

Н.В. Білан, В.Л. Пашкова

ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ КОМПЛЕКСІВ ЗОЛОТА З ПОВЕРХНЕЮ КВАРЦУ

N.V. Bilan, V.L. Pashkova

ELECTROKINETIC FEATURES OF INTERACTION OF GOLD COMPLEXES WITH QUARTZ SURFACE

У статті розглядаються умови утворення подвійного електричного шару на поверхні кварцу, що знаходиться у розчині. Проаналізовано вплив рН розчинів на форми перенесення комплексних сполук золота і їх осадження на кварцову матрицю. Отримані результати указують на істотне значення деформованих поверхневих зв'язків Si-Si{111} в процесах взаємодії на границях розділу золота, що узгоджується з припущеннями про ступінчастий розвиток процесів утворення силіцидоподібних зв'язків золота. Розвиток даного напрямку досліджень відкриває ефективніші шляхи для виявлення молекулярної структури силіцидоподібної маси системи і уточнення механізму розділення шарів. Описані процеси комплексоутворення і виділення золота як на субмікрорівні (наностани), так і на мікрорівні поверхневого шару (кластера).

Ключові слова: *поверхня, подвійний електричний шар, кварц, комплексні сполуки золота*

Моделі гідротермального процесу засновані, як правило, на конвективному перенесенні речовини із зони розчинення в зону зростання. Автори цих моделей вважають, що існує пряма аналогія між процесом вирощування кристалів у термоградієнтних умовах і функціонуванням природних систем мінералоутворення [1]. Проте у термоградієнтних моделях наявність значного температурного перепаду (необхідного для перенесення великої маси речовини) можлива тільки для жильних тіл вертикальної протяжності в сотні метрів. У цьому випадку різні зони жильних тіл розташовуватимуться в різних геотермічних зонах.

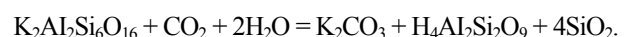
У гідротермальних умовах розчинність кварцу залежить від щільності розчину [2, 3]. Отже, у гравітаційно-диференційованих розчинах концентрація розчиненої кристалоутворюючої речовини також розподіляється відповідно до сталого градієнта щільності. У зв'язку з цим у верхніх шарах концентрація розчиненої речовини буде менша, ніж у нижніх щільніших шарах. За своєю дією температурний градієнт аналогічний гравітаційній диференціації. Так у зоні з вищою температурою мінерали розчиняються інтенсивніше, розчин насичується і шляхом конвекції переміщується в зону знижених температур. У цій зоні настає пересичення розчину (із-за знижених температур) і відбувається кристалізація.

Деякі закономірності розчинення кристалів кварцу в природних умовах на прикладі кришталеносних гнізд, приурочених до тектонічно активних зон, на думку

А.М. Асхабова [4], можна пояснити з погляду температурної або гравітаційної диференціації розчинів. Акти розчинення, що періодично повторюються, і регенерації кварцу, які вперше спостерігав В.В. Буканов [5], добре узгоджуються, по-перше, зі встановленими закономірностями формування багатого зруденіння – періодичні повторення етапів стиснення і розтягування, і, по-друге, з високою чутливістю щільніших розчинів до зміни тиску або температури – вони стають недонасиченими в нижніх зонах кришталеносних зон.

У роботах [6, 7] автори показують, що під час формування родовищ і утворення мінералів протікають електрохімічні процеси за принципом роботи гальванічних елементів. Ці процеси обумовлені властивістю мінералів і гірських порід накопичувати об'ємний заряд (електричне поле) і утримувати його [8]. У рудоносному розчині в процесі електрохімічних реакцій виникають не тільки градієнти щільності або гравітаційно-диференційований стан, але й якісні і кількісні зміни в електроліті. Наприклад, концентраційні зміни, зміни рН прикатодного шару, явище розшарування електроліту.

Кварц (SiO₂) є основним нерозчинним продуктом розпаду найбільш поширених у природі алюмосилікатів. Процес його утворення з алюмосилікату можна представити у вигляді схеми



ортотлаз

каолін

кварц.

Широкого розповсюдження набуло уявлення, що в подвійному електричному шарі на поверхні оксидів, що знаходяться в розчині, як потенціалвизначаючі іони виступають іони H^+ або OH^- , залежно від кислотності середовища. У результаті переважаючої адсорбції одного з цих іонів поверхня оксиду набуває відповідного заряду, причому знак заряду поверхні в тій або іншій області рН визначається кислотно-основними властивостями оксидів [9]. Наприклад, макроповерхня гідроксиду кремнію має яскраво виражені кислі властивості і тому в широкій області значень рН (вище за ізоелектричну точку 2,0 поверхня заряджена негативно)



Схему (1) можна прокоментувати таким чином. Поверхневий шар кварцу адсорбує n-е кількість гідроксильних груп, як наслідок розчин стає лужним і поверхня набуває негативного заряду. У свою чергу, негативно заряджена поверхня сорбує катіони водню (рис. 1). Частинки з подвійним електричним шаром створюють у даній дисперсійній системі, відповідну противоіонам, іонне мікросередовище – суспензійний ефект. При цьому суспензійний ефект зростає зі збільшенням концентрації дисперсної фази, а при постійній масовій концентрації дисперсної фази – зі збільшенням її дисперсності (зростає міжфазна поверхня і відповідно концентрація противоіонів). Суспензійний ефект зменшується з підвищенням концентрації електролітів у системі, що пов'язане із стисненням подвійного електричного шару.

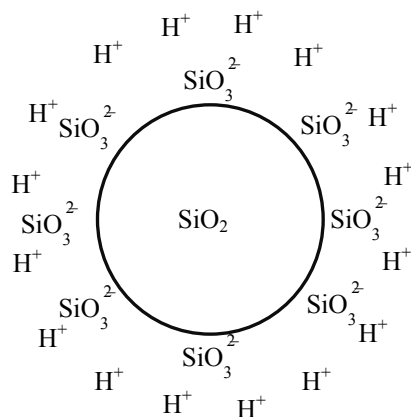
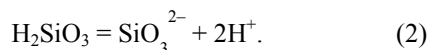


Рис. 1. Схема утворення подвійного електричного шару навколо частинки SiO_2 , що знаходиться у воді

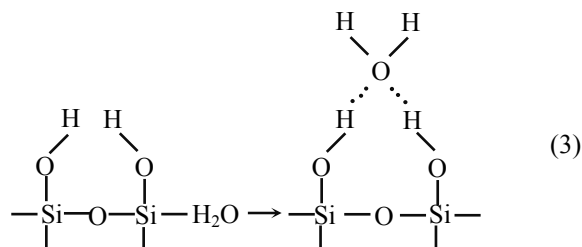
Ємність електричного шару характеризує кількісну здатність іоніту обмінювати противоіони, визначається числом іоногенних груп в іоніті і тому теоретично повинна бути постійною величиною.

Слід зазначити, що утворення подвійного електричного шару в результаті вибіркової адсорбції одного з іонів, присутніх у дисперсійному середовищі, може відбуватися і в тому випадку, коли добудови кристалічної решітки немає. А тому молекули SiO_2 на поверхні кварцу взаємодіють із дисперсійним середовищем, гідратуються і утворюють кремнієву кислоту, здатну іонізуватися



При цьому силікатні іони SiO_3^{2-} залишаються на поверхні кварцу, що обумовлює її негативний заряд, а іони водню переходять у розчин. Схематично подвійний електричний шар на поверхні частинок SiO_2 зображений на рис. 1.

Утворення водневого зв'язку може відбуватися по схемі (3). Адсорбція є локалізованою й викликається силами близькими до хімічних. У цьому випадку весь сформований системний комплекс у цілому буде електронейтральним. У цьому відношенні процеси, які протікають у комплексній системі шару, що набрякає, повинні аналізуватися з погляду впливу енергетичного бар'єру, що є макроскопічним аналогом енергії активації процесів, які ідуть на молекулярному або атомному рівні. При утворенні водневого зв'язку (3) енергія взаємодії адсорбтиву з адсорбентом досить велика і тому теплота, що виділяється під час такої адсорбції, значно більша за теплоту адсорбції речовин, схожих за геометричною формою і розміром молекул, але не утворюючих водневого зв'язку. Роль активаційних бар'єрів (середовищ) настільки значна, що система, яка практично не в змозі цей бар'єр подолати, може загальмуватися в розвитку і залишатися в цьому стані скільки завгодно довго. Поза сумнівом, що це може бути вирішальним для формування гідротермальної системи і подальшої її еволюції, на яку істотно впливають рН розчинів. Але рН розчину може впливати і на форму перенесення тієї або іншої речовини в розчині, що в результаті зумовлює хід осадження золота. Розглянемо це на прикладі з кремнеземом.

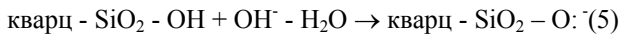


У лужному середовищі (1) вся кремнієва кислота знаходиться у вигляді простих іонів і молекул (рис. 1). Можливо, що не всі молекули H_2SiO_3 , що знаходяться на поверхні, іонізуються. Крім того, можлива і одноступінчата дисоціація на іони SiO_3H^- і H^+ , але це не відіграє важливої ролі. Важливо те, що потенціалвизначаючі іони заряджені негативно, противоіони – позитивно. Відомо, що в нейтральному і кислому середовищах частина кремнієвої кислоти заполімеризована. Ступінь полімеризації кремнієвої кислоти із збільшенням кислотності розчину зростає. Прогресуюча полімеризація призводить до утворення колоїдних частинок кремнієвої кислоти і формування золів, які найменш стійкі в області рН від 5 до 6, де процес гелеутворення йде вельми швидко. При рН більше 7 утворення гелю сповільнюється, а потім припиняється зовсім, що позначається на механізмі сорбції золота [10].

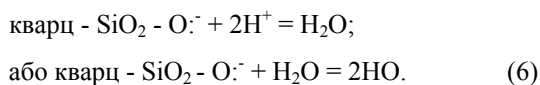
В особливому положенні знаходиться „вторинна“ вода мікросередовища, оскільки дисоціація її йде із значним поглинанням тепла



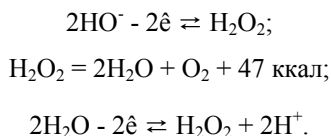
Тому ступінь дисоціації води під час нагрівання сильно збільшується. Електронна донорність оксигрупи в лужному середовищі посилюється внаслідок того, що кисень на поверхні набуває ефективного негативного заряду



Кисень сполучається з присутніми в реакційній суміші електропозитивними складовими частинами; у водному розчині, якщо розчин кислий, він сполучається з іонами водню, утворюючи воду, в інших випадках – з водою, з утворенням іонів гідроксилу

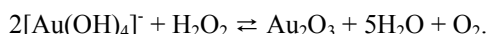


Згідно з вказаними вище поверхневими процесами (5, 6), важливо те, що окрім формування „вторинної“ дисперсної води, слід приділити увагу ще одній сполуці водню з киснем – перекису водню (H_2O_2). Для H_2O_2 розрахунок можна провести на основі розгляду двох різних шляхів утворення води

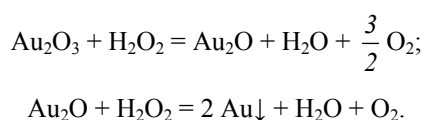


Слід відмітити, що окислювальна функція яскравіше виражена в H_2O_2 у кислому середовищі, отже, відновлювальна – у лужному.

При взаємодії H_2O_2 з чисто гідроксильними комплексами золота $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, утворюються відповідні перекиси, які слід розглядати як солі перекису водню. Наприклад, реакція з гідроксильними комплексами золота (III)



З погляду структури молекули солі перекису водню характеризуються присутністю перекисного ланцюжка з атомів кисню $\text{Au}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{Au}$ в структурній формулі перекису золота Au_2O_3 . Ці перекиси можна вважати солями радикала HO_2 . Вони легко розпадаються на радикали „надперекису“ водню $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$. Такий механізм руйнування пояснює сенс відновлювального розпаду перекису водню, який має місце, наприклад, у присутності оксиду золота (Au^{1+})



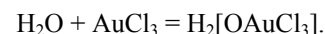
Отримані результати вказують на істотне значення деформованих поверхневих зв'язків $\text{Si}-\text{Si}\{111\}$ у процесах взаємодії на межі розділу золота, що утво-

джується з вказаними вище припущеннями про ступінчастий розвиток процесів утворення силіцидоподібних зв'язків золота, так би мовити, кластера. Необхідно підкреслити, що ступінь дисперсності може впливати на рівновагу хімічної реакції

$$-\Delta G_d = RT \ln(K_d/K), \quad (7)$$

де ΔG_d - приріст хімічної спорідненості, обумовлений дисперсністю; K_d/k – константи рівноваги реакції за участі речовин, що диспергують і не диспергують.

Зі збільшенням дисперсності підвищується активність компонентів (7), а відповідно до цього змінюється константа хімічної рівноваги в той чи інших бік, залежно від ступеня дисперсності початкових речовин і продуктів реакції. З тієї ж причини зі збільшенням дисперсності послаблюється зв'язок кристалічної води з речовиною. Так, в осіданні з частинок колоїдних розмірів кристалогідрат розкладається при нижчій температурі, ніж макрокристал. Золото не взаємодіє з хлороводневою кислотою, а колоїдне золото в ній розчиняється. Золотохлорводнева кислота виділяється у вигляді кристалів складу $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, які добре розчиняються у воді. Слід відмітити, що гідрозолі оксиду кремнію при $\text{pH} > 7,5$ термодинамічно стійкі до коагуляції. Разом із тим у них відбувається, хоча і дуже повільно, процес ізотермічної перегонки: розчинення або випаровування дрібних частинок, перенесення речовини від дрібних частинок до великих і зростання крупних частинок. Поверхневі сполуки нестійкі й легко десорбуються вже в чистому вигляді при зміні рівноважних умов. Слід зазначити, що при підвищених температурах і в гранично розбавлених розчинах оборотність сорбції порушується із-за самовідновлення частини комплексів золота, що знаходяться в одновалентному стані Au^I , $[\text{Au}^{III}\text{Cl}_4]$, $[\text{Au}^{III}\text{O}_2]$ і т.п., за рахунок диспропорціонування їх до атомного і тривалентного стану. Характерною особливістю Au^{3+} є різко виражена його схильність до утворення комплексних аніонів. Наприклад, при взаємодії солі AuCl_3 з водою виходить розчин аквакислоти по схемі



Розвиток і конкретизація вище наведених результатів дослідження відкривають ефективні шляхи для виявлення молекулярної структури силіцидоподібної маси системи і уточнення механізму розділення шарів.

Накопичений значний експериментальний матеріал для процесів комплексоутворення у всіх випадках підтверджує залежність швидкості заміщення лігандів від місцеположення транс-партнера. Наведене вище дозволяє вважати, що саме кінетичні дослідження реакцій заміщення дозволять розкрити ефект транс-впливу на прикладах комплексних сполук золота-III. Для того, щоб ефект транс-впливу виявився наочно, необхідною умовою разом із геометричним чинником є повільність протікання реакції заміщення. Молекули AuCl_3 є дімерами, тобто відповідають формулі Au_2Cl_6 , і всі їх атоми розташовані в одній площині, рис. 2.

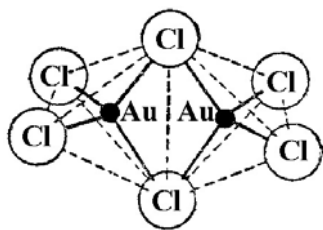
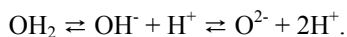


Рис. 2. Схема будови молекул Au_2Cl_6 .

Просторова структура молекул Au_2Cl_6 відповідає двом тетраедрам із загальним ребром (рис. 2). Кожен атом золота пов'язаний з чотирма атомами галогеніда, а кожен з центральних атомів галогеніду – з обома атомами золота. З двох зв'язків центрального галогеніду одна є донорно-акцепторною, золото функціонує як акцептор.

При подальшому посиленні поля комплексоутворювача зазвичай відбувається не закріплення зв'язку молекули води у внутрішній сфері, а її іонізація



Прикладами можуть служити комплексні іони в нейтральних розчинах гідроксохлоридного складу $[AuCl_3(OH)]$, разом з якими можуть бути присутніми і складніші комплекси складу $[AuCl_2(OH)_2]$, а в сильно лужних розчинах відбувається повний зсув з утворенням чисто гідроксильних комплексів $[Au(OH)_4]$. Комплексне приєднання води виявляється характерним лише для комплексоутворювачів. Втім, при комплексному приєднанні води основне значення має орієнтація її молекул, а не їх деформація („вторинної структури“ води). Оскільки подібний зсув може викликатися не тільки електростатичними ефектами, але й виникненням ковалентних зв'язків (5, 6). Таким чином, вплив одного з адентів на міцність комплексного зв'язку іншого найвиразніше виявляється саме під час транс-положенні кожного з них. Дійсно, наближення атомного остову комплексоутворювача до одного з адентів і відділення від протилежного обумовлює закріплення комплексного зв'язку першого і ослаблення зв'язку другого.

Зміни умов протікання процесів на межі розділу знаходять своє відбиття в зміні властивостей та ефективних характеристик міжфазного шару.

Вільне золото включає різні форми за принципом металевого стану, фазовою незалежністю від реалізації стану матриці [11]. Виділяють компактне макрозолото, кластерне золото, нанозолото, атомарний „газ“.

Власне золото підрозділяється на макрозолото восьми класів за розміром у мм: вельми велике >8 , велике >3 , середнє >1 , дрібне $>0,5$, дуже дрібне $>0,25$, вельми дрібне $>0,15$, тонке $<0,15$, пилоподібне $0,05$; і мікрозолото трьох класів за розміром: власне мікрозолото $>0,01$, кластерне золото $0,001$, нанозолото $0,001$.

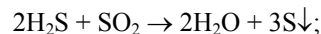
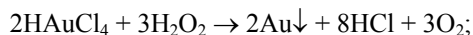
Таким чином, система Si–Au містить перехідний шар, що включає силіцидоподібні сполуки золота. Перехідний шар примикає до кремнієвої підкладки, на якій і формується практично чисте золото Au, зокрема, нанозолото, поверхня якого частково знаходиться у хімічному зв'язку з атомами Si. Необхідно підкресли-

ти, що в природі виділення нанозолота та утворення зв'язків Si{111}–Au пов'язане вже в самих початкових стадіях з відновленням Au і виділенням кластерного золота перехідного шару. Утворення силіцидоподібних зв'язків у системі кварц – міжфазний шар гідрозолу – наповнювач (золото) фіксується лише в області граней розділу {111}. Це вказує на важливу роль у цих процесах самої міжфазної межі, наприклад, у системі Si{111}–Au (зокрема під час нагріву системи) [12] на істотне значення можливої реалізації деформованих, розірваних зв'язків Si–Si на самій кварцовій підкладці і, що важливо, на відсутність вільних молекул H_2O у ході процесу відновлення золота.

Таким чином, порівняльний аналіз процесів виділення і формування на межі розділу золота вказує на важливу роль зв'язку суб- і мікросередовища і взаємодії в ньому Si і Au. При цьому сам факт появи розширення або напруженості шару, безпосередньо після його ущільнення, внаслідок утворення рідинно-пластичної фази, вказує на прояв шаром властивостей опору виходу летючих продуктів під час нагріву. У хімічному відношенні утворення рідинно-пластичної фази мікросередовища (відповідно фази, що включає „вторинну структуру“ води і „нерозчинні фрагменти“ молекул води) обумовлене процесами початкової деструкції або деполімеризації периферичної частини основних структурних одиниць кременевої маси.

Механізм обмінної сорбції золота може бути представлений з урахуванням донорно-акцепторної взаємодії поверхневих гідроксильних груп кремнезему (кварцу) з комплексами золота. Склад останніх залежно від pH розчинів, виходячи з найбільш вірогідного тривалентного стану золота, міняється від чисто хлоридних комплексів $[AuCl_4]^-$, характерних для кислих розчинів, до гідроксильних комплексів $[Au(OH)_4]^-$ у сильно лужних розчинах.

Конденсація кременевої кислоти природних водних кременезолів, або колоїдного кремнезему при збільшенні кислотності розчину приводить до додаткової дисперсності частинок. Частинки, що утворюються, можуть мати розміри від 5 до 100 нм і більше. Отже, формування природних гідрозолів, як правило, засноване на утворенні малорозчинних у воді сполук по реакціям відновлення, окислення, гідролізу, обміну та ін., наприклад



У результаті гідролізу утворюються малорозчинні у воді гідроксиди, частина яких набуває позитивного заряду (взаємодія з іонами водню). Гідроксиди виділяються переважно на частинках домішок, що сприяє укрупненню частинок. Активна кремнієва кислота є хорошим флокулянт. Вона прискорює процеси утворення пластівців і їх осадження, підвищує щільність агрегатів і осадів. У цьому відношенні механізм дії флокулянта H_2SiO_3 полягає в її адсорбції на

декількох частинках з утворенням полімерних містків, що зв'язують частинки в мікросередовищі між собою (рис. 1). При неоптимальних кількостях флокулянта може спостерігатися, навпаки, стабілізація дисперсної системи. Осадження і прилипання (адгезія) дисперсної фази на кремнеземах, зокрема на кварці, називається гетероадагуляцією. У даному випадку цей процес має велике значення для отримання покриттів, плівок, модифікації поверхні кварцу. Гетероадагуляції сприяє наявність протилежних зарядів на поверхнях взаємодіючих тіл при отриманні електрофоретичних покриттів золота.

Розглядаючи металевий наповнювач як сукупність двох підсистем (ансамблю іонізованих атомів золота, створюючих кристалічну решітку, і електронного газу, відповідального за макроскопічні електромагнітні властивості) необхідно також пам'ятати, що між поверхнею металевого наповнювача, покритою гідратованою оксидною плівкою кремнію, і функціональними групами спостерігаються різні хімічні зв'язки. Очевидно, загальне число зв'язків повинно бути менше кількості іонів золота, які вступають у іон-дипольну взаємодію, оскільки обмінні сили виявляються при спрямованості і більшому зближенні. Подальше вивчення трьохелементних систем типу кварц – міжфазний шар гідрозолу – наповнювач (золото) необхідно проводити з погляду їх підсистемної структуризації. Властивості міжфазного шару за своєю природою неоднорідні і анізотропні. Крім того, властивості міжфазного шару – складна функція хімічної природи компонентів, дисперсності і концентрації золота як наповнювача. Слід зазначити, що досягши критичних значень концентрацій золота очікуваного лавиноподібного зростання коефіцієнта тепло- і електропровідності системи не відбувається. Це вказує на наявність протяжних міжфазних шарів, міцно пов'язаних з поверхнею високодисперсного золота, і рівномірний розподіл частинок в об'ємі полімерної матриці кремнезему.

Список літератури

1. Балицкий В.С. Синтетические аналоги и имитация природных драгоценных камней / В.С. Балицкий, Е.Е. Лисицына. – М.: Недра, 1981. – 158 с.
2. Barton P.B. Some limitations of the possible composition of the ore-forming fluid / P.B. Barton // Econ. Geol. – 1957. – V. 52, №4. – P. 333–353.
3. Балицкий В.С. Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования / В.С. Балицкий. – М.: Недра, 1978. – 144 с.
4. Асхабов А.М. Процессы и механизмы кристаллогенезиса / А.М. Асхабов – Л.: Наука, 1984. – 168 с.
5. Буканов В.В. Горный хрусталь Приполярного Урала / В.В. Буканов. – Л.: Наука, 1974. – 212 с.
6. Хайретдинов И.А. Введение в электрогеохимию / И.А. Хайретдинов. – М.: Наука, 1980. – 255 с.
7. Нюссик Я.М. Электрохимия в геологии / Я.М. Нюссик, И.Л. Комов. – Л.: Наука, 1981. – 239 с.
8. Исследование дефектности микроклина методами аннигиляции позитронов электропроводности и им-

пульсного электромагнитного излучения / В.Н. Сальников, С.С. Кумеев, К.П. Арефьев, В.П. Килеев // Минерал. журн. – 1981. – №5. – С. 97–105.

9. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсионные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
10. Мицюк Б.М. Физико-химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма / Б.М. Мицюк, Л.И. Горобецкая. – Киев: Наук. думка, 1980. – 236 с.
11. Нарсеев В.А. Геохимия золота на пороге XXI века: модель „Двуликий янус“ / В.А. Нарсеев // Руды и металлы. – 2001. – №4. – С. 12–16.
12. Адамчук В.К. Оже-электронная спектроскопия границы раздела благородный металл – кремний; прямая и обратная системы / В.К. Адамчук, И.В. Любинецкий // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1989. – №5. – С. 104–109.

В статье рассматриваются условия образования двойного электрического слоя на поверхности кварца, находящегося в растворе. Проанализировано влияние pH растворов на формы переноса комплексных соединений золота и их осаждение на кварцевую матрицу. Полученные результаты указывают на существенное значение деформированных поверхностных связей Si-Si{111} в процессах взаимодействия на границах раздела золота, что согласуется с предположениями о ступенчатом развитии процессов образования силицидоподобных связей золота. Развитие данного направления исследований открывает эффективные пути для выявления молекулярной структуры силицидоподобной массы системы и уточнения механизма разделения слоев. Описаны процессы комплексообразования и выделения золота как на субмикроруровне (наносостояния), так и на микроуровне поверхностного слоя (кластера).

Ключевые слова: *поверхность, двойной электрический слой, кварц, комплексные соединения золота*

The article examines terms of double electric layer formation on the surface of quartz being in solution. Influence of pH of the solutions on the forms of the gold complex compounds transfer and their deposition on the quartz matrix has been analyzed. The results indicate the significance of the deformed superficial bonds Si-Si{111} in the interaction processes at gold interfaces. It confirms the supposition about phased development of gold silicide-like bonds formation processes. Development of the research opens effective ways of ascertainment of molecular structure of silicide-like mass of the system and specification of mechanism of layers division. The article describes processes of complex formation and extraction of gold both on the submicrolevel (nanostate) and on the microlevel of superficial layer (cluster).

Keywords: *surface, double electric layer, quartz, complex compounds of gold*

*Рекомендовано до публікації к.г.-м.н. Ю.Т. Хоменком
Дата надходження рукопису 23.07.10*