

УДК 538.9; 53.091
PACS 82.60.Fa

Дифференциальная сканирующая калориметрия природного золота

Л. В. Спивак^{1*}, В. А. Наумов², К. И. Плюснина², Н. Е. Щепина²

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия

² Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь, Россия

* email: lspivak2@mail.ru

** email: neshchepina@mail.ru

Осуществлена дифференциальная сканирующая калориметрия образцов золота из различных природных месторождений. Показано, что такие термодинамические параметры, как энтальпия и энтропия процессов плавления и кристаллизации, могут коррелировать с генезисом их образования. Обнаружены неизвестные ранее особенности на температурных зависимостях теплоемкости. Высказано предположение, что их возникновение обусловлено концентрационной неоднородностью в распределении присутствующих в природном золоте сопутствующих элементов.

Ключевые слова: калориметрия; энтальпия, золото; плавление; кристаллизация

Поступила в редакцию 26.01.22; после рецензии 26.02.22; принята к опубликованию 01.03.22

Differential scanning calorimetry of natural gold

L.V. Spivak^{1*}, V. A. Naumov², K. I. Plyusnina², N. E. Shchepina^{2**}

¹ Perm State University, Perm, Russia

² Institute of Natural Sciences of Perm State University, Perm, Russia

* email: lspivak2@mail.ru

** email: neshchepina@mail.ru

Differential scanning calorimetry of gold samples from various natural deposits was carried out. It is shown that such thermodynamic parameters as enthalpy and entropy of melting and crystallization processes can correlate with the genesis of their formation. Previously unknown features on the temperature dependences of the heat capacity were discovered. It is suggested that their occurrence is due to the concentration heterogeneity in the distribution of the accompanying elements present in natural gold.

Keywords: calorimetry; enthalpy; gold; melting; crystallization

Received 26.01.22; revised 26.02.22; accepted 02.03.22

doi: 10.17072/1994-3598-2022-1-44-48

1. Введение

Генезис включений золота в осадочных породах и кварцитах связан с предположением, что

формирование частиц золота за геологический период обусловлено диффузией атомов золота и их осаждением на кластерах [1–3]. Можно допустить, что «технология» образования заметных по вели-

чине частиц золота должна каким-то образом отразиться и на структуре, и свойствах таких включений [4–7]. В последнее время метод DSC (дифференциальная сканирующая калориметрия) анализа широко применяется в различных областях исследований [8], в том числе для оценки упорности золотосодержащих руд [9]. С этой целью проведено изучение характера изменения сигнала дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) при нагреве и охлаждении образцов золота из различных разрабатываемых месторождений.

2. Методика исследования

Изучены частицы свободного кластогенного золота из природных и техногенных россыпей различных территорий мира (Урал, Россия и территория Юкон (Канада) в зонах палеозойской и мезозойской складчатости. Первичные рудные объекты золота представляют собой орогенный тип преимущественно золото-кварцевой малосульфидной формации.

В Канаде взяты частицы россыпного золота современного аллювия долины р. Клеар бассейна р. Фортмайл (Clear creek Fortymile river, № 1) и металл из техногенно-минеральных образований после отработки современных русловых россыпей золота р. Индиан в бассейне р. Юкон золотоносного Клондайкского поля (Indian river Ykon Klondaik goldfield, № 2).

В России отобрано золото с территории Западного склона на северном Урале. (Участок отбора золота на Верхне-Велсовской россыпи ранее отработан прииском «Уралалмаз», № 3).

Данные по дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) были получены с помощью прибора STA “Juriter” 449 фирмы Netzsch. Нагрев и охлаждение осуществляли со скоростью 5 и 10 К/мин в атмосфере аргона (99.999% Ar). Скорость потока газа – 25–30 мл/мин. Обработка экспериментальных данных по DSC реализована с использованием программного обеспечения “Proteus Analyses”.

Для исключения возможности появления при исследовании сплавов артефактов, обусловленных особенностями эксперимента, проводили сглаживание экспериментальных данных полиномом четвертой-пятой степени. Приведенные в сообщении результаты относятся к скоростям нагрева и охлаждения 10 К/мин.

Химический анализ осуществлен на анализаторе INCO X-dat (Oxford).

Образец № 1. Состав (вес %): Al – 0.7; Si – 1.4; Fe – 3.9; Ag – 2.1; Au – 91.9.

Образец № 2. Состав (вес %): Al – 0.6; Fe – 2.8; Ag – 21.1; Au – 73.5.

Образец № 3. Состав (вес %): Al – 0.5; Si – 0.6; Ti – 0.4; Fe – 6.4; Ag – 19.6; Au – 72.5.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для золота высокой чистоты, которое используется при тарировке приборов DSC анализа, соответствующие зависимости представлены на рис. 1. Характерные точки на этих зависимостях относятся при нагреве к температурам начала плавления ($T_n = 1066$ °С); максимальной скорости развития процесса ($T_m = 1075$ °С); температура завершения процесса плавления ($T_k = 1080$ °С). Тепловой эффект плавления Q равен 72.7 Дж/г. При охлаждении точка ликвидус равна $T_l = 1058$ °С, температура максимальной скорости кристаллизации $T_{mk} = 1051$ °С. Тепловой эффект кристаллизации равен $Q_k = 68$ Дж/г.

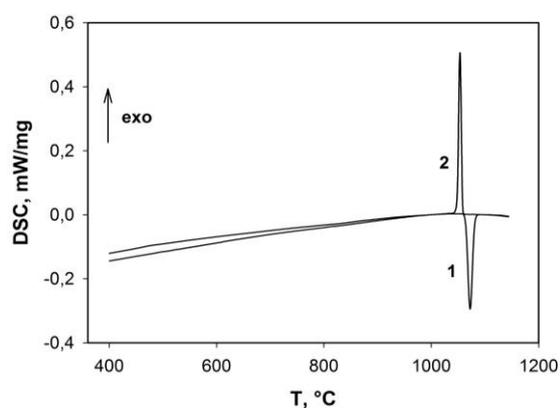


Рис. 1. Зависимость сигнала DSC от температуры при нагреве (эндотермический пик) и охлаждении (экзотермический пик) образца чистого золота

Для образцов из каждого месторождения наблюдаются весьма специфические зависимости сигнала DSC от температуры. Тем не менее их можно сгруппировать по некоторым общим признакам.

Вид DSC зависимости при нагреве исследуемых образцов золота (№1, №2, №3) характеризуется (см. рис. 2–4) появлением перед эндотермическим максимумом хорошо выраженной особенности в интервале температур 400–1000 °С. Анализ первой и второй производных сигнала DSC в этом интервале температур (см. рис. 5) показывает, что в данной области температур происходят процессы, не связанные с фазовыми переходами первого или второго рода.

Насколько нам известно, калориметрические исследования образцов золота из различных месторождений ранее не производились (или не опубликованы). Поэтому обнаруженные особенности на DSC зависимостях представляет собой явление, заслуживающее отдельного рассмотрения.

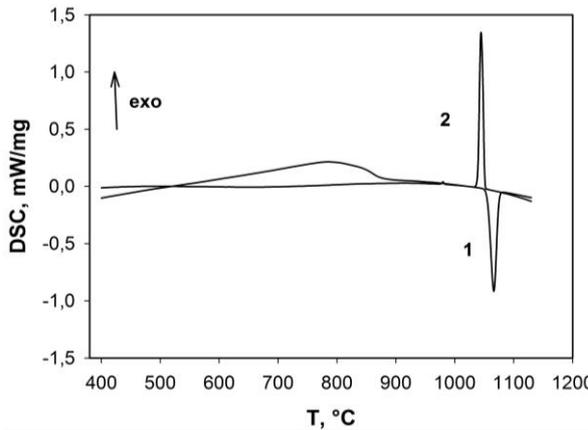


Рис. 2. Зависимость сигнала DSC от температуры при нагреве (эндотермический пик) и охлаждении (экзотермический пик) образца золота из месторождения р. Клеар (№1)

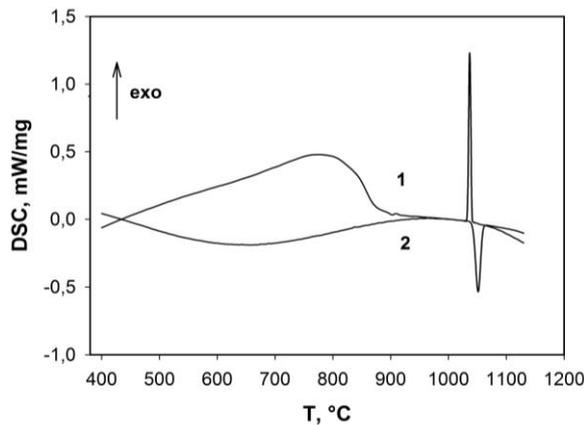


Рис. 3. Зависимость сигнала DSC от температуры при нагреве (эндотермический пик) и охлаждении (экзотермический пик) образца золота из месторождения Канада, р. Юкон (№2)

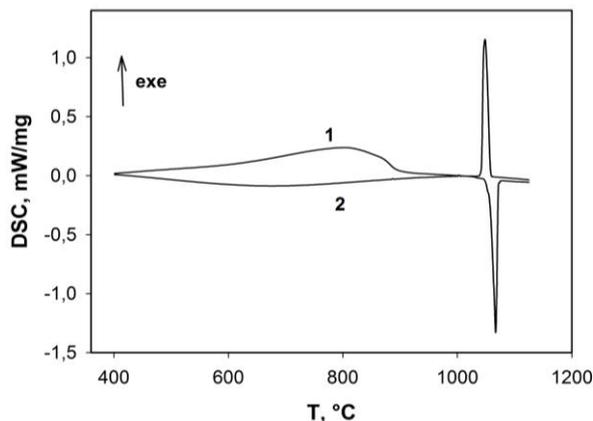


Рис. 4. Зависимость сигнала DSC от температуры при нагреве (эндотермический пик) и охлаждении (экзотермический пик) образца золота из месторождения участка Верхне-Велсовской россыпи (№3)

Температура начала плавления для этой группы образцов лежит в интервале 1054–1056 °С; максимум скорости процесса наблюдается при 1066–1067 °С. Типичные зависимости для образцов из этих месторождений показаны на рис. 2–4. Теплота превращения охватывает интервал 62–71 Дж/г.

При охлаждении точки ликвидус лежат в диапазоне 1051–1058 °С, максимум скорости кристаллизации наблюдается при 1044–1048 °С. Теплота кристаллизации равна 61–75 Дж/г.

Показано, что при охлаждении в интервале температур 900–400 °С такого рода особенности на DSC кривых не обнаружены. Однако, определенные изменения в ходе DSC зависимости имеют место (см. рис. 4). При повторном нагреве тех же образцов они практически не наблюдаются.

По-видимому, появление обнаруженных особенностей в ходе DSC связано с процессами геологической «технологии» (предыстории) образования частиц металлического золота.

Еще одной особенностью поведения при нагреве и охлаждении образцов золота из природных месторождений является заметно более низкие значения (на 40–60 %) тепловых эффектов плавления и кристаллизации по сравнению с аналогичными эффектами для чистого золота.

Одна из причин этого, возможно, связана с изменением массы навески при ее нагреве. Дело в том, что программное обеспечение результатов измерения нормирует тепловой эффект превращения на первоначальное значение массы навески. Если эта масса по тем или иным причинам изменяется при нагреве, то это может сказаться на величине расчетного теплового эффекта в Дж/г.

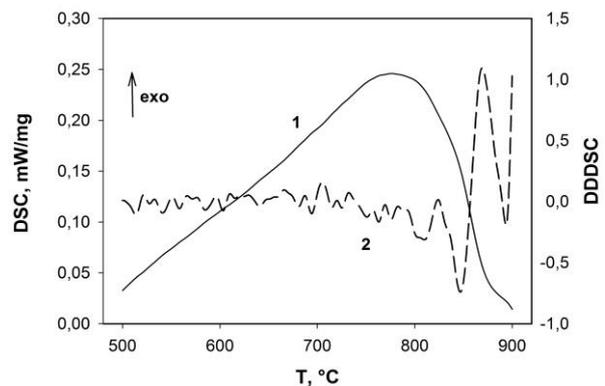


Рис. 5. Зависимость сигнала DSC (1) от температуры при нагреве и второй производной (DDSC) сигнала DSC (2) образца золота из месторождения Канада, р. Юкон (№2) в районе температур регистрации аномального хода кривой DSC

Действительно, при нагреве образцов из различных месторождений наблюдается потеря веса, но в подавляющем числе случаев она не превышает 1–2 %. Столь малые изменения массы навески

не могут объяснить заметную разницу в тепловых эффектах превращения.

Следовательно, причина в столь различных тепловых эффектах плавления и кристаллизации должна заключаться в чем-то другом. Скорее всего, это связано с тем, что золото из природных месторождений представляет собой сплав с другими сопутствующими элементами, например, серебром, медью и т.п. В этом случае должно наблюдаться некоторое снижение температур плавления и кристаллизации, что в большинстве случаев и наблюдается экспериментально.

Табличные значения энтальпии плавления ΔH для золота равны 12.68 кДж/моль и для температуры плавления 1064 °С значение конфигурационной энтропии $\Delta S = 9.5$ Дж/моль·К.

В наших измерениях для золота высокой чистоты получены такие величины: $\Delta H = 13.7$ кДж/моль, температура максимума калориметрических пиков (средняя при нагреве и охлаждении) $T_m = 1063$ °С, $\Delta S = 10,3$ Дж/моль·К.

Для золота из различных месторождений эти величины заметно отличаются от приведенных выше. Так, например, для месторождения из Канады (№ 1) температура начала превращения $T_n = 1053$ °С, $T_m = 1055$ °С, $\Delta H = 9.4$ кДж/моль, $\Delta S = 7.1$ Дж/моль·К.

Для образца № 2 $T_n = 1034$ °С, $T_m = 1049$ °С, $\Delta H = 10.1$ кДж/моль, $\Delta S = 7.6$ Дж/моль·К.

Для золота после ШОС (Северный Урал) $T_n = 1056$ °С, $T_m = 1057$ °С, $\Delta H = 10.3$ кДж/моль, $\Delta S = 7.9$ Дж/моль·К.

Уменьшение энтальпии кристаллизации свидетельствует о меньших энергетических затратах на процессы зарождения и роста кристаллитов при переходе из расплавленного состояния в кристаллическое. По-видимому, это связано с наличием в расплаве сопутствующих природному золоту примесей, количество которых, как показывает рентгеноспектральный анализ, может достигать заметных количеств. Об этом также свидетельствует уменьшение величины конфигурационной энтальпии.

Таким образом, такие термодинамические параметры, как ΔH и ΔS , характеризуют отличие природного золота от золота высокой чистоты и демонстрируют особенности, присущие конкретным месторождениям и этапам его извлечения. В этом плане определение ΔH и ΔS может быть использовано при анализе содержащих золото руд и отвалов техногенного происхождения.

Наличие естественных примесей в образцах природного золота отражается на виде DSC зависимостях (см. рис. 2–4) во всем температурном интервале, предшествующем процессу плавления. Существенно, что при повторном нагреве отмеченные особенности на зависимости сигнала DSC от температуры в значительной степени нивели-

руются. Они не фиксируются и после охлаждения расплава.

Следовательно, проблема связана не столько с присутствием в природном золоте примесей как таковых, сколько с их специфическим влиянием на калориметрические эффекты при первоначальном нагреве таких гранул. Это, в частности, может быть следствием сильно выраженного концентрационного градиента в расположении сопутствующих основному металлу примесей (Ag, Al, Fe и др.). Наличие такого типа концентрационной неоднородности обусловлено генезисом формирования кластеров золота в природно-геологических условиях и длительностью самого этого процесса.

4. Заключение

Показано, что золото из различных месторождений имеет свои характерные черты температурного спектра DSC, значения энтальпии и конфигурационной энтропии при плавлении и кристаллизации.

Обнаруженные особенности сигнала DSC могут быть следствием сильно выраженного концентрационного градиента в расположении сопутствующих основному металлу примесей.

Приведены соображения в пользу использования DSC анализа при исследовании золотоносных месторождений

Список литературы

1. Бортников Н. С., Бугельский Ю. Ю., Служкин А. Д. и др. Основные аспекты учения о рудоносных корях выветривания в XXI веке // Россыпи и месторождения кор выветривания: современные проблемы исследования и освоения. Новосибирск: Апельсин, 2010. С. 122–126.
2. Баранников А. Г., Осовецкий Б. М. Морфологические разновидности и нанорельеф поверхности самородного золота разновозрастных россыпей Урала // Литосфера. 2013. № 3. С. 89–105.
3. Патык-Кара Н. Г. Минерагения россыпей: типы россыпных провинций. М.: ИГЕМ РАН, 2008. 508 с.
4. Syed S. Recovery of gold from secondary sources—a review // Hydrometallurgy. 115 (2012) 30–51.
5. Das N. Recovery of precious metal through biosorption – a review // Hydrometallurgy. 2010. V. 103. P. 180–189.
6. Gaboury D. Parameters for the formation of orogenic gold deposits // Applied Earth Science. 2019, V. 128, N. 3. pp. 124–133.
7. Наумов В. А. Концепция управления формированием месторождений на примере техногенных россыпей золота // Естественные и технические науки. 2010. № 2. С. 262–265.

8. Gill P., Moghadam T. T., Ranjbar B. Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience. *J Biomol Tech.* 2010. V. 21. N. 4. P. 167–193.
9. Александрова Т. Н., Хайдэ Г., Афанасова А. В. Оценка упорности золотосодержащих руд на основе интерпретации данных термического анализа // Записки Горного института. 2019. Т. 235. С. 30–37.
3. Patyk-Kara N. G. Minerageniya rossypey: tipy rossypnykh provintsiy. Moscow: IGEM RAS, 2008. 508 p.
4. Syed S. Recovery of gold from secondary sources—a review. *Hydrometallurgy*, 2012, vol. 115, pp. 30–51.
5. Das N. Recovery of precious metal through bio-sorption – a review. *Hydrometallurgy*, 2010, vol. 103, pp. 180–189.
6. Gaboury D. Parameters for the formation of orogenic gold deposits. *Applied Earth Science*, 2019, vol. 128, no. 3, pp. 124–133.
7. Naumov V. A. Kontseptsiya upravleniya formirovaniyem mestorozhdeniy na primere tekhnogenykh rossypey zolota. *Estestvennyye i tekhnicheskkiye nauki*, 2010, no 2, pp. 262–265.
8. Gill P., Moghadam T.T., Ranjbar B. Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience. *J Biomol Tech.*, 2010, vol. 21, no. 4, pp. 167–193.
9. Aleksandrova T. N., Hajdje G., Afanasova A. V. Ocenka upornosti zolotosoderzhashhih rud na osnove interpretacii dannyh termicheskogo analiza. *Zapiski Gornogo instituta*, 2019, vol. 235, pp. 30–37 (In Russian).

References

1. Bortnikov N. S., Bugel'skij Ju. Ju., Slukin A. D. et al. Osnovnye aspekty ucheniya o rudonosnykh korah vyvetrivaniya v XXI veke. *Rossypi i mestorozhdeniya kor vyvetrivaniya: sovremennyye problemy issledovaniya i osvoeniya*. Novosibirsk: “Apel'sin” Printing House, 2010. pp. 122–126 (In Russian).
2. Barannikov A. G., Osoveckij B. M. Morfolo-gicheskie raznovidnosti i nanorel'ef poverhnosti samorodnogo zolota raznovozrastnykh rossypey Urala. *Litosfera*. 2013. no 3. pp. 89–105 (In Russian).

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Спивак Л. В., Наумов В. А., Плюснина К. И., Щепина Н. Е. Дифференциальная сканирующая калориметрия природного золота // Вестник Пермского университета. Физика. 2022. № 1. С. 44–48. doi: 10.17072/1994-3598-2022-1-44-48

Please cite this article in English as:

Spivak L. V., Naumov V. A., Plyusnina K. I., Shchepina N. E. Differential scanning calorimetry of natural gold. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2022, no. 1, pp. 44–48. doi: 10.17072/1994-3598-2022-1-44-48

Сведения об авторах

1. Лев Волькович Спивак, доктор физ.-мат.наук, профессор, профессор кафедры нанотехнологии и микросистемной техники, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, д. 15, 614990, г. Пермь
2. Владимир Александрович Наумов, доктор геол.-мин. наук, г.н.с., Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, ул. Генкеля, д. 4, 614990, г. Пермь
3. Ксения Ильнуровна Плюснина, инженер, Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, ул. Генкеля, д. 4, 614990, г. Пермь
4. Надежда Евгеньевна Щепина, доктор хим. наук, в.н.с., Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, ул. Генкеля, д. 4, 614990, г. Пермь

Author information

1. Lev V. Spivak, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Full Professor, Department of Nanotechnology and Microsystem Engineering, Perm State University, 15 Bukirev str., 614990, Perm, Russia
2. Vladimir A. Naumov, Doctor of Geological Sciences, Principal Researcher, Institute of Natural Sciences of Perm State University, 4 Genkelya str., 614990, Perm, Russia
3. Ksenia I. Plyusnina, engineer, Institute of Natural Sciences of Perm State University, 4 Genkelya str., 614990, Perm, Russia
4. Nadezhda E. Shchepina, Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher, Institute of Natural Sciences of Perm State University, 4 Genkelya str., 614990, Perm, Russia