

УДК (66.0 + 51-7):622

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ЗОЛОТА В ДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СРЕДАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

¹Леоненко Н.А., ^{1,2}Веселова Е.М., ^{1,3}Ванина Е.А.

¹Институт горного дела ДВО РАН, Хабаровск, e-mail: leonenko@igd.khv.ru;

²Амурский государственный университет, Благовещенск, e-mail: veselovablg@gmail.com;

³Амурская государственная медицинская академия, Благовещенск, e-mail: evanina@yandex.ru

Проведено исследование теоретических подходов для описания процессов воздействия лазерного излучения на минеральные среды, содержащие ультрадисперсное золото, не извлекаемое гравитационными методами. В настоящей работе проанализировано формирование упорядоченных структур золота в дисперсионных минеральных средах, образуемых в результате воздействия лазерного излучения. Экспериментальное изучение изменения свойств природных дисперсных золотосодержащих минеральных объектов методами электронной, атомно-силовой микроскопии, а также рентгенофазового анализа показало, что по мере увеличения мощности энергетического лазерного воздействия образуются поверхностно неоднородные минеральные структуры золота в виде самоорганизующихся сфероподобных структур. В результате математического моделирования предложено описание взаимодействия лазерного излучения с дисперсионными минеральными средами двумерным уравнением теплопроводности, устанавливающим связь между временным и пространственным изменением температуры в любой точке облучаемого образца.

Ключевые слова: дисперсная минеральная среда, золото, лазерное воздействие, математическая модель, агломерация

STUDY OF THE FORMATION OF ORDERED GOLD STRUCTURES IN MINERAL DISPERSE MEDIUM UNDER LASER IRRADIATION

¹Leonenko N.A., ^{1,2}Veselova E.M., ^{1,3}Vanina E.A.

¹The Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences Mining Institute, FEB RAS MI,
Khabarovsk, e-mail: leonenko@igd.khv.ru;

²Amur State University, Blagoveshchensk, e-mail: veselovablg@gmail.com;

³Amur State Medical Academy, Blagoveshchensk, e-mail: evanina@yandex.ru

Theoretical approaches of processes of laser radiation to the mineral medium were investigated. Such media contain ultrafine gold, which is not recovered by gravity methods. In the present study we analyzed the formation of ordered structures of gold dispersion in mineral media, formed as a result of radiation exposure. Changing the properties of natural mineral objects dispersed gold was studied by electron, atomic force microscopy, X-ray diffraction. It was found that as the power of the laser energy impacts produced inhomogeneous surface structure of gold mineral in the form of self-organizing structures of spherical shape. As a result of mathematical modeling it was suggested to describe of the interaction of laser radiation with mineral dispersion media by two-dimensional heat equation, which establishes the connection between the temporal and spatial changes in temperature at any point in the irradiated sample.

Keywords: disperse mineral medium, gold, laser effects, mathematical model, agglomeration

Среди многообразия задач, связанных с воздействием сверхмощных потоков энергии, выделяются исследования воздействия лазерных потоков энергии для извлечения ценных компонентов при комплексной переработке минерального сырья, в том числе золотосодержащего. При воздействии внешних потоков энергии на минеральные среды в них происходят структурные перестройки, вследствие чего их состояние становится далеким от термодинамического равновесия. Изучение этих структурных изменений и изменений свойств дисперсионных минеральных сред является одной из актуальных задач современной химии. Одним из перспективных направлений по-

добных исследований является лазерная обработка тонкодисперсных минеральных сред. Это объясняется тем, что лазерное излучение создает как на поверхности, так и по объему материала высокие плотности теплового потока, достаточные для нагрева, плавления и испарения. Важное значение придается теоретическому анализу возможных радиационных эффектов после облучения минеральных сред.

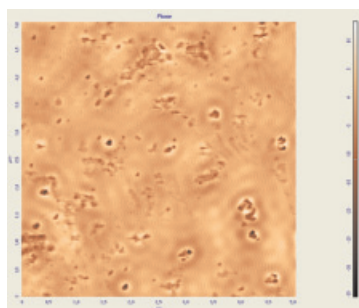
Целью настоящей работы является экспериментальное исследование процесса взаимодействия лазерного излучения с дисперсными минеральными средами и построение на их основе математической модели, описывающей данный процесс.

Исследования проведены на иттербиевой лазерной установке с волоконной системой передачи лазерного излучения ЛС-06. Максимальная мощность излучения ЛС-06 составляет 600 Вт, в работе мощность излучения задавалась программно и составляла от 90 до 210 Вт. Режим работы установки непрерывный, частота модуляции выходной мощности 5 кГц. Спектральная ширина 10 нм. Длина волны $\lambda = 1070$ нм.

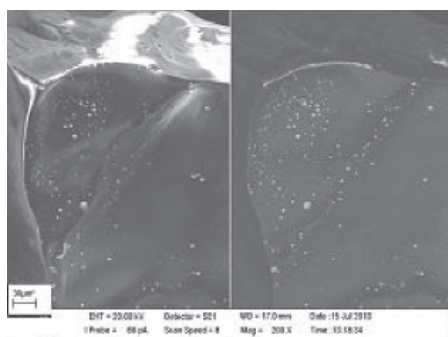
Необходимо отметить, что для исследований готовились природные золотосодержащие дисперсные образцы минерального сырья из высокоглинистых техногенных объектов дальневосточных россыпных месторождений. Для исследований отобраны дисперсные минеральные образцы размерностью частиц 71, 40 и 20 мкм.

Вещественный состав исходных дисперсных минеральных образцов и образцов после лазерной обработки изучен с помощью электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Атомно-силовая микроскопия проведена полуконтактным способом. На основании этих исследований можно утверждать о пространственной самоорганизации субмикронного золота. Изображение фазового контраста алюмосиликатного спека с субмикронным золотом после лазерной обработки представлено на сканограмме рис. 1 а. Электронно-микроскопические исследования образцов прове-

дены на растровом электронном микроскопе «LEO EVO 40HV» (Карл Цейс, Германия), оснащенном энергодисперсионным анализатором «INCA-ENERGY», представлены на рис. 1 б и 2. Съемка исследуемых объектов осуществлена с использованием детектора вторичных электронов (SE-детектор), позволяющего получать информацию о топографии объектов исследования. Дополнительно к детектору вторичных электронов (SE-детектор) использовался детектор обратно рассеянных электронов (QBS-детектор). С помощью QBS-детектора фазы с более высоким средним атомным числом при получении изображений отражаются в контрасте более ярко по сравнению с фазами с меньшим атомным числом. Поскольку разность атомных весов алюмосиликатной матрицы и включений исследуемых частиц золота велика, получалось более контрастное изображение, позволяющее визуально выявлять включения. Для проведения локального качественного и количественного химического анализа образцов применялся энергодисперсионный спектрометр (EDX) «INCA-ENERGY». Чувствительность метода составляет 0,1%. Диаметр электронного пучка ~ 20–30 нм, глубина проникновения – ~ 1 мкм, применявшееся ускоряющее напряжение – 20,00 кВ, ток пучка – 100 пА, образцы исследовались без предварительного напыления углеродом.



а



б

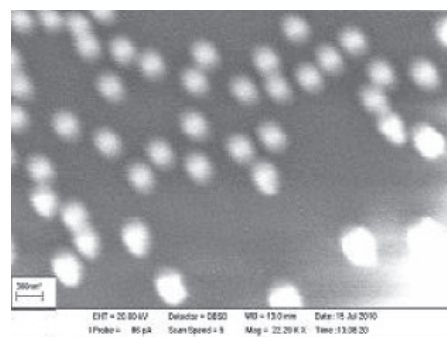


Рис. 1. Изображение фазового контраста алюмосиликатного спека с субмикронным золотом после лазерной обработки:
 а – атомно-силовая микроскопия, площадь сканирования 5×5 мкм;
 б – электронная микроскопия, размер нанометрических объектов золота 300 нм

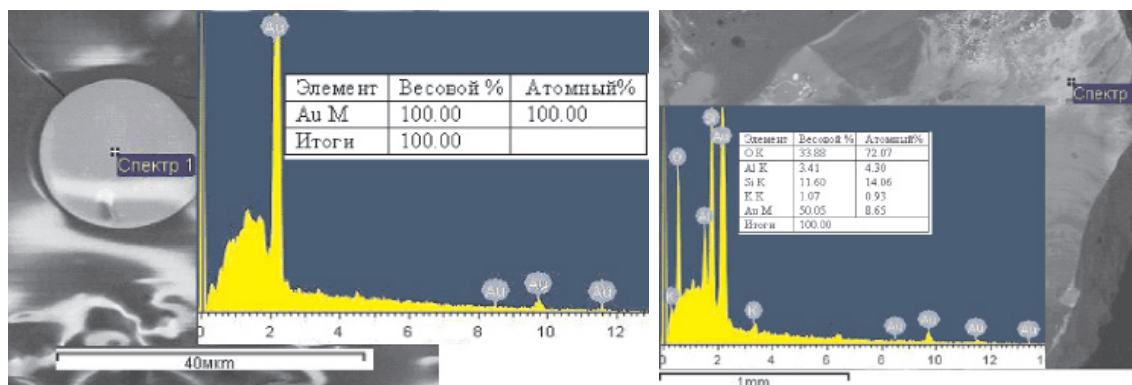


Рис. 2. Элементный анализ сферических золотин субмикронного размера в окружении алюмосиликатной матрицы

Также рентгенофазовым методом анализа исследовались образцы после лазерной обработки при различных интенсивностях энергетических потоков. Предварительно для рентгенофазового анализа каждый образец истирался в порошок. Подготовленные одинаковые навески помещались в рентгеновский дифрактометр. Полученные дифрактограммы представляли собой диаграммную ленту в координатах $I(2\theta)$. Где I – интенсивность дифракционного пика, мм; 2θ – угол поворота счетчика в градусах. Дифрактограммы исходного образца и образцов при различных мощностях лазерной обработки представлены на рис. 3.

Для каждого пика по значениям угла θ , пользуясь уравнением Вульфа – Брэгга, рассчитаны межплоскостные расстояния d :

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \theta}$$

Основные пики исходного материала соответствуют SiO_2 . Сравнивая дифрактограммы исходного образца (рис. 3 а) и образца после лазерной обработки при мощности излучения 60 Вт (рис. 3 б), видим, что интенсивность пиков уменьшается и часть пиков исчезает, базисная линия становится шире. На дифрактограмме для образца после ЛИ с мощностью 210 Вт (рис. 3 в) выявлено, что пики интенсивности стали размытыми, главный максимум интенсивности уменьшился почти в 10 раз и соответствует фазе $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, базисная линия стала широкой. Таким образом, установлены полиморфные превращения из одной формы кристаллической модификации алюмосиликатной матрицы в другую.

При использовании широкого спектра современных экспериментальных методик проведено исследование воздействия лазерного излучения на минеральные среды, содержащие ультрадисперсное и субмикронное золото, не извлекаемое гравитаци-

онными методами [3]. Определены основные закономерности лазерного воздействия на минеральные среды и процессов агломерации и концентрирования субмикронного золота. Установлено образование различных структур на поверхности золота [1, 5].

В результате лазерного воздействия пылевидные частицы силикатов превращаются в крупные оплавленные агрегаты, поверхность которых изобилует выемками, жеодами, сквозными дырами. Расплавленное золото, охлаждаясь, оседает в виде капель на стенках жезд и на поверхности алюмосиликатной матрицы. По данным электронной микроскопии для ультрадисперсного золота и оптической микроскопии для субмикронных частиц золота выявлено образование укрупненных частиц золота сферических форм. При отработке параметров иттербиевого лазерного источника (мощность излучения, фокусировка) отмечено скопление субмикронного золота пластинчатой, игольчатой форм на силикатной матрице образцов. На рис. 4 представлены цифровые изображения, полученные на оптическом микроскопе Discovery V12, визуализация объектов осуществлена с помощью программного обеспечения AxioVision, стрелками обозначены области концентрирования золота.

Изучение направленного изменения свойств природных дисперсных золотосодержащих минеральных объектов методами электронной, атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового анализа показало, что золото на поверхности алюмосиликатных спеков находится в виде самоорганизующихся сфероподобных структур. Выявлены закономерности агломерирования и концентрирования ультрадисперсного и субмикронного золота, не извлекаемого гравитационными методами. Приведённые примеры применения нетрадиционных технологий для извлечения ультрадисперсных

и субмикронных частиц золота позволяют считать, что решение проблемы трудно-извлекаемых форм благородных металлов возможно. Апробирован метод лазерной обработки золотосодержащих высокоглинистых песков, в результате которой происходит перераспределение вещества с концентрацией и агломерацией золота.

начальным и граничным условиями, на основании которого определены оптимальные параметры лазерного воздействия для получения частиц золота максимального размера, что облегчает их последующее извлечение [6].

Далее представлена двумерная математическая модель взаимодействия лазерного излучения с дисперсионными

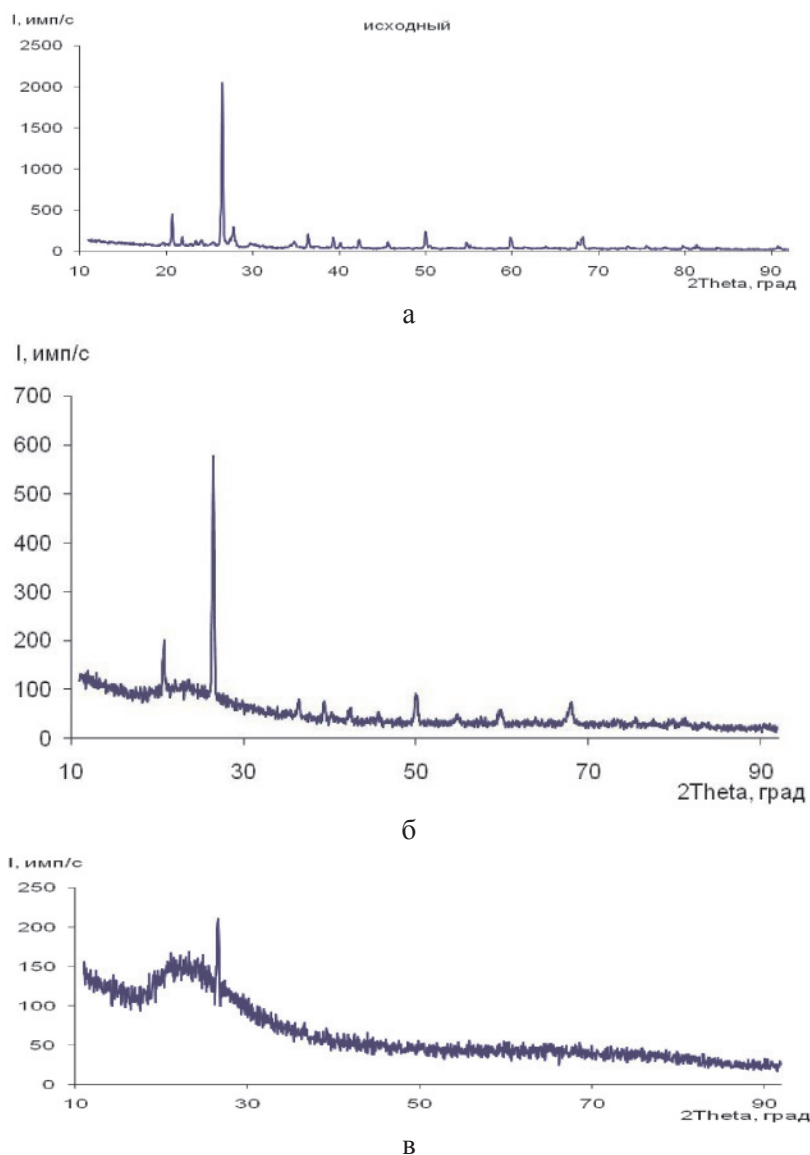


Рис. 3. Дифрактограммы рентгенофазового анализа:
 а – исходный образец; б и в – образцы, после лазерной обработки при мощности 60 и 210 Вт соответственно

Математическое обоснование

В работах [2, 4, 6] предложено описание процесса агломерации нелинейным уравнением теплопроводности в одномерном случае, учитывающим параметры лазерного излучения. Получено аналитическое решение этого уравнения в одномерном случае с заданными

минеральными средами, описывающая нестационарный перенос тепла при воздействии лазерного излучения.

Рассмотрим задачу теплообмена между лазерным пучком и образцом из минеральной дисперсионной среды, внешняя поверхность которого подвергается воздействию лазерного излучения с заданными параметрами.

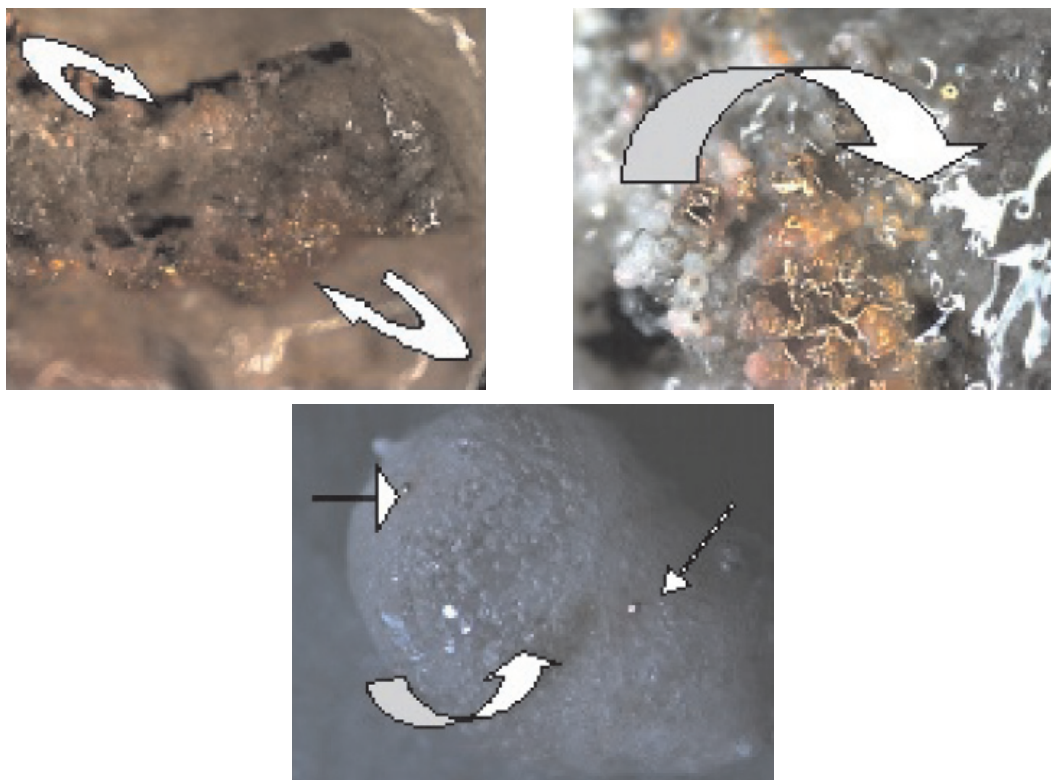


Рис. 4. Лазерное воздействие на ильмевые фракции, содержащие золото микронной крупности; фракция – 71 + 20 мкм

При постановке задачи принимаем, что теплофизические характеристики λ , ρ , c постоянны, где λ – коэффициент теплопроводности, c – удельная теплоемкость, ρ – плотность облучаемого образца.

Нестационарное двумерное уравнение теплопроводности запишем в виде

$$\frac{\partial T(x, y, t)}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x, y, t)}{\partial y^2} \right) + \frac{\omega}{\rho c S \tau}, \quad 0 < x < L_x, \quad 0 < y < L_y, \quad 0 < t < t_k \quad (1)$$

где x , y – декартовы координаты; t – время;

T – температура; $a = \frac{\lambda}{c\rho}$ – коэффициент температуропроводности; ω – мощность лазерного излучения; S – площадь пятна нагрева;

τ – длительность лазерного воздействия; L_x – ширина образца; L_y – толщина образца.

Длительность воздействия лазеров, работающих в непрерывном режиме, зависит от скорости сканирования v лазерного пучка по поверхности материала

$$\tau = \frac{2r}{v},$$

где r – радиус пятна воздействия лазерного пучка.

Дополним уравнение начальным и граничным условиями.

Начальное условие:

$$T(x, y) = T_0 \equiv \text{const.} \quad (2)$$

С начала и в течение всего процесса обработки на поверхности материала функционирует тепловой источник круглой формы с удельной мощностью q_ω , причем подводимая источником мощность полностью расходуется на нагрев тела.

Таким образом, граничное условие уравнения теплопроводности:

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_\omega = q_\omega(x, y, t), \quad (3)$$

где n – нормаль к поверхности образца.

Дифференциальное уравнение (1) вместе с начальным (2) и граничным (3) условиями дает полную математическую формулировку краевой задачи теплопроводности.

Заключение

Методами электронной, атомно-силовой микроскопии, а также рентгенофазового анализа исследованы изменения свойств

природных дисперсных золотосодержащих минеральных объектов. Проведенные исследования показали, что по мере увеличения мощности энергетического лазерного воздействия образуются поверхностно неоднородные минеральные структуры золота в виде самоорганизующихся сфероподобных структур.

Происходящие физические процессы описываются в рамках математических моделей. Разработана двумерная математическая модель взаимодействия лазерного излучения с дисперсионными минеральными средами, учитывающая размеры образца, длительность и мощность лазерного воздействия. Представлена полная математическая формулировка краевой задачи теплопроводности. Далее планируется определение критических параметров формирования дефектной упорядоченной структуры на поверхности дисперсионной минеральной среды.

Статья подготовлена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 13-05-00586.

Список литературы

1. Ванина Е.А. Исследование процессов лазерной агломерации ультрадисперсного и коллоидно-ионного золота / Е.А. Ванина, А.А. Гальцов, Н.А. Леоненко, Г.Г. Капустина // Перспективные материалы – Новые материалы и технологии. – 2011. – С. 144–148.
2. Ванина Е.А. Математическая модель процесса лазерной агломерации, основанная на распределении температурного поля в облучаемом образце / Е.А. Ванина, Е.М. Веселова, Н.А. Леоненко // Вестник Амурского государственного университета. – Благовещенск: АМГУ, 2012. – Вып. 59. – С. 51–54.
3. Леоненко Н.А. Лазерная агломерация ультрадисперсного золота из минеральных и техногенных ассоциаций высокоглинистых песков / Н.А. Леоненко, А.П. Кузьменко, М.В. Петерсон, Н.А. Кузьменко // Записки горного института. – 2007. – Т. 171. – С. 113–116.
4. Леоненко Н.А. Разработка научных основ извлечения субмикронных форм золота из техногенного сырья / Н.А. Леоненко, Е.А. Ванина, Е.М. Веселова, Г.Г. Капустина // Экологическая химия. – СПб.: ООО «Теза», 2013. – Т. 22. – № 3. – С. 1162–1168.
5. Леоненко, Н.А. Терморadiационная активация и формирование упорядоченных структур в дисперсных минеральных средах при лазерном воздействии / Н.А. Леоненко, Е.А. Ванина, А.А. Гальцов, Г.Г. Капустина, И.В. Силютин // Физика и химия обработки материалов, № 2. – 2011. – С. 18–25.

енко, Е.А. Ванина, А.А. Гальцов, Г.Г. Капустина, И.В. Силютин // Физика и химия обработки материалов, № 2. – 2011. – С. 18–25.

6. Leonenko N.A. Study of Nonlinear Effect about Laser-induced Processes of Nanodispersed Gold in Mineral Association / N.A. Leonenko, E.A. Vanina, G.G. Kapustina, E.M. Veselova // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 772. – P. 355–358 (doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.772.355).

References

1. Vanina E.A. Issledovanie protsessov lazernoy aglomeratsii ultradispersnogo i kolloidno-ionnogo zolota / E.A. Vanina, A.A. Galtsov, N.A. Leonenko, G.G. Kapustina // spetsialnyy vypusk zhurnala «Perspektivnye materialy» – «Novie materialy i tekhnologii». 2011. pp. 144–148.
2. Vanina E.A. Matematicheskaya model protsessa lazernoy aglomeratsii, osnovannaya na raspredelenii temperaturnogo polya v oluchaemom obraztse / E.A. Vanina, E.M. Veselova, N.A. Leonenko // Vestnik Amurskogo gosudarstvennogo universiteta. Blagoveschensk: AmGu, 2012. Vyp. 59. pp. 51–54.
3. Leonenko N.A. Lasernaya aglomeratsiya ultradispersnogo zolota iz mineralnykh i tekhnogenykh assotsiatsiy vysokoglinistykh peskov / N.A. Leonenko, A.P. Kuzmenko, M.B. Peterson, N.A. Kuzmenko // Zapiski gornogo institute. 2007. T. 171. pp. 113–116.
4. Leonenko N.A. Razrabotka nauchnykh osnov izvlecheniy submikronnykh form zolota iz tekhnogenno go syrya / N.A. Leonenko, E.A. Vanina, G.G. Veselova, E.M. Kapustina // Ekologicheskay khimiya. Sankt-Peterburg: OOO «Teza», 2013. T. 22. no. 3. pp. 162–168.
5. Leonenko N.A. Termoradiacionnaya aktivaziya i formirovanie uporyadochennykh struktur v dispersnykh mineralnykh sredakh pri lazernom vozdeystvii / N.A. Leonenko, E.A. Vanina, A.A. Galtsov, G.G. Kapustina, I.V. Silyutin // Fizika i khimiya obrabotki materialov, no. 2. 2011. pp. 18–25.
6. Leonenko N.A. Issledovanie nelineynykh effektov pod deystviem lazernogo izlucheniya v nanodispersnykh zolotosodergashikh mineralnykh assoziatsiykh / N.A. Leonenko, E.A. Vanina, G.G. Kapustina, E.M. Veselova // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 772. pp. 355–358 (doi: 10.4028/www.scientific.net/ARM.772.355)

Рецензенты:

Криштоп В.В., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики и теоретической механики, ФГБОУ ВПО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения», г. Хабаровск;

Шулюпин А.Н., д.т.н., заместитель директора, ФГБУН «Институт горного дела» Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Хабаровск.