличиваются благодаря наличию мелких и ультрамелких выделений благородных металлов и тонких взаимных прорастаний парагенными минералами. Рассмотрев результаты исследований переработки золотосодержащих россыпей было установлено, что потери золота наблюдаются в классах крупностью менее 0.5 мм, и особенно это заметно в классах менее 0.25 мм. При промывке песков потеря золота такой крупности вызывает образование техногенных россыпей. В качестве примера подобных золотосеребряных месторождений можно назвать Карамкенское и Дукатское в Магаданской обла-

сти, Многовершинное, Белая Гора, Дурминское и Хаканджинское в Хабаровском крае, Майское и Кумирное в Приморье, Покровское в Амурской области и многие другие. В связи с этим и возникает актуальность проблемы создания новой техники и технологии для уменьшения потерь при извлечении ультрадисперсного золота.

Несомненный интерес вызывают исследования, связанные с воздействием мощных энергетических потоков на природные дисперсные минеральные среды, так как такие исследования связаны в первую очередь с разработкой новых технологических решений переработки минерального сырья [1].

В работе представлены результаты экспериментальных исследований, проведенных с помощью оптоволоконного иттербиевого источника лазерного излучения ЛС-06, с длиной волны 1060 нм, непрерывного действия на природные

образцы, содержащие субмикронное и ультрадисперсное золото.

В непрозрачных средах взаимодействие света в виде отражения, рассеивания и поглощения происходит в очень тонком поверхностном слое. Известно, что под действием лазерного излучения твердые тела могут нагреваться до высокой температуры 10^{10} К, расплавляться и испаряться. Фазовое состояние твердого тела в начальный момент теплового воздействия не успевает измениться.

При взаимодействии световой волны с электронами вещества полученное тепло за счет теплопроводности распространяется во внутрь вещества. Если электроны в твердом теле частично связаны, то часть энергии электромагнитной волны отражается, а часть передается твердому телу, вызывая его нагревание [2].

Известно, что по-разному протекает взаимодействие света с металлами, полупроводниками и диэлектриками. Это можно объяснить разным строением этих веществ. Металлы состоят из кристаллической решетки, в узлах которой расположены положительные ионы. Все излучение, падающее на металлы может отражаться или поглощаться в очень тонком поверхностном скин-слое (толщиной $10^{-5} \dots 10^{-6}$ см). Поглощенная энергия у металлов распространяется только за счет электронной теплопроводности.

Диэлектрики и полупроводники характеризуются фоновой теплопроводностью. В полупроводниках концентрация свободных электронов мала. Свойства полупроводников в зависимости от энергии поглощенных фотонов могут быть подобны либо со свойствами металлов, либо со свойствами диэлектриков. Если энергия поглощенных фотонов больше ширины запрещенной зоны, то наблюдается внутренний фотоэффект: электроны из валентной зоны переходят в зону проводимости. Чем выше интенсивность излучения, тем больше становится число свободных электронов, которые переносят энергию внутрь вещества и нагревают его.

Если энергия поглощенного фотона меньше ширины запрещенной зоны, то электроны остаются в валентной зоне и оптические свойства полупроводников схожи со свойствами диэлектриков.

В диэлектриках поглощение света можно объяснить колебательным движением кристаллической решетки, молекул и атомов. В начале лазерного облучения у диэлектриков с большой энергетической щелью за счет обратного тормозного рассеяния поглощение излучения отсутствует. В это время происходит генерация свободных электронов вследствие многофотонного механизма, а, следовательно, развивается процесс лавинной ионизации. Появление большого количества электронов в зоне проводимости приводит к ме-

таллизации поверхностного слоя диэлектрика, а значит, коэффициенты поглощения и отражения увеличиваются. При прекращении лазерного воздействия происходят оже-рекомбинация и рекомбинация (захват) электронов в связанное состояние, что приводит к постепенному возвращению диэлектрических свойств [3, 4].

В исследованиях импульсного лазерного воздействия на конденсированные среды важное место в последнее время заняла проблема возникновения упорядоченных поверхностных структур. Несфокусированный пучок импульсного лазера падает на поверхность поглощающего твердого тела; с поверхностью взаимодействует почти плоская световая волна и на освещенной поверхности возникает периодическая модуляция рельефа. Она образуется в процессе взаимодействия (длительность которого изменяется от 10^{-3} до 10^1 с) и обычно сохраняется после его прекращения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для определения режимов и параметров лазерного воздействия, определения скоростей перемещения продуктов в зону обработки были созданы площадка и многоячейковая подложка из электротехнического графита. При выборе лазерной установки для изучения процессов лазерной агломерации минеральных и техногенных продуктов, содержащих в своем составе ультрадисперсное и коллоидно-ионное золото, принималось во внимание достижение экономической эффективности при ее применении в реальных условиях. Этим условиям оптимально соответствовала лазерная установка на основе иттербиевого волоконного лазера ЛС-06.

Установка обладает следующими основными характеристиками: длина волны излучения 1070 нм; ширина линии излучения практически не зависит от мощности и варьируется в пределах 4 нм; поляризация излучения случайная; режим работы непрерывный; накачка светодиодная, либо непрерывная, либо импульсная с частотой модуляции до 5 кГц; ресурс работы светодиодов не менее 50 000 часов; мощность лазерного излучения изменяется программно через интерфейсы внешнего управления или с помощью дистанционного пульта в пределах 600 Вт; нестабильность выходной мощности не превышает 2% на ее максимальной величине; расходимость пучка на максимальной мощности излучения не превышает 2 мрад; длина выходного волоконного кабеля может изменяться в пределах от 8 до 20 м.

Для исследования подготовлены минералогические образцы алюмосиликатной матрицы с высоким содержанием глины, в состав которых входило золото различного класса крупности с ме-

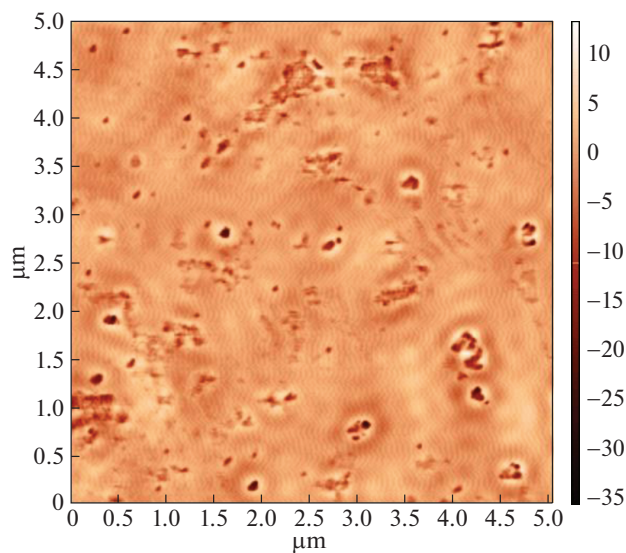


Рис. 1. Кластерная структура поверхности спека модельного золотосодержащего образца с коллоидно-ионным золотом.

сторождения “Кремень” ОАО старателей “Дальневосточные ресурсы” и с глубокозалегающей россыпи месторождения руч. Гайфон.

На поверхности исходного образца золота не наблюдалось. В результате эксперимента при мощности излучения равном 90 Вт получены “спеки” в виде цепочечных структур. Оптические исследования таких спеков выявили концентрирование золотин на отдельных участках. При увеличении мощности лазерного излучения от 120 до 270 Вт образуются алюмосиликатные агломераты, внутри которых наблюдаются капельки золота. Размеры оплавленного золота больше, чем в исходных образцах до лазерной обработки. Во всех проведенных экспериментах наблюдается образование самоорганизующихся структур золота на поверхности силикатной матрицы.

Исследования топографических свойств поверхности образцов после лазерной агломерации проведены методами атомно-силовой микро-

пии с помощью атомно-силового микроскопа Интегра Прима (метод латеральных сил), с применением полуконтактных методов сканирования кантилевера типа NSG11 с минимальным разрешением 20–30 нм при резонансной частоте колебаний 226 кГц. Контактным методом АСМ изучены рельефы поверхностей, измерены отдельные структуры и положения гетерограниц, была измерена среднеарифметическая шероховатость золотин по всей поверхности сканирования, что позволило установить их кластерное строение. Топографические изображения указывают на различие кластеров по размерам и по форме, которая может быть как почти правильной сферической, так и эллипсоидальной (см. рисунок 1). Установлено, что характерные размеры кластеров колеблются от 10 до 400 нм.

Электронная микроскопия проведенная с помощью растрового электронного микроскопа “LEO EVO 40HV” (Карл Цейс, Германия) с использованием энергодисперсионного анализатора, позволила выявить фазовую неоднородность образцов. Наномасштабность данных о качественном и количественном распределении химических элементов в исследуемых минералогических объектах измерений обеспечивалась локализацией зондирующего электронного пучка в область диаметром ~20–30 нм с глубиной проникновения электронного пучка 1 мкм. Чувствительность составляла 0.1%.

Исследованиями фазовой микронеоднородности методом растровой электронной микроскопии установлено, что в исходных объектах ионное и коллоидное золото имеет аморфные формы, размером менее 1 микрона, а после лазерной обработки пробы представляли собой поверхностно микронеоднородные силикатные спеки, на поверхности которых выявлено формирование агломерированных кристаллических структур золота, размером от 300 нм до 30 микрон и более (см. рисунок 2) [5–7].

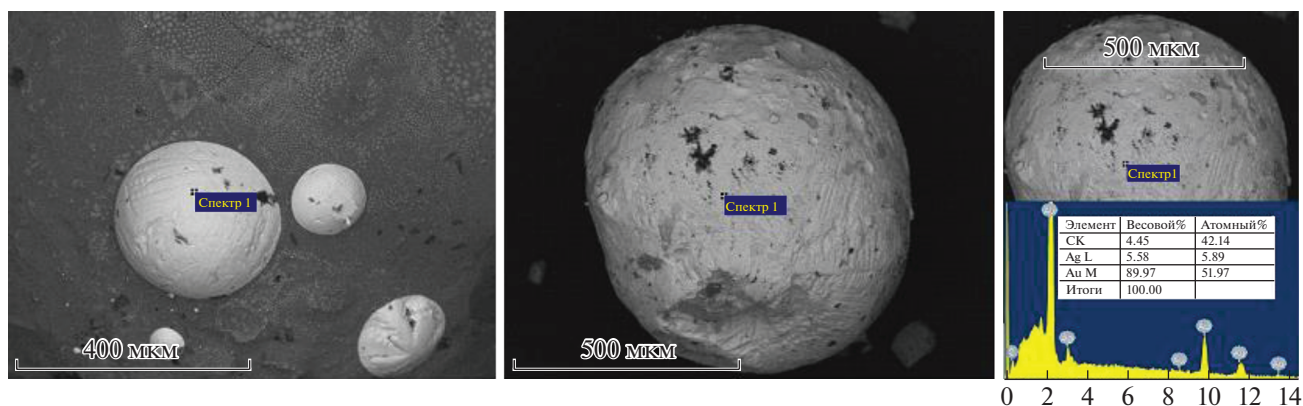


Рис. 2. Сферическое золото на оплавленной поверхности алюмосиликата после лазерного воздействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы: при лазерном плавлении техногенных образцов наблюдаются поверхностно неоднородные минеральные структуры, на поверхности которых наблюдаются скопления атомов золота.

Условия самоорганизации золота можно объяснить тем, что минеральные образцы являются открытой, неравновесной и нелинейной системой. Наблюдаемые изменения формы, структуры и состава минеральных золотосодержащих ассоциаций после лазерной обработки свидетельствуют в пользу практической значимости способа. На этой основе предложен способ укрупнения частиц благородных металлов, не извлекаемых традиционными методами. Данные исследования подтверждают возможность интегрирования источников лазерного излучения в процессы переработки минерального сырья [8, 9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перспективные геотехнологии / Отв. редактор Н.П. Юшкин. СПб.: Наука, 2010. 376 с.
2. Лазерная техника и технология. Кн. 1. Физические основы технологических лазеров: уч. пособ. для вузов / Голубев В.С., Лебедев Ф.В. Под ред. Григорьянца А.Г. М.: Высш. шк., 1987. 191 с.
3. Булгаков Л.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. и др. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск: институт теплофизики СО РАН, 2009. 462 с.
4. Ванина Е.А., Гальцов А.А., Леоненко Н.А., Капустина Г.Г. Исследование процессов лазерной агломерации ультрадисперсного и коллоидно-ионного золота // Перспективные материалы. Спецвыпуск (13). 2011. Материалы XI Российско-Китайского симпозиума "Новые материалы и технологии". Т. 1. 10–14 октября 2011 г. Санкт Петербург: Интерконтакт Наука, Москва, Россия. С. 144–148.
5. Капустина Г.Г. Физические методы исследования воздействия лазерного излучения на ультрадисперсные минеральные среды // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2012. № 4. С. 385–389.
6. Современные проблемы регионального развития [Электронный ресурс]: тезисы VII Всерос. науч. конф. Биробиджан, 9–11 октября 2018 г. / Под ред. Е.Я. Фрисмана. Биробиджан: ИКАРП ДВО РАН ФГБОУ ВО "ПГУ им. Шолом-Алейхема", 2018. 459 с.
7. Vanina E.A., Veselova E.M., Leonenko N.A. Simulation of nonlinear effects at laser modification of the surface minerals with gold // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. 2016. Т. 10176. P. 101761V. <https://doi.org/10.1117/12.2268309>
8. Леоненко Н.А., Кузьменко А.П., Силютин И.В., Рассказов И.Ю., Секисов Г.В., Гурман М.А., Капустина Г.Г., Швеиц Н.Л. Способ извлечения дисперсного золота из золотосодержащего высокоглинистого минерального сырья. Патент № 2413779 Российская Федерация, 2011.
9. Кузьменко А.П., Храпов И.В., Кузьменко Н.А., Леоненко Н.А. Способ выделения ультрадисперсных и коллоидно-ионных благородных включений из минерального сырья и техногенных продуктов и установка для его осуществления. Патент № 2541248 Российская Федерация, 2015.

Vestnik Nacional'nogo Issledovatel'skogo Yadernogo Universiteta "MIFI", 2021, vol. 10, no. 2, pp. 124–128

Agglomeration of Gold in Alumosilicate Matrices

G. G. Kapustina^{a, #}, N. A. Leonenko^b, and E. I. Kramar^a

^a Pacific State University, Khabarovsk, 680035 Russia

^b Khabarovsk Federal Research Center, Institute of Mining, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, 680000 Russia

[#]e-mail: kapustinag_tgu@mail.ru

Received April 12, 2021; revised April 14, 2021; accepted April 27, 2021

Abstract—The widespread use and improvement of laser technologies in the economies of the most developed countries is a global trend in world development. The use of laser technologies is crucial for increasing labor productivity and competitiveness of the national economy, expanding the possibilities of its integration into the world economic system. The possibility of using laser technologies for the processing of technogenic mineral raw materials is considered. The ability of laser radiation to create high heat flux densities in a locally limited area of the surface, sufficient to heat, melt, or evaporate almost any material, is the basis for laser processing of materials. An LS-06 technological cw ytterbium fiber laser with a wavelength of 1060 nm serves as a powerful source of a directed energy flux during laser processing. The effect of continuous laser radiation on mineral objects containing gold, which cannot be extracted by gravitational methods, has been studied. As

the studied objects, natural mineralogical samples with an aluminosilicate matrix from a placer deposit were selected. All mineralogical samples contained metal particles, including gold in the form of impurities. As a result of laser processing of gold-bearing mineralogical samples, the formation of fused objects - conglomerates was established. Scanning electron microscopy revealed that after laser energy exposure, the samples were superficially micro-inhomogeneous silicate cakes, on the surface of which agglomerated crystal structures of gold were formed, ranging in size from 300 nm to 30 μm . It has been established in the work that the optimal radiation power of this laser source is in the range from 90 to 180 W.

Keywords: laser radiation, ultrafine and colloidal-ionic gold, laser agglomeration, electron and atomic force microscopy

DOI: 10.1134/S2304487X2102005X

REFERENCES

1. *Perspektivnye geotehnologii* [Promising geotechnologies] / otv. redaktor N.P. Jushkin, Sankt Peterburg, Nauka, 2010, 376 p.
2. *Lazernaja tehnika i tehnologija. Kn. 1. Fizicheskie osnovy tehnologicheskikh lazerov: uch. posob. dljavuzov* [Laser technology and technology. Book 1. Physical foundations of technological lasers] / Golubev V.S., Lebedev F.V. pod red. Grigor'janca A.G. Moscow, Vyssh. shk., 1987. 191 p.
3. Bulgakov L.V., Bulgakova N.M., Burakov I.M. i dr., *Sintez nanorazmernyh materialov pri vozdeystvii moshhnyh potokov jenergii na veshhestvo* [Synthesis of nanosized materials under the influence of powerful energy flows on matter], Novosibirsk, Institut teplofiziki SO RAN, 2009, 462 p.
4. Vanina E.A., Gal'cov A.A., Leonenko N.A., Kapustina G.G., *Issledovanie processov lazernoj aglomeracii ul'tradispersnogo i kolloidno-ionnogo zolota* [Investigation of the processes of laser agglomeration of ultrafine and colloidal-ionic gold], *Perspektivnye materialy. Specvypusk (13), 2011, Materialy XI Rossijsko-Kitajskogo Simpoziuma "Novymaterialy i tehnologii"*, T. 1, 10–14 oktjabrja 2011, Sankt Peterburg, Interkontakt Nauka, Moskva, Rossija, pp. 144–148.
5. Kapustina G.G., *Fizicheskie metody issledovaniya vozdeystvija lazernogo izlucheniya na ul'tradispersnye mineral'nye sredy* [Physical methods for studying the effect of laser radiation on ultradispersed mineral media], *Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten' (nauchno-tehnicheskij zhurnal)*, 2012, no. 4, pp. 385–389.
6. *Sovremennye problemy regional'nogo razvitiya* [Modern problems of regional development], [Elektronnyj resurs]: *tezisy VII Vseros. nauch. konf. Birobidzhan, 9–11 oktjabrja 2018 g.* / pod red. E.Ja. Frisman, Birobidzhan: IKARP DVO RAN – FGBOU VO "PGU im. Sholom-Alejhema", 2018, 459 p.
7. Vanina E.A., Veselova E.M., Leonenko N.A., Simulation of nonlinear effects at laser modification of the surface minerals with gold, *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering*, 2016, V. 10176. P. 101761V. DOI: 10.1117/12.2268309.
8. Leonenko N.A., Kuz'menko A.P., Siljutin I.V., Rasskazov I.Ju., Sekisov G.V., Gurman M.A., Kapustina G.G., Shvec N.L., *Sposob izvlecheniya dispersnogo zolota iz zolotosoderzhashhego vysokoglinistogo mineral'nogo syr'ja* [Method of extracting dispersed gold from gold-bearing high-clay mineral raw materials], Patent RF, no. 2413779, 2011.
9. Kuz'menko A.P., Hrapov I.V., Kuz'menko N.A., Leonenko N.A., *Sposob vydeleniya ul'tradispersnyh i kolloidno-ionnyh blagorodnyh vkljuchenij iz mineral'nogo syr'ja i tehnogennyh produktov i ustanovka dlja ego osushhestvleniya* [Method for the isolation of ultrafine and colloidal-ionic noble inclusions from mineral raw materials and man-made products and installation for its implementation], Patent RF, no. 2541248, 2015.