

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.59:544.47:544.77

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ
РОССЫПНОГО ЗОЛОТА

© 2024 г. С. Д. Варфоломеев^{a, b, c}, В. Н. Калинин^c, Ю. А. Кузнецов^d, И. В. Гачок^b,
С. Б. Цыбенкова^{c*}

^aМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Институт физико-химических основ функционирования сети нейронов и искусственного интеллекта, Москва, Россия

^bМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^cИнститут биохимической физики им. Н. М. Эмануэля, РАН, Москва, Россия

^dООО “РГ Иркутскгеофизика 3”, Иркутск, Россия

*e-mail: s.tsybenova@gmail.com

Поступила в редакцию 14.03.2024 г.

После доработки 17.05.2024 г.

Принята к публикации 21.05.2024 г.

Работа посвящена кинетическому анализу и моделированию закономерностей образования наноформ металлического золота и механизмам образования макрочастиц металла. Рассмотрена кинетика процесса в стационарном состоянии в растворе и в потоке, моделирующим процессы формирования месторождения. Показан автокаталитический характер синтеза наночастиц золота, при котором принципиально важен обратный процесс окисления Au^0 сильным окислителем Au^{3+} . Проведено моделирование кинетического поведения системы от начальной концентрации реагента (Au^{3+}), концентраций автокаталитической “затравки” (Au^{1+} , Au^0), концентрации восстановителя, проанализирована зависимость многостадийного процесса от температуры. Проведено математическое моделирование формирования очага россыпи золота в потоке на основе теории реакторов идеального вытеснения. Модель включает зону рассеянного минерального золота (или нанораспределенного золота), зону гидротока и зону коагуляции формирования макрочастиц на металлическом зародыше (зона преципитации). Проведены расчеты зависимости профили распределения реагентов от концентрации восстанавливающего компонента, скорости гидротока, концентрации коагулянтов и “зародышей” преципитации.

Ключевые слова: коллоидное золото, математическая модель, автокатализ, наночастицы золота, динамика процесса в потоке, очаги россыпи золота

DOI: 10.31857/S0044453724120177, **EDN:** ENGZZO

Проблема образования россыпных месторождений золота — задача, привлекающая внимание исследователей в течение многих лет [1–7]. В большинстве случаев месторождения россыпного золота локализируются в областях с высокой (сезонной) гидрологической активностью в зонах рек, их пойм. Особенно наглядно это видно на примерах месторождений России [6]. Для россыпных месторождений золота России важной особенностью представляется сезонное накопление водных ресурсов в течение зимнего периода и устойчивое формирование водных потоков в весенне-летние периоды.

Один из важных и существенных парадоксов, обсуждаемых в геологической литературе, заключается в наличии его двух категорий: “видимого” (относительно легко добываемого) и “невидимого”

золота (рассеянные минеральные формы, добыча металла из которых более трудно реализуется из-за усложнения технологических процессов). Одним из первых на это указал академик В. И. Вернадский [5], детально этот парадокс обсуждается в монографии Н. В. Петровской [6]. Оценки Н. В. Петровской показывают, что объемы рассеянного “невидимого” золота, поступающего в водотоки из рудных источников, в разы превышают аккумулируемое в россыпях золото.

Исторически сложилось так, что на протяжении столетий механизм образования россыпей трактовался в основном на представлениях о ведущей роли механической сортировки и дезинтеграции рудного материала в процессе его перемещений и аккумуляции в отложениях различных фаций [1–4].

При этом подходе петрографический состав материала и минералогический состав находящихся в нем благородных металлов считается сформировавшимся, ранее, в эндогенных условиях, и, в дальнейшем, подвергающимся лишь разрушению и сортировке, по размерам и плотности, в процессе механической транспортировки и локализации в некоторых благоприятных геолого-геоморфологических условиях в зоне гипергенеза.

В нашей работе [8] показано, что в золоторудных месторождениях Евразии, которые входят во все известные рудно-россыпные районы, основными минеральными формами микро- и нанозолота являются формы, имеющие степень окисления от Au^{3+} до Au^{1+} .

Представляется, что высокую степень теоретической и практической значимости должно иметь исследование физико-химических механизмов, лежащих в основе формирования россыпных золоторудных месторождений. Очевидно, что основа этих механизмов будет базироваться на химико-кинетических особенностях золота в различных валентных и фазовых состояниях. Данная работа посвящена обсуждению этих механизмов.

В качестве базовой основы разрабатываемой модели являются следующие положения.

- Принципиально важным для понимания механизмов формирования золоторудных россыпей являются химические реакции и кинетическое поведение основных форм золота: Au^{3+} , Au^{1+} , Au^0 в коллоидной форме нанозолота и Au^0_x в виде микрочастиц. Можно с уверенностью утверждать, что “невидимое” золото, распределенное по большим площадям, и, часто образующее в их пределах, мощные геохимические аномалии, представляет собой наночастицы и химически связанные формы, ассоциированные с основными компонентами породы. Но, при этом, сорбция наночастиц золота с породами достаточно прочна, ассоциаты распределены по большим пространствам и представлены относительно низкими концентрациями и не могут представлять интерес для добычи металла. Тем более, если они представлены мельчайшими химически связанными минеральными формами.

- Ключевое значение в формировании россыпей играют поверхностные гидропотоки. За счет эрозии, выветривания, сезонных криогенных процессов и других разрушающих породу воздействий наноформы золота и его минеральные составляющие оказываются в подвижных поверхностных водных потоках, которые концентрируются в виде ручьев и рек, создавая гидрологическую структуру региона. Это первая стадия концентрирования (на относительно небольших участках, по сравнению с площадью водосбора) высвобождающихся при разрушении пород минеральных форм золота. Оценки показывают, что “сбор” химических

(минеральных) форм Au, переносимых потоками, дает возможность увеличить концентрацию реагентов на различных участках такого концентрирования в $10-10^3$ раз. Химический состав вод золоторудных месторождений — предмет давнего обсуждения в геологической литературе [9–11]. Как правило, золоторудные месторождения ассоциированы с зонами сульфидного характера (пирит, халькопирит, арсенопирит) [9–12]. Химико-аналитические работы, в зонах поверхностного разрушения пород, демонстрируют высокое содержание “подвижного” железа, в виде тии и сульфат-ионов как продукта окисления сульфидов. Следует отметить относительно высокое содержание органических веществ (высокие показатели ХПК) [13]. Классическое, наиболее крупное по запасам золота в России и в мире месторождение Сухой Лог характеризуется как сульфидный тип, в так называемых “черных сланцах”, с существенным обогащением пород углеводородами группы асфальтеновых кислот и других тяжелых углеводородов [13–14]. Принципиально важно, что воды месторождений насыщены растворимыми золотосодержащими веществами. В работе [9] показано, что подземные воды золоторудных месторождений содержат до 490 мкг/л золота в коллоидной и ионной формах, при этом среднее содержание соответствует ~ 150 мкг/л.

- Как предполагает множество авторов, начиная с В. И. Вернадского и Н. В. Петровской [5–6], соединения золота в природных водных потоках могут существовать в виде его хлоридов, тиосульфатов и даже (не подтверждено) цианидов и металлоорганических соединений (не подтверждено). При воздействии широкого спектра восстановителей они переходят в коллоиды, которые каким-то образом могут образовывать макрочастицы золота. Но кроме огромного количества геологических фактов, иллюстрирующих высокую вероятность наличия таких процессов в природе, кинетические характеристики физико-химических процессов формирования россыпного золота системно не изучались.

В рамках поставленной нами задачи моделирования физико-химических процессов формирования россыпного золота от области поступления его различных форм в рассматриваемую систему до областей его концентрации в виде россыпного золота представляется необходимым провести математическое моделирование кинетических закономерностей образования форм нанозолота с последующим формированием из него коагулянтов и макрочастиц, и проследить кинетическое поведение системы в потоке.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Большое развитие получили способы использования наночастиц металлов в электронике,

химическом и биологическом анализе, в медицине [15–19].

Экспериментальные данные, представленные на рис. 5 и рис. 6 в работе [20], взяты за основу для сравнения результатов расчета кинетической модели при варьировании концентраций и температуры реакционной смеси. Оцифровка графических зависимостей (кривые 1–4, рис. 5 и кривые 1, 5, рис. 6 в работе [20]) проводилась с помощью программы GetDataGraphDigitizer 2.26.

Интегрирование системы дифференциальных уравнений проводилось (m, k)-методом вычисления ОДУ с погрешностью $\varepsilon = 10^{-9}$. Значения параметров подобраны согласно условию, что стадии 1 и 2 – медленные, стадия 3 – быстрая, а также с учетом сравнения с экспериментальными данными из [20]. Для решения системы ОДУ разработана программа вычисления в среде разработки Delphi Community Edition с визуализацией результатов расчета.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химические основы и кинетические закономерности образования нанозолота

В последние годы интерес к физико-химическому поведению частиц нанозолота в значительной степени интенсифицировался в связи с технологическими возможностями использования наноматериалов и формированием отрасли науки и технологии получившей название “нанотехнология”. Экспериментальное образование золей золота, представляющих собой коллоидные растворы металлического золота, достаточно эффективно исследуется спектрофотометрическими методами, что заложило основы изучения кинетики формирования дисперсной фазы золей золота [20–26]. Кинетика процесса имеет сложный многофазовый характер. В одной из первых количественных работ в области кинетики формирования наночастиц золота [21] описан продолжительный период индукции, проведено исследование динамики процесса от концентрации реагентов и температуры. Стабильности растворов коллоидного золота и зависимость морфологического состояния частиц от pH исследовано в работах [22–24]. Гипотеза об электрохимической природе формирования твердой фазы нанозолота высказано в работе [25]; влияние дисперсионного состава на электрохимическую активность показано в работе [26]. Наиболее интересные и продвинутые экспериментальные данные по кинетике образования нанозолота представлены в работе [20].

Анализ экспериментальных данных обнаруживает ряд нетривиальных кинетических эффектов:

1) формированию спектрофотометрически визуализированных наночастиц предшествует продолжительный период индукции от 100 до 400 мин;

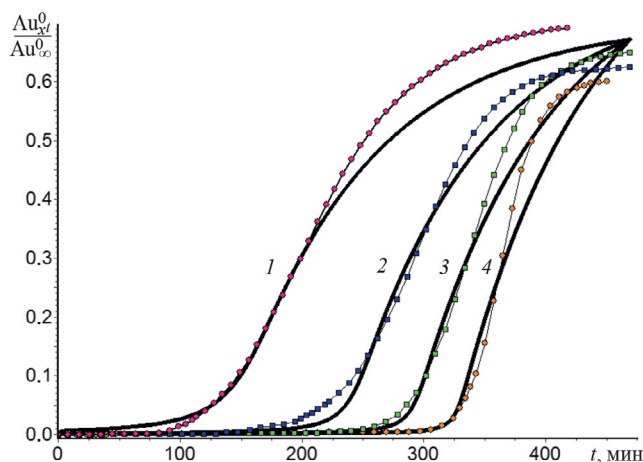
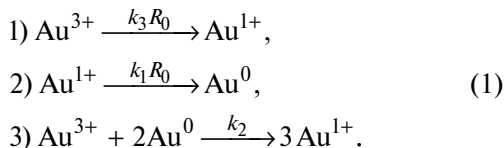


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные данные по кинетике образования золы золота и результаты кинетического моделирования процесса в соответствии со схемой (1), (2) при варьировании начальной концентрации Au^{3+} : 1 – 2×10^{-5} , 2 – 5×10^{-5} , 3 – 10^{-4} , 4 – 1.5×10^{-4} М. Параметры расчета: $k_1 R_0 = 9.4 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_3 R_0 = 2.3 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 3 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $\text{Au}^0_x(0) = 0$, $\text{Au}^{1+}(0) = 5 \times 10^{-6} \text{ М}$. Экспериментальные данные работы [20] были оцифрованы и представлены для сравнения с полученными расчетными данными.

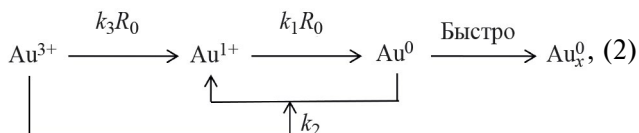
2) период индукции зависит от начальной концентрации Au^{3+} , при этом увеличение концентрации исходной окислительной формы Au^{3+} увеличивает период индукции. Это достаточно нетривиальный эффект. Периоды индукции в “классических” механизмах химических реакций (промежуточные соединения, автокатализ, цепные реакции) уменьшаются с увеличением исходного реагента или не зависят от концентрации [27].

С учетом наблюдаемых кинетических эффектов можно предложить кинетическую схему, которая включает следующие стадии в едином кинетическом механизме, описывающей все наблюдаемые явления. Механизм включает восстановление (в случае экспериментальных результатов [20] это лимонная кислота) сильного окислителя Au^{3+} до формы Au^{1+} с последующим восстановлением этого иона до металлического состояния. При этом Au^{3+} как сильный окислитель способен окислить Au^0 до Au^{1+} . Ионы золота Au^{3+} и Au^{1+} очень сильные окислители. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы равны: $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0 = 1.5 \text{ В}$, $\text{Au}^{1+}/\text{Au}^0 = 1.7 \text{ В}$ (для сравнения: окислительная способность кислорода характеризуется стандартным окислительно-восстановительным потенциалом 1.23 В). В присутствии органического или неорганического восстановителя в системе протекают следующие химические реакции:



Последняя реакция представляет собой, по-видимому, микрогетерогенный процесс окисления-восстановления с участием ассоциатов Au^0 в твердой металлической фазе.

Кинетическая схема процесса может быть представлена в виде:



где R_0 — постоянная концентрация восстановителя (R_0 взято в большом избытке по сравнению с Au^{3+} восстановителя ($R_0 \gg \text{Au}^{3+}(0)$)); k_1, k_2, k_3 — константы скоростей соответствующих стадий; Au_x^0 — ассоциаты атомов золота, из которых формируются наночастицы металла.

Система дифференциальных уравнений, описывающая динамику процесса (2), имеет вид:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\text{Au}_x^0}{dt} &= k_1 R_0 \text{Au}^{1+} - k_2 \text{Au}_x^0 \text{Au}^{3+}, \\
 \frac{d\text{Au}^{1+}}{dt} &= k_3 R_0 \text{Au}^{3+} - k_1 R_0 \text{Au}^{1+} + k_2 \text{Au}_x^0 \text{Au}^{3+}.
 \end{aligned} \quad (3)$$

При расчетах в закрытой системе необходимо учитывать уравнение материального баланса:

$$\text{Au}^{3+}(0) = \text{Au}^{3+} + \text{Au}^{1+} + \text{Au}_x^0. \quad (4)$$

Система уравнений (3), (4) достаточно адекватно описывает наблюдаемые экспериментальные данные при подборе основных кинетических параметров $k_1 R_0, k_3 R_0$ и k_2 (сравнение представлено на рис. 1). Расчеты проведены при следующем наборе значений параметров: $k_1 R_0 = 9.4 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_3 R_0 = 2.3 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 3 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Начальные условия: $\text{Au}_x^0(0) = 0$, $\text{Au}^{1+}(0) = 5 \times 10^{-6} \text{ М}$, $\text{Au}^{3+}(0) = 1 \times 10^{-4} \text{ М}$.

Кинетическая модель (3), (4) описывает основные наблюдаемые эффекты, а именно наличие продолжительного периода индукции и увеличение периода индукции с ростом начальной концентрации исходного реагента Au^{3+} .

Природа наблюдаемого периода индукции — окисление металлического золота Au_x^0 ионом Au^{3+}

Кинетическое моделирование дает возможность варьировать кинетические характеристики

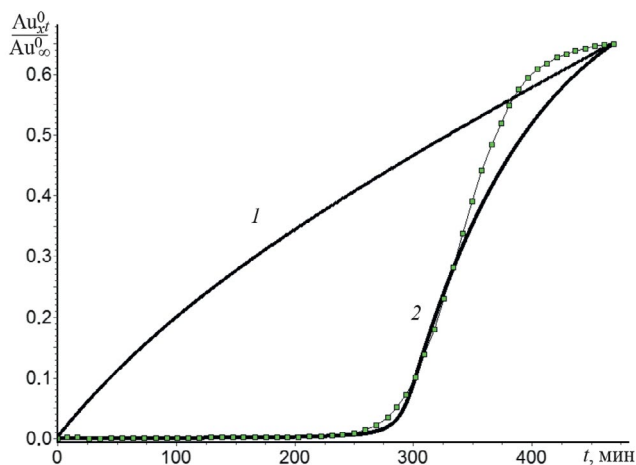


Рис. 2. Кинетические кривые накопления дисперсной фазы золота при отсутствии (кривая 1, $k_2 = 0$) и наличии процесса окисления Au_x^0 действием Au^{3+} (кривая 2, $k_2 = 3 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, экспериментальные данные — линия с точками).

отдельных стадий и выяснять природу кинетических эффектов. Наблюдаемый период индукции однозначно определяется процессом окисления металлического золота Au_x^0 окислителем в виде Au^{3+} .

На рис. 2 представлены сравнительные данные кинетического моделирования (3), (4) при наличии обратного окислительного процесса ($k_2 = 3 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$) и в его отсутствие ($k_2 = 0$). Видно, что если нет процесса обратного окисления — нет периода индукции.

Результаты кинетического моделирования при вариации начальной концентрации Au^{3+} показывают, что период индукции определяется полным исчерпанием Au^{3+} и достижением максимальной концентрации Au^{1+} . Следует подчеркнуть, что в отсутствие Au_x^0 или Au^{1+} ($\text{Au}_x^0(0) = 0$, $\text{Au}^{1+}(0) = 0$) период индукции постоянен и не зависит от начальной концентрации Au^{3+} .

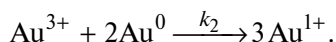
Зависимость кинетического поведения системы от начальной концентрации (“затравки”) Au^{1+} или Au^0

Кинетическое моделирование позволило обнаружить нетривиальный кинетический парадокс, а именно поведение системы зависит от наличия в начальных условиях малых концентраций металлического золота Au_x^0 и Au^{1+} . Это иллюстрирует рис. 3. Расчеты системы (3), (4) показали, что при вариации начальной концентрации исходного реагента (Au^{3+}) период индукции не зависит от его уровня концентрации и составляет для всех случаев ~300 минут. Однако, если в системе находятся “затравочные” концентрации Au_x^0 или Au^{1+} , период индукции зависит от концентрации исходного

реагента и в соответствии с экспериментальными данными (рис. 1), увеличивается с ростом введения в реакцию концентрации Au^{3+} .

На рис. 3 представлены расчетные данные изменения концентрации Au^{3+} , Au^{1+} и Au^0 при вариации “затравочной” концентрации Au^{1+} . Видно, что чем выше концентрация “затравки”, тем быстрее процесс при существенном уменьшении периода индукции. Аналогичные результаты получены при вариации начальной (“затравочной”) концентрации Au^0 .

Представленный феномен зависимости типа кинетического поведения от каталитических количеств конечного продукта (Au^0) или промежуточного соединения (Au^{1+}) показывает, что в данном случае механизм реакции включает автокаталитическую стадию. Эта автокаталитическая стадия определяется скоростями и реакционными способностями образования и расходования промежуточного соединения Au^{1+} . Действительно, в системе мы имеем относительно слабореакционно способные частицы Au^0 и Au^{3+} , при этом механизм реакции включает стадию “размножения” реакционно способных частиц Au^{1+} по реакции:



Оценки констант скоростей при сравнении экспериментальных данных с результатами моделирования приводят к следующим значениям: $k_1 = 6.3 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $k_3 = 0.15 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$.

Таким образом, механизм процесса образования нанозолота при восстановлении Au^{3+} включает относительно малоинтенсивный процесс восстановления Au^{3+} в Au^{1+} (константа скорости $k_3 = 0.15 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$), более быстрый процесс восстановления Au^{1+} в Au^0 (константа скорости $k_1 = 6.3 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$) и относительно очень быстрый процесс окисления 2Au^0 сильным окислителем Au^{3+} . Ключевую роль в поведении системы играет количество “затравки” Au^0 . Общий кинетический анализ автокаталитических процессов представлен в монографии [27]. Рисунок 3 иллюстрирует, что чем больше в системе “затравочной” концентрации $\text{Au}^{1+}(0)$ или Au^0 , тем меньше период индукции. Это признак автокатализа – продукт ускоряет процесс. Эта стадия является автокаталитической и “раскручивает” процесс образования Au^0 , при этом наночастицы металлического золота не образуются в детектируемых количествах до того момента, пока в системе не исчерпается исходный реагент Au^{3+} .

Можно с определенной долей уверенности утверждать, что такого рода процессы идут в природе при образовании “россыпи” природного металлического золота.

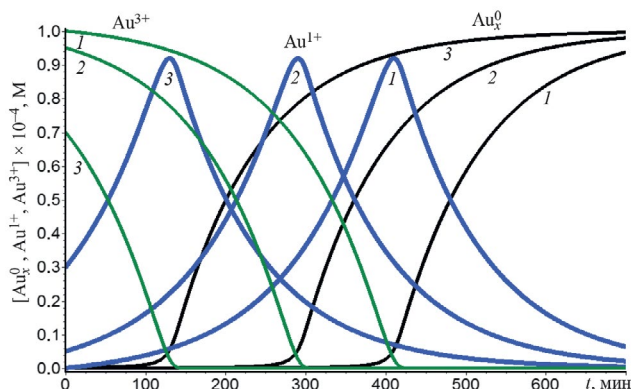


Рис. 3. Динамика изменения концентраций Au^{3+} , Au^{1+} и Au^0 по времени при варьировании начальной концентрации $\text{Au}^{1+}(0)$: 1 – 0, 2 – 5×10^{-6} , 3 – $3 \times 10^{-5} \text{ M}$. Начальные концентрации $\text{Au}^{3+}(0) = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{Au}^0(0) = 0$.

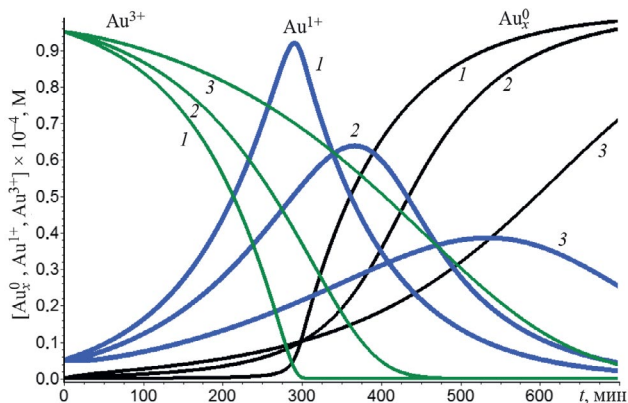


Рис. 4. Кинетические ответы системы (3), (4) при варьировании k_2 : 1 – 3×10^4 , 2 – 1×10^3 , 3 – $2 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$.

Очевидно, что кинетическое поведение процесса зависит от реакционной способности восстановителя ($k_1 R_0$, $k_3 R_0$) и скорости окисления металлического золота сильным окислителем Au^{3+} . На рис. 4 и рис. 5 приведены результаты кинетического расчета при вариации параметров k_2 (скорость окисления Au^0 для Au^{3+}), $k_3 R_0$ (скорость восстановления Au^{3+} восстановителем R_0). Стадия окисления металлического золота Au^{3+} является очень быстрой и не представляет собой лимитирующую стадию.

Температурная зависимость кинетики формирования нанозолота

Представляет интерес моделирования кинетических закономерностей формирования нанозолота

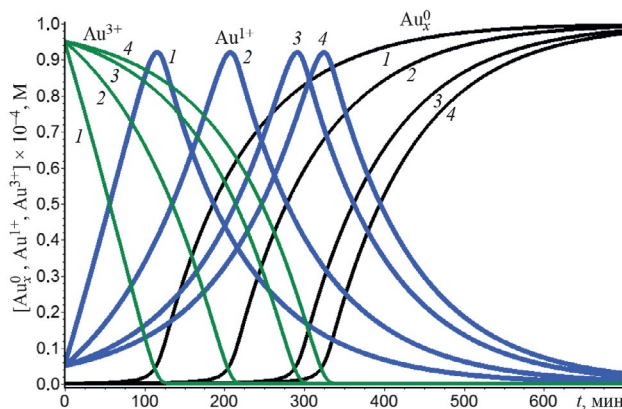


Рис. 5. Кинетические ответы системы (3), (4) при варьировании k_3R_0 : 1 – 7.5×10^{-3} , 2 – 1.5×10^{-3} , 3 – 2.3×10^{-4} , 4 – $1.5 \times 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$.

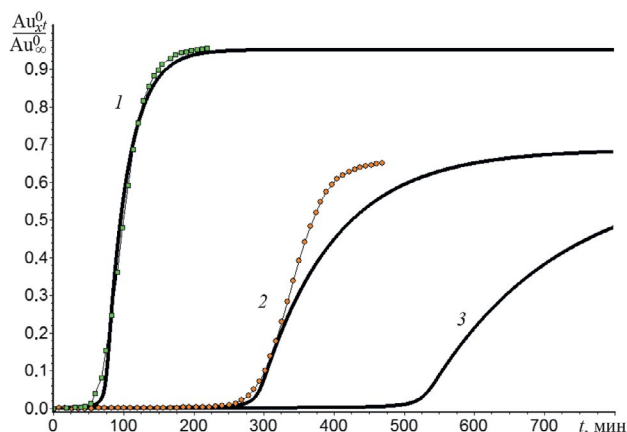


Рис. 6. Экспериментальные (линия с точками) [20] и теоретические (сплошная линия) данные при различных температурах: $T = 60$ (1), 20 (2), 5°C (3).

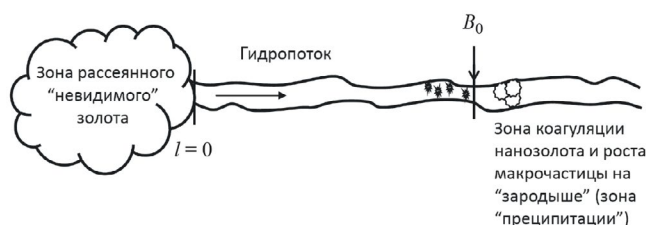


Схема 1. Формирование россыпи макрочастиц золота в процессе функционирования гидропотока.

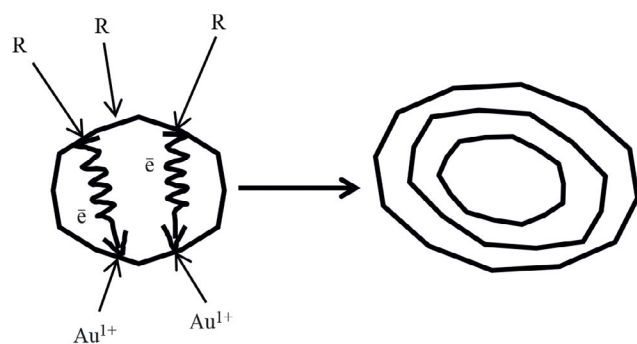


Схема 2. Механизм восстановительной электрохимической преципитации.

от температуры (см. рис. 6 в работе [20]). Первое приближение оценки энергий активации ΔH (k_3) ~ 10 ккал/моль, а для $k_1 \sim 6.1$ ккал/моль и $k_2 \sim 3$ ккал/моль. Оценка констант скоростей с учетом экспериментально полученных данных [20] при температуре $T = 60^\circ\text{C}$ приводят к следующим значениям: $k_1 = 22.23 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $k_3 = 1.22 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 5.6 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Аналогично при $T = 5^\circ\text{C}$

получены значения констант скоростей $k_1 = 3.6 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $k_3 = 0.06 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 2.3 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Результаты расчетов системы (3), (4) при этих значениях параметров показаны на рис. 6.

Математическая модель формирования очага россыпи золота в потоке

В развитие полученных результатов представляет интерес провести математическое моделирование кинетического поведения системы в потоке с использованием подходов развитых для проточного реактора идеального вытеснения [28].

На схеме 1 показано формирование «россыпи» макрочастиц в процессе образования и функционирования гидропотока, содержащего рассмотренные выше формы золота. Важным представляется использование для описания системы указанных выше особенностей восстановления ионных форм до металлического золота и реакции их взаимного превращения. Модель предполагает наличие обширной зоны рассеянного «невидимого» золота и переноса его в гидропоток. При этом в гидропоток осуществляется весь комплекс реакций, описанных выше ((1), (2)).

Образование макрочастиц инициируется входом в зону, содержащую реагенты – коагуляторы наночастиц и «зародыши», обеспечивающие восстановительную «электрохимическую преципитацию». Электрохимическая преципитация как механизм образования макрочастиц золота – предмет, обсуждаемый в литературе [29–31]. Электрохимическая преципитация представляет собой восстановление Au^{1+} в металлическое золото на электропроводящей матрице «зародыша» с помощью восстанавливающего агента R (схема 2).

Базовая система уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \text{Au}^0}{\partial t} + v \frac{\partial \text{Au}^0}{\partial \ell} &= k_1 R_0 \text{Au}^{1+} - k_2 \text{Au}^0 \text{Au}^{3+} - \\
 &- k_c B_0 \text{Au}^0, \\
 \frac{\partial \text{Au}^{1+}}{\partial t} + v \frac{\partial \text{Au}^{1+}}{\partial \ell} &= k_3 R_0 \text{Au}^{3+} - k_1 R_0 \text{Au}^{1+} + \\
 &+ 2k_2 \text{Au}^0 \text{Au}^{3+}, \\
 \frac{\partial \text{Au}^{3+}}{\partial t} + v \frac{\partial \text{Au}^{3+}}{\partial \ell} &= -k_3 R_0 \text{Au}^{3+} - k_2 \text{Au}^0 \text{Au}^{3+}, \\
 \frac{\partial \text{Au}^{0*}}{\partial t} + v \frac{\partial \text{Au}^{0*}}{\partial \ell} &= k_c B_0 \text{Au}^0 - k_g \text{Au}^{0*}.
 \end{aligned} \quad (5)$$

где B_0 — концентрация реагента, участвующего в росте макрочастиц на “зародыше”; k_c — константа скорости коагуляции и роста “зародыша”; k_g — константа скорости гравиметрического осаждения макрочастиц; Au^{0*} — преципитат металлического золота.

Для системы уравнений (5) заданы следующие начальные и входные условия:

$$\begin{aligned}
 t = 0 : \quad &\text{Au}^{3+} = \text{Au}_0^{3+}(\ell), \quad \text{Au}^{1+} = \text{Au}_0^{1+}(\ell), \\
 &\text{Au}^0 = \text{Au}_0^0(\ell) = 0, \quad \text{Au}^{0*} = \text{Au}_0^{0*}(\ell) = 0, \\
 &0 \leq \ell \leq \ell_k; \\
 \ell = 0 : \quad &\text{Au}^{3+} = \text{Au}^{3+}(t) = 7.5 \cdot 10^{-7} \text{ M}, \\
 &\text{Au}^{1+} = \text{Au}^{1+}(t) = 0, \quad \text{Au}^0 = \text{Au}^0(t) = 0, \\
 &\text{Au}^{0*} = \text{Au}^{0*}(t) = 0, \\
 &0 \leq t \leq t_k;
 \end{aligned}$$

где $\text{Au}_0^{3+}(\ell)$, $\text{Au}_0^{1+}(\ell)$, $\text{Au}_0^0(\ell)$, $\text{Au}_0^{0*}(\ell)$, — начальные распределения концентраций Au^{3+} , Au^{1+} , Au^0 , Au^{0*} по длине потока; $\text{Au}^{3+}(t)$, $\text{Au}^{1+}(t)$, $\text{Au}^0(t)$, $\text{Au}^{0*}(t)$ — концентрации на входе проточной системы.

В качестве параметров для модельных расчетов было принято следующее:

- скорость потока (v) 0.1–3 м/с,
- начальная концентрация золота (Au^{3+}) принята равной 7.5×10^{-7} М (~ 0.15 г/м³), что соответствует измерениям, представленным в работе [9]. В качестве варианта рассмотрен случай поведения системы при низком исходном содержании золота в потоке 7.5×10^{-8} М;
- длина активной части потока 3 км;
- зона вхождения потока в область коагуляции и роста “зародышей” (зона преципитации) находится во втором километре общей длины. Химические агенты коагуляции и формирования макрочасти представляют собой “классические коагулянты” типа сульфатов, ионов железа и др.,

“зародыши” электропроводящие частицы типа микрогранул золота.

— концентрация природных восстановителей (сульфиды, сульфиты, органические молекулы и т.п.) существенно превышает концентрацию золота и поэтому принята постоянной (параметр R_0).

Численные расчеты проведены при следующих значениях параметров: $k_1 R_0 = 5.35 \times 10^{-3}$ мин⁻¹, $k_3 R_0 = 9 \times 10^{-5}$ мин⁻¹, $k_2 = 2.27 \times 10^4$ М⁻¹мин⁻¹, $T = 5^\circ\text{C}$, $k_c = 10^{-3}$ М⁻¹мин⁻¹, $k_g = 0.01$ мин⁻¹, $B_0 = 4$ М, $v = 1$ м/с.

Зависимость профилей распределения реагентов от концентрации восстановителя R_0

Профильные концентрации Au^0 , Au^{1+} , Au^{3+} , Au^{0*} при варьировании параметров $k_3 R_0$ в момент времени $t = 1300$ мин показаны на рис. 7. Видно, что чем выше концентрация R_0 (увеличение параметров $k_3 R_0$ или $k_1 R_0$), тем выше концентрация Au^0 в зоне коагуляции и роста “зародышей”. Увеличение параметров $k_3 R_0$ в 12 раз увеличивает максимально концентрацию Au^0 в 6 раз. Увеличение концентрации восстанавливающих агентов (сульфитов, тиосульфитов, органических соединений) существенным образом повышает уровни концентраций восстановленных форм золота и накопления преципитата.

Зависимость профилей распределения реагентов от скорости потока При увеличении скорости потока существенным образом возрастает зона повышения концентрации Au^{3+} и доля “вымывания” целевого продукта из зоны коагуляции и роста “зародышей” (сравнение рис. 7 и рис. 8).

Скорость потока существенным образом влияет на кинетическое поведение системы. При низких скоростях потока химические реакции реагентов Au^{3+} , Au^{1+} заканчиваются на начальных участках потока (рис. 8, кривые 1 и 2).

Зависимость профилей концентрации реагентов от концентрации коагулянтов и концентрации “зародышей” (параметр B_0) (зона преципитации)

Динамика изменения концентраций по длине гидротока в разные моменты времени представлены на рис. 9. Видно, что введение дополнительных концентраций B_0 практически не влияет на максимальную концентрацию Au^0 , однако существенно уменьшает “вымывание” целевого продукта из зоны реакции.

Кинетическое поведение системы при существенном обеднении потока исходным растворимым золотом (уменьшение исходной концентрации в 10 раз)

Профили изменения концентрации реагентов и кинетического изменения их концентрации в зоне преципитации (2500 м) представлены на

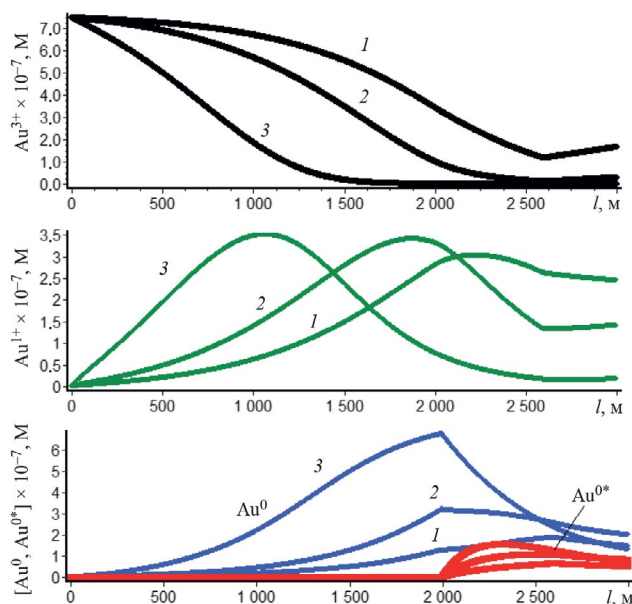


Рис. 7. Профили изменения концентраций Au^0 , Au^{1+} , Au^{3+} , Au^{0*} по длине потока (l) при вариации параметра k_3R_0 : 1 – 9×10^{-5} , 2 – 2.25×10^{-4} , 3 – $11.25 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

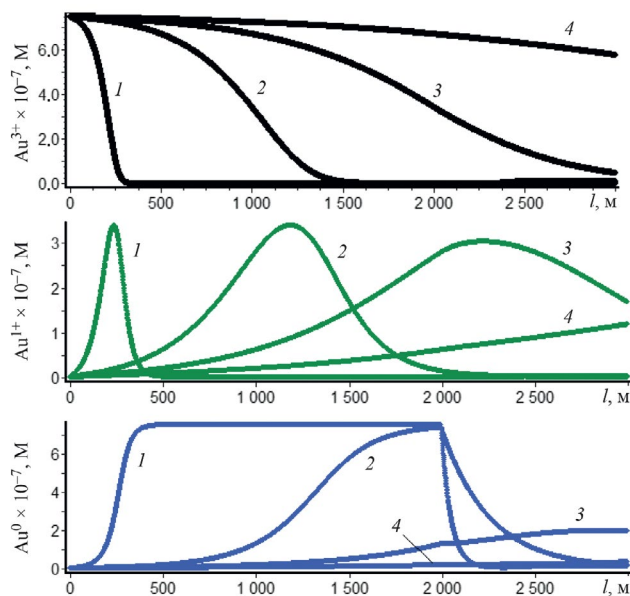


Рис. 8. Профили изменения концентраций Au^0 , Au^{1+} , Au^{3+} по длине протока (l) в момент времени $t = 3000 \text{ мин}$ при вариации скорости протока v : 1 – 0.1, 2 – 0.5, 3 – 1, 4 – 2 м/с.

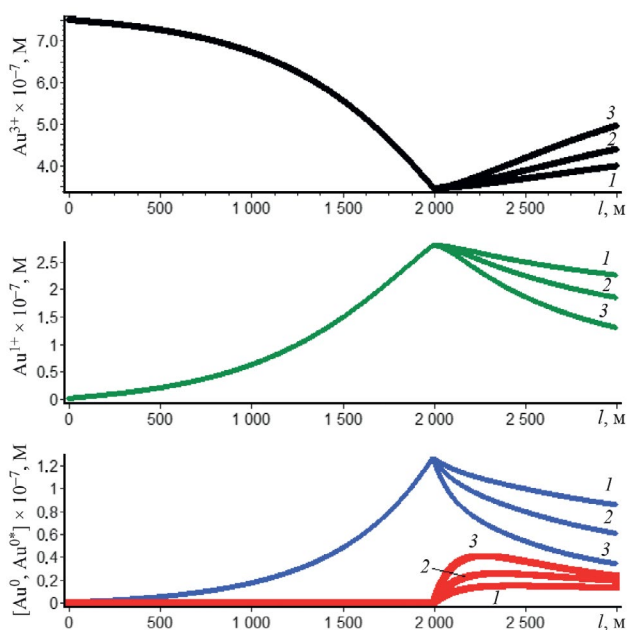


Рис. 9. Профили изменения концентраций Au^0 , Au^{1+} , Au^{3+} , Au^{0*} по длине потока (l) при вариации концентрации коагулянтов-“зародышей” B_0 : 1 – 2, 2 – 4, 3 – 8 М.

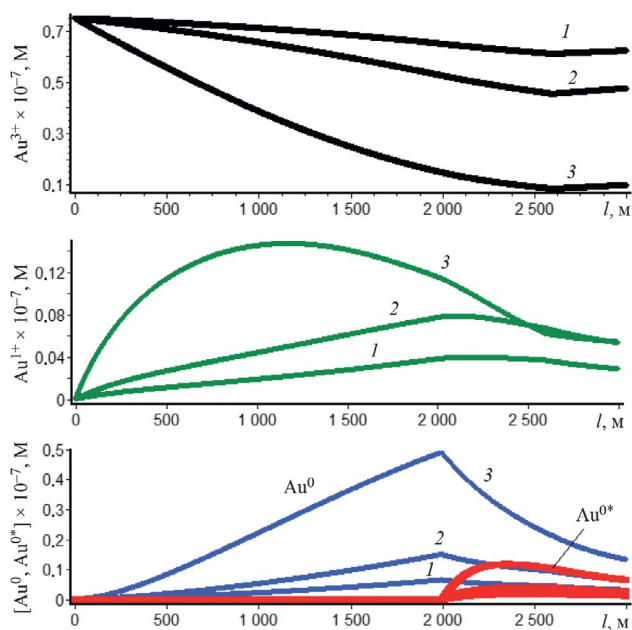


Рис. 10. Профили изменения концентраций Au^0 , Au^{1+} , Au^{3+} , Au^{0*} по длине потока (l) (слева) в момент времени $t = 1300$ и начальной концентрации на входе $\text{Au}^{3+}(0) = 7.5 \times 10^{-8} \text{ М}$ при вариации k_3R_0 : 1 – 9×10^{-5} , 2 – 2.25×10^{-4} , 3 – $11.25 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$;

рис. 10. Общий характер поведения системы естественным образом не изменился (сравнение рис. 7 и рис. 10). Однако, как и следовало ожидать уровень накопления целевого преципитата (Au^{0*}) существенно падает.

Таким образом, математическое моделирование поведения системы образования Au^0 в потоке демонстрирует, что положительными факторами увеличивающими выход целевого продукта (Au^0 и макрочастиц золота) являются увеличение концентрации восстановителя (R_0), увеличение концентрации инициатора коагуляции и роста “зародышей” (R_0) и уменьшение скорости потока (v).

Авторы выражают благодарность компании “Иликан” за финансовую поддержку исследования. Кинетическое моделирование процессов формирования макрочастиц золота выполнено в рамках государственного задания Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова № 121041500039-8 и Института биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук № 122041300210-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Билибин Ю.А. Основы геологии россыпей. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1955. 472 с.
2. Шило Н.А. Учение о россыпях. Теория россыпейобразующих рудных формаций и россыпей. Изд. 2-е, Владивосток: Дальнаука, 2002. 576 с.
3. Нестеренко Г.В. Происхождение россыпных месторождений. Новосибирск: Наука, 1977. 313 с.
4. Избеков И.Д. Образование и эволюция россыпей. Новосибирск: Наука, 1985. 189 с.
5. Вернадский В.И. История минералов земной коры. Т. 1. Вып. II. Л.: Научное химико-техническое изд-во, 1927. 197 с.
6. Петровская Н.В. Самородное золото (общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса). М.: Наука, 1973. 347 с.
7. Streltsov S.V., Roizen V.V., Ushakov A.V. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2018. V.115. I.40. P. 9945. <https://www.pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.1802836115>
8. Кузнецов Ю.А., Дубков А.А., Калиниченко В.Н. и др. // Недр Поволжья и Прикаспия. 2023. Вып. 111. С. 27.
9. Бернатонис В.К., Попов П.А. // Изв. Томского политех. ин-та. 1977. Т. 287. С. 6.
10. Воронников Б.А., Попова Л.М., Росляков Н.А. и др. // Изв. Томского политех. ин-та. 1968. Т. 134. С. 188.
11. Шабынин Л.Л. // Изв. Томского политех. ин-та. 1967. Т. 167. С. 67.
12. Сердюк С.С. Золотоносные провинции Центральной Сибири: геология, минералогия и перспективы освоения. Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. Красноярск: КНИИГИМС, 2004. 60 с.
13. Евсеев В.В., Немеров В.К., Серебренникова О.В. // Нефтегаз. дело. 2008. № 1. С. 1.
14. Таусон В.Л., Немеров В.К., Развозжаева Э.А. и др. // ДАН. 2009. Т. 426. № 4. С. 529. [Tauson V.L., Nemerov V.K., Razvozhaeva E.A. et al. // Dokl. Earth Sci. 2009. V. 426. P. 690.] <https://doi.org/10.1134/S1028334X09040400>
15. Сергеев Г.Б. Нанохимия: учебн. пособие. М.: Изд-во КДУ, 2015. 384 с.
16. Lo Nigro R., Fiorenza P., Pécz B., et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. I. 19. P. 3319. <https://doi.org/10.3390/nano12193319>
17. Аняри В.В., Дмитриенко С.Г., Горбунова М.В. и др. // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 1. С. 26. <https://doi.org/10.1134/S0044450219010055>
18. Дурович Е.А., Евтушенко Е.Г., Сенько О.В. и др. // Вестн. Росс. гос. мед. ун-та. 2018. № 6. С. 27. <https://doi.org/10.24075/vrgmu.2018.088>
19. Варфоломеев С.Д. Молекулярные основы интеллекта. М.: Изд-во МГУ, 2024. 290 с.
20. Коршунов А.В., Кашкан Г.В., Нгуен Х.Т. Т. и др. // Изв. Томского политех. ун-та. 2011. Т. 318. № 3. С. 12. <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/3644>
21. Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J. // Discussions of the Faraday Society. 1951. V. 11. P. 55.
22. Chow M.K., Zukoski C.F. // J. Colloid Interface Sci. 1994. V. 165. P. 97. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1210>
23. Patungwasa W., Hodak J.H. // Materials Chemistry and Physics. 2008. V. 108. I. 1. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.09.001>
24. Vityuk N.V., Eremenko A.M., Rusinchuk N.M., et al. // Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni. 2023. V. 14. I. 3. P. 310. <https://doi.org/10.15407/hftp14.03.310>
25. Rodriguez-Gonzalez B., Mulvaney P., Liz-Marzan L.M. // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 2007. V. 221. I. 3. P. 415. <https://doi.org/10.1524/zpch.2007.221.3.415>
26. Коршунов А.В., Перевезенцева Д.О., Коновчук Т.В. и др. // Изв. Томского политех. ун-та. 2010. Т. 317. № 3. С. 6. <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/3351>
27. Варфоломеев С.Д. Динамика неустойчивости. Кинетическое моделирование и методы управления. М.: Научный мир, 2021. 282 с.
28. Варфоломеев С.Д., Гуревич К.Г. Биокинетика. Практический курс. М.: Фаир-Пресс, 1999. 720 с.
29. Хусаинова А.Ш. Поведение золота в техногенно-минеральных образованиях месторождений

- золото-сульфидного типа: Автореф. дис. ... канд. гео.-мин. наук. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2020. 19 с.
30. *Воробьев А.Е., Хоноре Т.* // Вестник РУДН. Сер. Инженерные исследования. 2016. № 1. С. 78.
31. *Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Липко С.В. и др.* // Докл. Акад. наук. 2018. Т. 480. № 2. С. 210 [Tauson V.L., Kravtsova R.G., Lipko S.V. et al. // Doklady Earth Sciences. 2018. V. 480. No. 2. P. 210.] <https://doi.org/10.1134/S1028334X18050185>