

ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ БУРЫХ УГЛЕЙ ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ: ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

© 2012 г. В. А. Авраменко*, С. Ю. Братская*, А. С. Якушевич*, А. В. Войт*,
В. В. Иванов**, С. И. Иванников*

* Институт химии ДВО РАН

690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159; e-mail: sbratska@ich.dvo.ru

** Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,

690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159

Поступила в редакцию после доработки 04.05.2010 г.

Принята к печати 13.01.2011 г.

Выделены и охарактеризованы по элементному составу, кислотно-основным свойствам и молекулярно-массовому распределению гуминовые кислоты (ГК) углей шести буроголовных месторождений юга Дальнего Востока России с высокими содержаниями золота и элементов платиновой группы. Установлена обратная корреляция между зольностью углей и содержанием золота. Показано, что доля “органического золота”, связанного с гуминовыми веществами (ГВ) углей, может достигать 95%, а наиболее вероятной формой нахождения золота в бурых углях являются субмикронные частицы элементного золота, стабилизированные ГК. Квантовохимическими расчетами взаимодействия кластеров Au(0) с модельными фрагментами ГВ подтверждена возможность прочной хемосорбции ГВ на поверхности частиц элементного золота. Показано, что за счет различной стабильности коллоидов при центрифугировании щелочных экстрактов золотосодержащих бурых углей возможно селективное разделение свободных ГК и ГК, связанных с частицами золота, что может быть использовано для разработки технологий извлечения золота из углей без разрушения органической матрицы.

Ключевые слова: *бурые угли, золото, гуминовые кислоты, сорбция, наночастицы золота.*

Интерес к углеродсодержащему сырью как к альтернативному источнику благородных металлов уже несколько десятилетий поддерживается многочисленными сообщениями об обнаружении повышенного содержания золота и элементов платиновой группы (ЭПГ) в углях, торфах и черных сланцах [1–7]. Несмотря на некоторые противоречия, большинство авторов признает определяющую роль органического вещества (ОВ), в первую очередь, гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК), в аккумуляции благородных металлов в углеродистых породах. Предполагается, что в угленосные толщи металлы попадают с термальными водами [7, 8] в виде комплексов с ФК [9], которые вследствие меньшей молекулярной массы, чем у ГК, являются более мобильными. В дальнейшем металлы связываются с ГК, осаждаются и накапливаются в углеродсодержащих породах [10–12]. По литературным данным от 50 до 100% золота в углях, торфах и почвах может быть связано с ОВ. Так, в месторождениях Макум (Индия), характеризующихся ураганым содержанием золота (22–32 г/т), доля “органического золота” составляет 56–100% [13],

около 80% золота связано с гуминовыми веществами (ГВ) в углеродсодержащих осадочных породах месторождения Карлин (Невада, США) [7], до 43% золота связано с ФК и до 20% с ГК в почвах зон золоторудных месторождений Сибири [14], более 95% золота, обнаруживаемого в торфах юго-восточной части Западной Сибири, также связано с гумусовыми веществами [6].

Разработка методов эффективного извлечения золота из углеродсодержащего сырья и оценка их экономической целесообразности в значительной степени зависит от детального понимания особенностей взаимодействия ОВ с золотом. Несмотря на активные многолетние исследования как отечественных, так и зарубежных специалистов [15–23], до настоящего времени механизм взаимодействия ГВ с золотом остается дискуссионным. Одни авторы полагают, что аккумуляция золота в углеродистых породах происходит в форме комплексных соединений с ГВ [20, 23, 24], другие – поддерживают гипотезу о восстановлении мобильных ионных форм золота ГВ и осаждении нано- и тонкодисперсного элементного золота на естественных барьерах [7, 16–18].

Не исключается также возможность совместного протекания процессов восстановления ионного золота ГВ и образования металл-гуматных комплексов [9, 25].

Столь значительные различия в экспериментальных данных и предлагаемых механизмах взаимодействия золота с ГВ могут являться следствием разных условий проведения экспериментов, использования ГВ различного происхождения и степени очистки. Известно, что поведение ГВ в растворе и их взаимодействие с ионами металлов зависит от pH [10, 17, 26], температуры [27], ионного состава растворов [12]. Также отмечается влияние примесей [17, 21] на активность ГВ в процессах восстановления металлов. Учитывая влияние множества факторов на формы нахождения золота в углеродистых породах, для оценки потенциала конкретных месторождений представляется актуальным получение максимально полной информации о характеристиках ОВ, доле “органического золота” и механизме его связывания.

Целью данной работы было исследование свойств ГК бурых углей нескольких месторождений юга Дальнего Востока России, характеризующихся повышенными содержаниями золота и ЭПГ [27–29]; установление особенностей взаимодействия ГК с ионами золота (III), платины (IV) и палладия (II), а также оценка возможности выделения и концентрирования данных металлов из щелочных экстрактов бурых углей без разрушения органической матрицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были угли шести буругольных месторождений юга Дальнего Востока России (Ушумунского, Лучегорского, Чернышевского, Павловского, Раковского и Шкотовского). Пробы углей были высушены при комнатной температуре и растерты до фракции 0.2–0.5 мм.

Щелочные экстракты бурых углей были получены обработкой углей 0.1 М раствором NaOH при 60°C в течение 4 часов при соотношении твердая : жидкая фазы – 1 : 25. Экстракт был отфильтрован через фильтр “белая лента”, осадок промыт равным объемом дистиллированной воды, промывные воды объединены с фильтратом. Выделение и очистку ГК из экстрактов проводили согласно протоколу международного гуминового сообщества (IHSS). Зольность углей определяли по ГОСТ 11306-83, общий выход ГК – по ГОСТ 9517-94. Для определения общего выхода ГК бурые угли обрабатывали щелочным раствором пиррофосфорнокислого натрия в течение 1ч 15 мин, экстракт центрифугировали, остаток промывали 1% NaOH, осадок нагревали 2 ч на водяной бане с 1% NaOH, центрифугировали и про-

мывали. Все экстракты и промывные воды объединяли. Из полученного щелочного раствора осаждали ГК, используя 5% HCl. Общий выход ГК рассчитывали с учетом зольности, озоление проводили при 600°C.

Элементный состав ГК бурых углей определяли на CHNS-O анализаторе EuroEA 3000 (Eurovector, Италия) с пересчетом на беззольную массу ГК. Содержание золота, платины и палладия определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (Solaar M6, Thermo Electron, США). Образцы бурых углей и аликвоты щелочных экстрактов предварительно окисляли избытком царской водки, ионы Au(III), Pt(IV), Pd(II) концентрировали из отфильтрованных растворов на селективных сорбентах – тиокарбамилхитозанах [30], содержание металлов определяли после разложения сорбентов. Содержание золота в бурых углях Ушумунского месторождения определено методом нейтронно-активационного анализа в ядерно-геохимической лаборатории НИИ ядерной физики при Томском политехническом университете.

Сорбцию ионов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) на ГК бурых углей проводили из хлоридных растворов, полученных растворением порошков металлов в царской водке с последующим упариванием при добавлении трех порций HCl (конц.), при pH 1.5 в течение 72 часов. Содержание ионов металлов изменяли в диапазоне 0.5–30 мкг/мл при постоянном содержании ГК – 100 мкг/мл. Перед определением равновесных концентраций металлов в растворе пробы центрифугировали при 900 g в течение 2 мин (центрифуга Eppendorf 5702R, Германия). Кинетику сорбции исследовали в аналогичных условиях при начальном содержании ионов металлов 30 мкг/мл. Исследование сорбции ионов золота (III) на ГК при pH 7 проводили аналогично экспериментам при pH 1.5, добавляя в щелочной раствор ГК аликвоту раствора $H[AuCl_4]$, перед определением равновесных концентраций золота в растворах пробы доводили до pH 1 и центрифугировали при 900 g в течение 2 минут для полного осаждения ГК. Количество сорбированного металла рассчитывали по убыли концентрации золота в супернатантах.

Спектры поглощения растворов, содержащих 5, 10 и 20 мг/л ГК (pH 7), записывали на спектрофотометре UV-VIS 1650 (Shimadzu, Япония) через 8 суток после внесения ионов $[AuCl_4]^-$ в количестве 20 мг Au/л.

Определение молекулярно-массового распределения ГК бурых углей проводили методом препаративной гель-проникающей хроматографии на колонке с сорбентом Toyopearl 65 (размер колонки 18 мм × 390 мм). В качестве элюента использовали 0.01 М ацетатный буфер pH 7, в качестве стандартов для калибровки колонки – на-

триевые соли полистиролсульфоновой кислоты с молекулярными массами 210, 4300, 13000, 77000 и 150000 Да (Sigma). В процессе элюирования ГК (скорость 1 мл/мин) отбирали пробы объемом 5 мл, оптическую плотность которых определяли при длине волны 470 нм.

ИК спектры поглощения ГК и золы углей в таблетках KBr записывали на многофункциональном инфракрасном ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США) в диапазоне средних частот 4000–350 см⁻¹.

Для анализа протолитических свойств ГК методом потенциометрического титрования препараты ГК (6–10 мг) растворяли в 10 мл 0.1 М KCl с добавлением 0.2–0.4 мл 0.1 М KOH (рН около 10) до полного растворения препаратов. После добавления раствора HCl до достижения рН 2.5 проводили прямое титрование проб раствором 0.1 М KOH в атмосфере аргона в автоматической системе, включающей многоканальный иономер Orion 920A с комбинированным стеклянным электродом Orion 9102SC (Thermo, США), прецизионное дозирующее устройство Dosimat 765 (Metrohm, Швейцария) и персональный компьютер. Расчет спектров распределения функциональных групп по шкале кислотности (рК-спектров) проводили в соответствии с методом, который описан в работе [31].

Для исследования коллоидной стабильности растворов ГК с повышенным содержанием золота (модельные системы) к щелочным экстрактам углей Лучегорского месторождения добавляли растворы хлоридов золота (III) в форме H[AuCl₄] и оставляли для установления равновесия на 72 ч, рН 7. После подготовки экстрактов описанным способом величину рН в отдельных порциях доводили до 3; 4; 5 и 6 ед., пробы центрифугировали в течение 5 минут при 1500 г (центрифуга Eppendorf 5417R). Щелочной экстракт бурого угля Павловского месторождения с природным содержанием золота (содержание золота в угле 0.19 г/т) разделяли на порции, рН которых доводили до рН 3.5; 4 и 5 ед. и центрифугировали при 1500 г. Супернатанты и осадки после центрифугирования разделяли и анализировали на содержание золота (методом атомно-абсорбционной спектроскопии) и ГК (методом спектроскопии, длина волны 470 нм). Эффективность извлечения золота из щелочных экстрактов рассчитывали как процент перехода золота в осадок после центрифугирования.

Рентгеноспектральный микроанализ проводили на микроанализаторе JXA 8100 (JEOL, Япония) с тремя волновыми спектрометрами, доукомплектованном энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight (OXFORD Instruments, Англия). Растры распределения золота получены в режиме вторичных электронов.

Таблица 1. Содержание платины и палладия в бурых углях месторождений юга Дальнего Востока России

Месторождение	Число проб	Pt, г/т	Pd, г/т
Лучегорское	6	0.014 ± 0.008	0.009 ± 0.002
Чернышевское	2	0.03 ± 0.02	0.009 ± 0.003
Павловское	4	0.05 ± 0.05	0.0100 ± 0.0008
Раковское	1	0.0230	0.0020
Шкотовское	1	0.0480	0.0050

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбранные для исследования угли шести буругольных месторождений юга Дальнего Востока России принадлежат к различным угленосным бассейнам – Среднеамурскому, Бикино-Уссурийскому, Ханкайскому и Южно-Приморскому. Месторождения локализованы в континентальных кайнозойских впадинах, углевещающие отложения которых имеют палеоген-неогеновый или неогеновый возраст. Эти типично бурые угли относятся к группе гумолитов и реже к группе сапрогумолитов. Для углей всех месторождений отмечено повышенное содержание платины, палладия (табл. 1), а содержание золота варьирует от 0.03 до 0.8 г/т (рис. 1), достигая максимальных значений 0.6–0.8 г/т в пробах Лучегорского и Павловского месторождений. На рис. 1 четко прослеживается обратная корреляция между содержанием золота и зольностью углей, что позво-

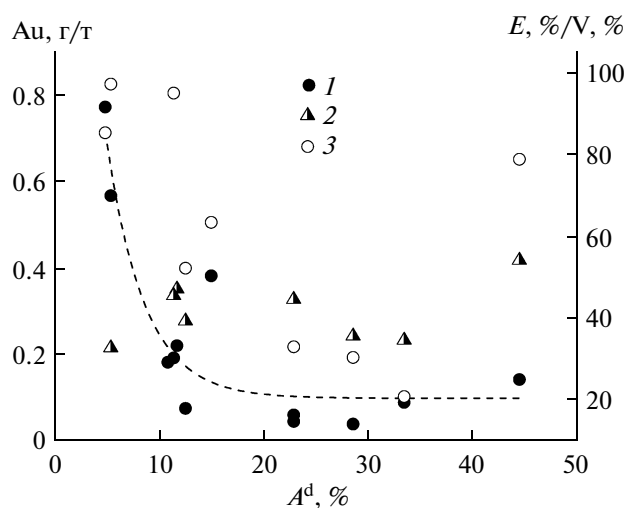


Рис. 1. Зависимость 1 – содержания золота, 2 – общего выхода ГК (V, %), 3 – эффективности перевода золота в щелочной экстракт бурых углей (E, %) от зольности (A^d, %) бурых углей месторождений юга Дальнего Востока. Пунктирная линия соответствует аппроксимации зависимости содержания золота от зольности углей.

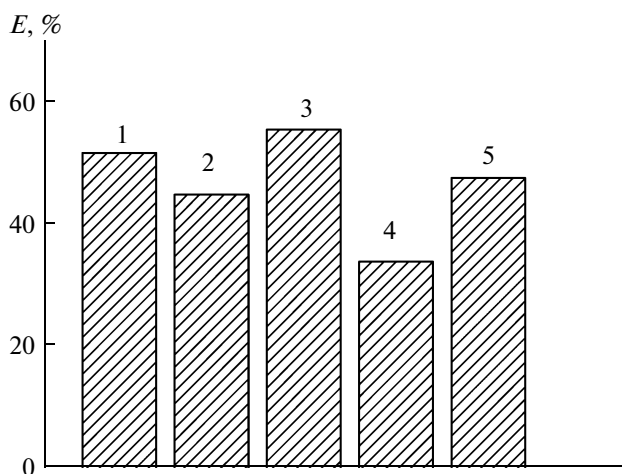


Рис. 2. Влияние условий щелочной экстракции на эффективность перевода золота в экстракт (E , %) на примере бурого угля Павловского месторождения, содержание золота 0.073 г/т: 1 – 0.1 М NaOH, 6 ч, $T = 60^\circ\text{C}$; 2 – 0.1 М NaOH, 24 ч, $T = 20^\circ\text{C}$; 3 – 1 М NaOH, 6 ч, $T = 60^\circ\text{C}$; 4 – 0.1 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 6 ч, $T = 60^\circ\text{C}$; 5 – 0.1 М NaOH/0.5% H_2O_2 , 6 ч, $T = 60^\circ\text{C}$.

ляет говорить о преимущественно органической форме нахождения золота.

Приуроченность аномальных количеств золота к малозольным углям и торфам юго-восточной части Западной Сибири уже отмечалась в литературе [6], но отчетливо выраженная обратная корреляция между содержанием золота и зольностью была установлена только для торфов. На отсутствие корреляции между зольностью и содержанием золота в пластах антрацита указывали также авторы работы [1]. Вместе с тем, ряд авторов предполагает, что трудности в установлении корреляции между содержанием органического углерода и золота в углеродсодержащих породах могут быть обусловлены различной сорбционной способностью углеродистых веществ, находящихся на различных стадиях морфогенеза [21, 32, 33], и возможностью выноса золота из пород в результа-

те упорядочивания углеродистого вещества и отщепления кислородсодержащих функциональных групп в процессе метаморфизма [21, 32].

Подтверждением взаимосвязи ОВ с золотом в бурых углях юга Дальнего Востока России является высокая эффективность выхода золота в экстракты при обработке углей щелочными реагентами – растворами NaOH и пирофосфата натрия. Предварительные эксперименты показали, что оптимальными условиями максимального перевода золота из углей в жидкую фазу экстракта является обработка 0.1 М раствором NaOH в течение 6 ч при температуре 60°C (рис. 2). Дальнейшее увеличение концентрации щелочного реагента, времени контакта, а также введение окислителя (перекиси водорода) не приводят к значительному повышению степени извлечения золота. Как видно из рис. 1, эффективность перехода золота из углей в щелочные экстракты для малозольных углей с наибольшим содержанием золота достигает 95%, а для углей средней зольности – 30–60%. По данным Середина В.В. [34], относящего повышенное содержание золота к минеральной части бурых углей, доля “органического золота” в углях Павловского месторождения может достигать 50%, что достаточно хорошо коррелирует с полученными нами данными.

Для установления особенностей взаимодействия ГК бурых углей исследованных месторождений с ионами благородных металлов и определения наиболее вероятных форм нахождения золота выделенные ГК были охарактеризованы по элементному составу, кислотно-основным свойствам и молекулярно-массовому распределению.

Средний элементный состав ГК бурых углей региона соответствует литературным данным для низкокалорийных бурых углей [35]: С – 57 ± 2 мас. %, Н – 4.8 ± 0.2 мас. %, О – 35 ± 3 мас. % и N – 2.8 ± 0.4 мас. % (табл. 2), сера в количестве 6 мас. % была обнаружена в единственной пробе угля Павловского месторождения. Полученные значения свидетельствуют о высокой ароматичности углей (Н/С атомное отношение 0.98 ± 0.07) и высоком

Таблица 2. Элементный состав ГК бурых углей месторождений юга Дальнего Востока (N – количество проб)

Месторождение	N	Содержание, $\frac{\text{мас. \%}}{\text{ат. \%}}$				Атомные отношения	
		С	Н	О	N	Н/С	О/С
Павловское	3	57 ± 2	4.6 ± 0.3	33 ± 5	2.6 ± 0.1	0.96 ± 0.03	0.45 ± 0.10
		39 ± 1	39 ± 2	18 ± 3	1.6 ± 0.1		
Лучегорское	3	58.4 ± 0.9	4.8 ± 0.3	34.2 ± 0.1	2.6 ± 0.5	0.99 ± 0.07	0.5 ± 0.2
		40 ± 2	40 ± 2	17.9 ± 0.3	1.5 ± 0.3		
Ушумунское	2	57 ± 2	5.0 ± 0.2	34 ± 2	3.2 ± 0.2	1.06 ± 0.01	0.45 ± 0.04
		39.1 ± 0.8	41.2 ± 0.7	17 ± 1	1.9 ± 0.1		

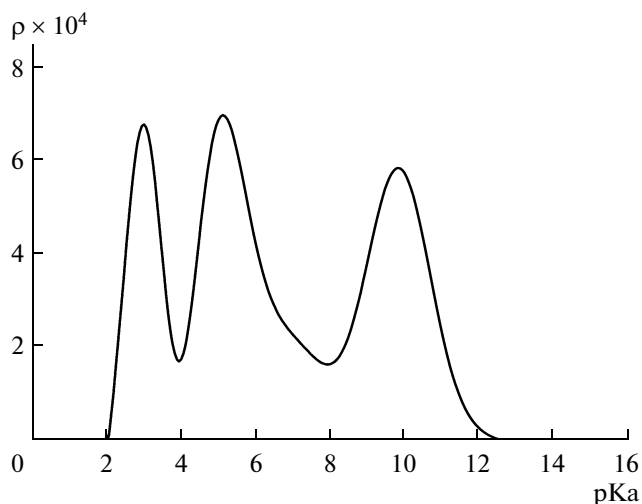


Рис. 3. pK-спектр ГК Ушумунского месторождения.

содержании кислородсодержащих функциональных групп (О/С атомное отношение 0.5 ± 0.1). Для установления характера распределения функциональных групп по шкале кислотности, на основании данных прямого потенциометрического титрования, были рассчитаны pK-спектры ГК (рис. 3). Вид pK-спектров аналогичен для всех ГК исследованных угольных месторождений (Ушумунского, Лучегорского и Павловского), а средние значения pK и концентрации (С) функциональных групп составляют $pK_1 = 2.9 \pm 0.3$, $pK_2 = 5.2 \pm 0.2$, $pK_3 = 9.9 \pm 0.1$, $C_1 = 1.7 \pm 0.5$ моль/кг, $C_2 = 2.3 \pm 0.2$ моль/кг, $C_3 = 2.2 \pm 0.3$ моль/кг, соответственно. Первые два пика pK-спектра соответствуют карбоксильным группам ГК, третий пик в области высоких значений pK – титруемым фенольным группам. Рассчитанное из pK спектров среднее содержание всех титруемых кислотных групп в ГК углей трех указанных месторождений составляет 6.2 ± 0.9 моль/кг, при значительном вкладе карбоксильной кислотности – 3.9 ± 0.2 моль/кг, что несколько выше литературных данных для ГК бурых углей – $2.0–3.6$ моль/кг [36], 3.64 моль/кг [35]. Высокая карбоксильная кислотность свидетельствует о высокой коллоидной стабильности данных ГК в растворах и потенциально высокой активности в процессах комплексообразования с ионами металлов. Вместе с тем, кроме состава и содержания ионизируемых функциональных групп значительное влияние на поведение ГК в растворе оказывает их молекулярно-массовое распределение.

Характеристические молекулярно-массовые распределения для ГК Павловского и Ушумунского месторождений приведены на рис. 4. Так как применение гель-проникающей хроматографии к исследованию ГК осложняется проявлением неэксклюзионных эффектов – явлений сверхэкс-

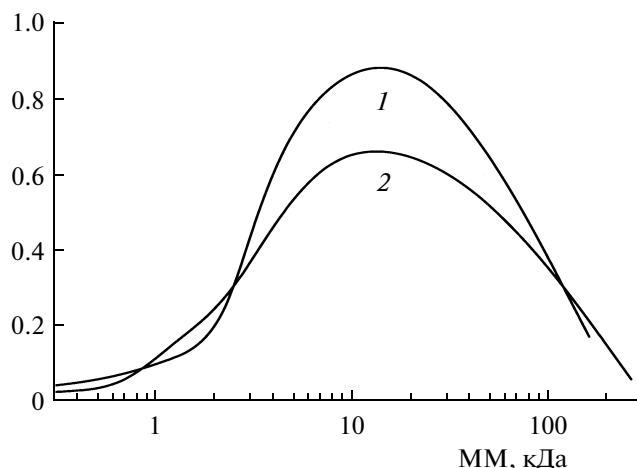


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение ГК бурых углей 1 – Павловское месторождение; 2 – Ушумунское месторождение.

клюдии и специфической сорбции [36], большое значение имеет оптимальный выбор элюента. Элюирование ГК 0.028 М фосфатным буфером (pH 6.8), хорошо зарекомендовавшим себя при исследовании широкого спектра ГК [36], в нашем случае приводило к значительной адсорбции ГК на материале колонки. Более подходящим для элюирования ГК в данной системе оказался 0.01 М ацетатный буфер (pH 7), выбор которого базировался на результатах, полученных Перавори с соавторами [37]. Как видно на рис. 4, ГК бурых углей характеризуются широким мономодальным молекулярно-массовым распределением с максимумом в области $15–20$ кДа. Нужно отметить, что литературные данные о молекулярно-массовом распределении нефракционированных ГК бурых углей крайне ограничены. Вместе с тем, найденные средние значения молекулярной массы достаточно близки к величинам, полученным для ГК углей – 19.3 кДа в работе [35].

К сожалению, использование буферных растворов для элюирования ГК с повышенными относительно природных концентраций содержанию золота приводило к значительному увеличению сорбции ГК. Как будет показано ниже, результатом взаимодействия ионов золота (III) с ГК бурых углей является формирование коллоидного золота, стабильность которого в большей степени зависит от ионной силы, что не позволяет получить достоверное молекулярно-массовое распределение для системы ГК-коллоидное золото в тех условиях, которые применялись при анализе ГК. Вместе с тем, ранее мы показали, что при использовании в качестве элюента воды (pH 7), несмотря на определенное влияние неэксклюзионных эффектов, можно с уверенностью говорить об элюировании коллоидного золота в области объемов, соответствующих более высо-

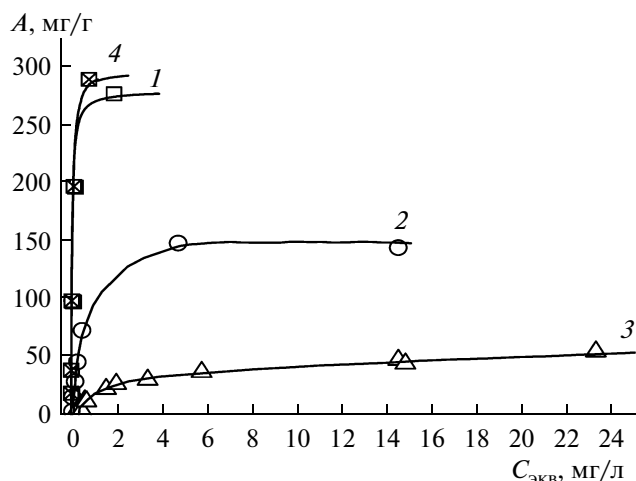


Рис. 5. Величины сорбции (A) ионов благородных металлов ГК бурых углей: 1 – Au(III), pH 1.5; 2 – Pd(II), pH 1.5; 3 – Pt(IV), pH 1.5; 4 – Au(III), pH 7.

ким молекулярным массам по сравнению с исходными препаратами ГК [38]. При этом характер молекулярно-массового распределения в системах ГК, содержащих ионы Pt(IV) и Pd(II) не изменялся, а кривые элюирования металлов совпадали с выходом ГК, что говорит об отсутствии преимущественного связывания данных металлов с определенными фракциями ГК [38].

Для уточнения полученных ранее предварительных данных о вероятных различиях в механизмах связывания ионов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) [38] были проведены дополнительные исследования кинетики сорбции ионов благородных металлов на ГК и установлено влияние pH на сорбционные свойства ГК в системе ГК-золото(III). Как видно на рис. 5, величины сорбционной емкости ГК по отношению к ионам благородных металлов изменяются в ряду Au > Pd > Pt. Величины сорбционных емкостей ГК по золоту, полученные при pH 1.5 и 7, отличаются незначительно, но при этом на порядок превышают значения, приводимые для ГК, с которыми золото (III) предположительно связывается с образованием комплексных соединений [39]. Сорбционные емкости ГК по платине (IV) и палладию (II), хоть и несколько выше приводимых в литературе значений для бурых углей [22], в целом не противоречат данным для комплексов ГК с этими металлами. Для количественной оценки комплексообразующих свойств ГК с ионами Pt(IV) и Pd(II) соответствующие изотермы сорбции металлов были линеаризованы по методу Ван дер Берга – Ружича – Ли [40]. Рассчитанные условные константы комплексообразования (K_{ML}) составили 1.68×10^6 и 1.03×10^5 для палладия и платины, соответственно.

Видимые различия в кинетике сорбции ионов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) (рис. 6) также поддержива-

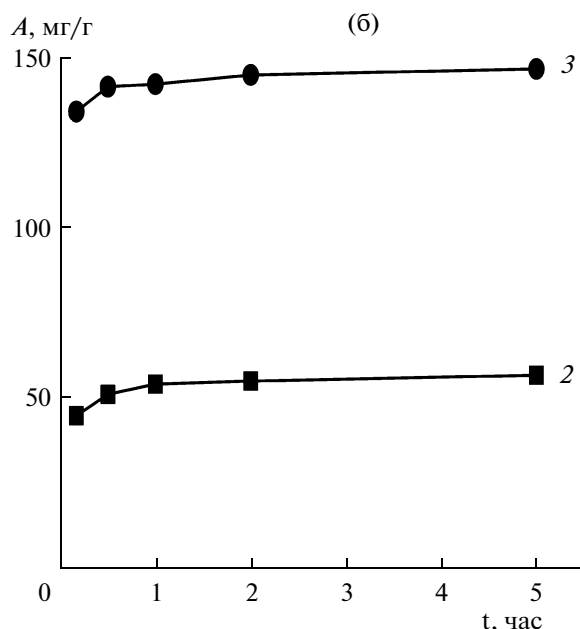
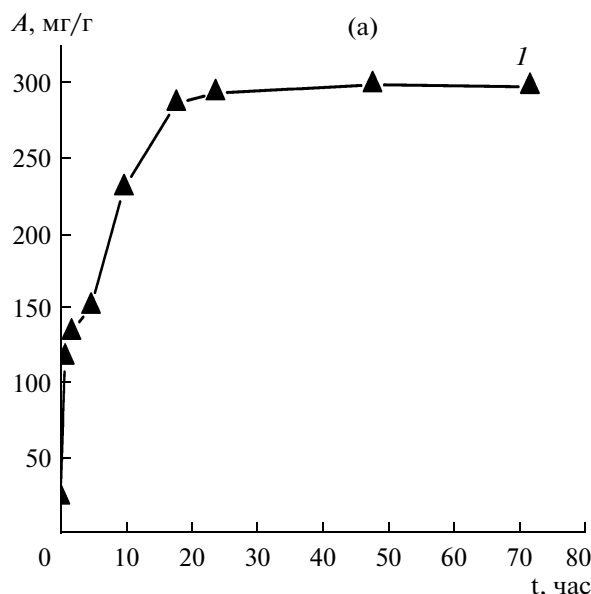


Рис. 6. Кинетика сорбции (A) на ГК бурых углей, pH = 1.5: 1 – Au(III); 2 – Pt(IV); 3 – Pd(II).

ют гипотезу о возможности протекания в системе ГК/ионы золота (III) взаимодействий, отличных от реакций комплексообразования. Значительно более продолжительное время установления равновесия при взаимодействии ГК с ионами золота – 18–24 часа может быть связано с протеканием редокс-процессов и формированием коллоидного золота. Восстановление золота (III) в присутствии ГК бурых углей до элементарного состояния подтверждается данными спектрофотометрии (рис. 7), широко используемой для регистрации коллоидов золота в растворе [41–42] по характерному поглощению в области 500–600 нм.

В спектрах поглощения растворов ГК различных концентраций после добавления в них равных количеств $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ наблюдаются характерные для коллоидов золота пики. Максимумы поглощения при уменьшении концентрации ГК сдвигаются в область длинных волн, что свидетельствует об увеличении размера частиц. С применением формулы Хлебцова [43], связывающей положение максимумов в спектре поглощения растворов коллоидного золота с размером частиц, для систем ГК-золото было установлено, что при уменьшении концентрации ГК в растворе, увеличивается размер образующихся коллоидов золота. Так при концентрации ГК – 20 мг/л максимум спектра поглощения приходится на 520 нм, 10 мг/л – на 530 нм и при 5 мг/л – на 545 нм, что соответствует образованию частиц коллоидного золота с размерами частиц 15, 43 и 71 нм. Предпринятая попытка использовать для оценки размера частиц золота в растворе гуматов метод фотон-корреляционной спектроскопии оказалась неудачной для растворов ГК с концентрацией 20–100 мг/л вследствие значительного вклада собственных коллоидов ГК и трудности достоверной интерпретации данных. В целом полученные в системах ГК-Au(III) данные подтверждают известную обратную зависимость размера коллоидов золота от количества восстановителя [41, 42]. Результаты исследования кинетики восстановления золота (III), приведенные на рис. 7б, достаточно хорошо согласуются с данными, полученными при исследовании кинетики сорбции – в обоих случаях равновесие достигается в течение десятков часов, при этом скорость установления равновесия зависит от соотношения ГК/Au(III).

По результатам ИК-спектрометрического исследования золы бурых углей (рис. 8) установлено, что основным компонентом зольности является кварц, идентифицируемый по характеристическим полосам поглощения с максимумами при $\sim 1164, 1093, 798, 778, 695, 397$ и 372 см^{-1} . Стоит отметить, что восстановление ионного золота наблюдалось в растворах, содержащих высокоочищенный препарат ГК (зольность 0.7%), что противоречит выводам авторов обзора [21] о доминирующем влиянии примесей, в том числе компонентов зольности, при восстановлении золота ГВ.

Несмотря на полифункциональность и высокую структурную гетерогенность ГК, для оценки участия различных функциональных групп ГК во взаимодействии с ионами металлов в ряде случаев используют метод ИК-спектрометрии [25, 44]. На приведенных на рис. 8 ИК-спектрах исходных ГК и ГК, связанных с золотом, достаточно отчетливо проявляются изменения в областях спектров, соответствующих фенольным группам ($\sim 1200 \text{ см}^{-1}$), карбонильным группам, в том числе в хинонах и ароматических альдегидах ($1690\text{--}1720 \text{ см}^{-1}$), которые, согласно литературным данным, опреде-

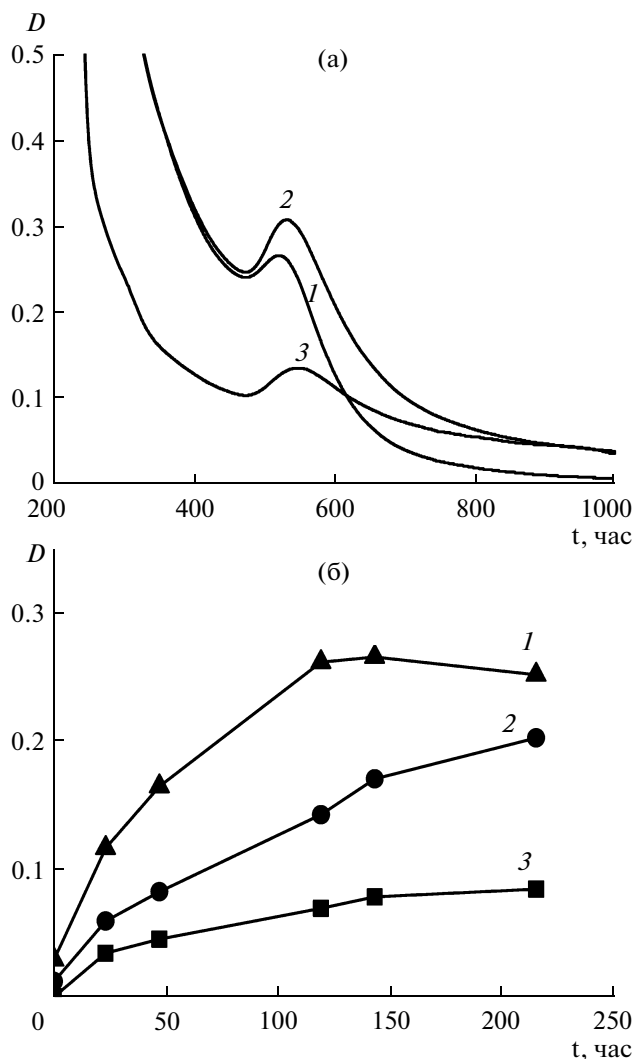


Рис. 7. Спектры поглощения (D) коллоидного золота (20 мг/л) (а) и кинетика восстановления золота (б) в растворах ГК с концентрациями: 1 – 20 мг/л; 2 – 10 мг/л; 3 – 5 мг/л, pH = 7.

ляют редокс-активность ГК [45, 46]. При этом изменения в состоянии карбоксильных групп (сигналы карбоксилат-анионов в области 1625 см^{-1} и 1400 см^{-1}) для системы ГК-золото практически не проявляются, тогда как для солей гуматов с тяжелыми металлами был отмечен заметный рост интенсивности полос в области 1625 см^{-1} и 1400 см^{-1} [44], что достаточно хорошо согласуется с образованием комплексов.

Учитывая высокие значения сорбционной емкости исследованных ГК по отношению к ионам золота, составляющие около 1.4 моль/кг, образование комплексных соединений с участием карбоксильных групп ГК должно было найти более заметное отражение в ИК-спектре. Стоит отметить, что исследованное ранее авторами работы [25] взаимодействие ФК с $[\text{AuCl}_4]^-$ также не

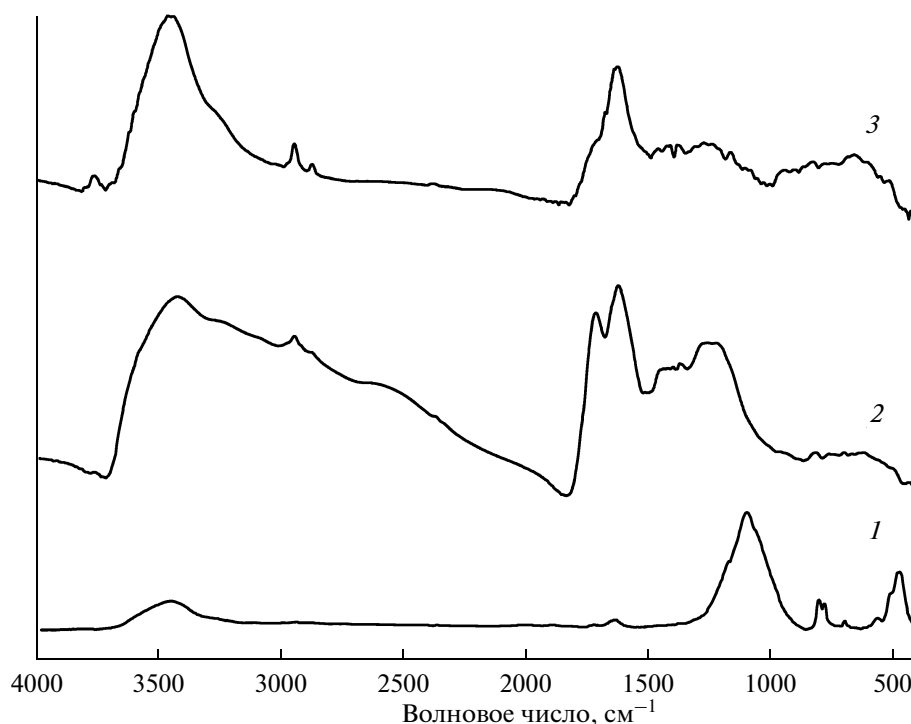


Рис. 8. ИК-спектры 1 – золы угля; 2 – ГК угля; 3 – ГК угля после сорбции 250 мг/г золота (бурый уголь Павловского месторождения).

сопровождалось изменением в состоянии карбоксильных групп, а наблюдаемое увеличение интенсивности полосы 1680 см^{-1} было отнесено к увеличению содержания альдегидных групп, источником которых предположительно стала генерация альдегидов и кетонов в результате окисления двойных связей в структуре ФК при взаимодействии с ионным золотом.

Хотя сложность структуры ГК и значительное перекрытие сигналов различных функциональных групп не позволяют достоверно установить, какие именно фрагменты ГК участвуют во взаимодействии с золотом, характер изменения спектров не подтверждает предположение о его связывании ГК в форме комплексных соединений.

Тот факт, что количество золота, связываемого ГК, незначительно зависит от pH (рис. 5) также плохо согласуется с образованием комплексных соединений полимерными лигандами. Вместе с тем, известно, что ГК проявляют редокс-активность в широком диапазоне pH [45, 46], а при взаимодействии ГК с ионным золотом формирование частиц коллоидного золота наблюдалось и в кислых и в щелочных средах [47]. При этом величина pH значительно влияла на размер и форму образующихся частиц элементарного золота как следствие различий в конформации и стабильности ГВ в разных условиях. Аналогичность кинетических кривых сорбции золота ГК при pH 1.5

(рис. 6) и восстановления ионного золота ГК при pH 7 (рис. 7б) доказывает наличие единого механизма процессов связывания золота ГК в широком диапазоне pH. Достаточно объективным подтверждением существования золота в углях в виде частиц элементарного золота, стабилизированных ГК, являются и результаты рентгеноспектрального микроанализа ГК бурых углей Павловского месторождения (рис. 9).

Нахождение золота в бурых углях в элементарном состоянии предполагает возможность концентрирования золота из щелочных экстрактов за счет осаждения незначительной части ГВ, непосредственно участвующей в стабилизации частиц золота. Несмотря на то, что подвижность золота в присутствии ГВ часто связывают именно с образованием комплексных соединений, предполагается, что ГВ могут эффективно стабилизировать частицы золота за счет хемосорбции на их поверхности в результате образования π -связей с участием ароматических фрагментов [25].

Для оценки возможности такого связывания с использованием программного комплекса GAMESS [48] были проведены квантовохимические расчеты взаимодействия модельных кластеров золота в нулевой степени окисления с различными органическими соединениями, моделирующими основные функциональные группы гуминовых кислот. В табл. 3 приведены избранные ре-

зультаты расчетов. В качестве критерия эффективности хемосорбции использовали величину энергетического выигрыша ΔE и условный порядок связи P , рассчитываемый на основе малликовской заселенности перекрывания связи и характеризующий ее прочность [49]. Из табл. 3 следует, что взаимодействие кластеров Au(0) со всеми исследуемыми фрагментами приводит к выигрышу в полной энергии. При этом наименьшей по абсолютной величине энергией связи обладают комплексы, взаимодействующие через атом углерода, а наибольшей — через атом азота. Рассчитанные порядки связей хорошо коррелируют с энергетическим выигрышем. Для оценки прочности образовавшихся связей Au–L (L = C, O, N) можно сравнить рассчитанные порядки связей с разными элементами с соответствующими величинами для обычных ковалентных связей и водородных связей. Так значения P , рассчитанные для C=O и C–O в карбоновых кислотах лежат в области 1.9 и 1.3, соответственно, а значения P , рассчитанные для водородных связей O...N приблизительно равны 0.1. Несмотря на то, что проведенные расчеты не подтверждают преимущественного связывания Au(0) с сопряженной π -системой ароматических углеродных колец ГВ, достаточно большие величины энергетического выигрыша и порядки связей для взаимодействия кластеров золота с кислород- и азотсодержащими фрагментами ГВ свидетельствуют о возможности прочной хемосорбции ГВ на частицах элементарно-го золота.

Возможность концентрирования из щелочных экстрактов бурых углей золота за счет разницы в коллоидной стабильности субмикронных частиц золота, стабилизированных ГК, и свободных ГК подтверждается результатами центрифугирования экстрактов при разных значениях pH. На модельных системах, представляющих собой щелочные экстракты, в которые за 72 ч до центрифугирования было введено ионное золото, установлено, что оптимальными условиями для селективного извлечения золота является центрифугирование при 1500 г экстрактов с pH 4–5. В этих условиях количество осаждаемого золота составляет 60–83%, при совместном осаждении 5–15% ГК (рис. 10). Результаты, полученные на модельных системах, были воспроизведены на щелочных экстрактах углей Павловского месторождения с нативным содержанием золота (содержание золота в угле 0.190 г/т) — при pH 3.5 в осадке удалось сконцентрировать около 64% золота при осаждении менее 15% ОВ (рис. 10).

Развитие подходов, позволяющих использовать наряду с ценной минеральной частью бурых углей органическую компоненту, представляют большой интерес для комплексной переработки сырья. Бурые угли являются одним из самых рас-

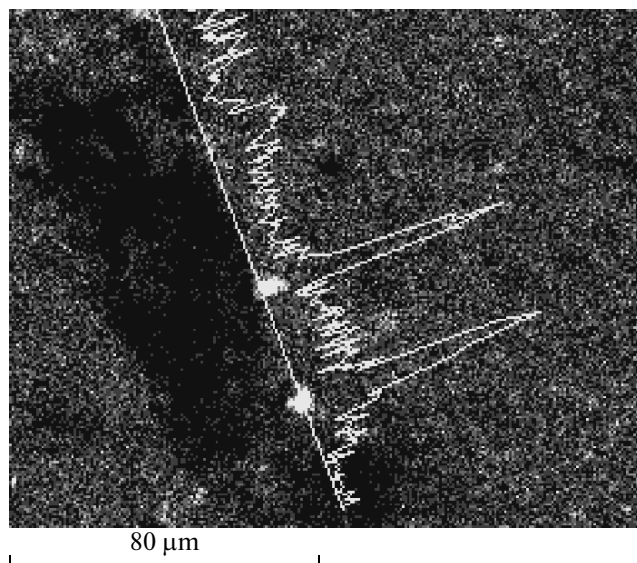


Рис. 9. Растр распределения золота в характеристических лучах L_{α} и его концентрационный профиль сканирования (сухой препарат ГК, выделенный из бурого угля Павловского месторождения)

пространенных источников ГК, которые используются в сельском хозяйстве в качестве микроудобрений и стимуляторов роста растений, как сорбенты при рекультивации загрязненных почв и вод, и как усилители растворимости гидрофобных органических веществ при промывании водоносных горизонтов. В настоящее время наибольшее количество ГК для сельскохозяйственных нужд выделяется из бурых углей Сибири, где максимальное содержание гуматов достигает 80%. В некоторых золотоносных бурых углях юга Дальнего Востока содержание ГК достигает 50% (рис. 1), что позволяет рассматривать их как перспективный источник ГК при комплексной переработке.

Таблица 3. Изменение полной энергии E , вид и условный порядок связи P при взаимодействии модельных кластеров золота с некоторыми функциональными группами гуминовых кислот

Модельная система	ΔE , КДж/моль	Связь	P
Au ₂ –C ₁₀ H ₈	–75.9	Au–C	0.28
Au ₂ –CH ₃ CHNH ₂ COO [–]	–102.2	Au–O	0.40
Au ₂ –CH ₃ CHNH ₂ COOH	–110.8	Au–N	0.46
Au ₂₀ –C ₁₀ H ₈	–47.0	Au–C	0.28
Au ₂₀ –CH ₃ CHNH ₂ COOH	–70.6	Au–N	0.47

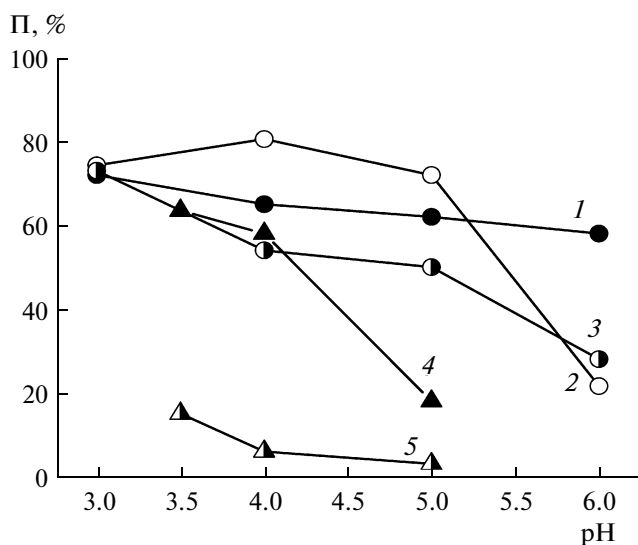


Рис. 10. Эффективность перехода в осадок (П) золота при центрифугировании щелочных экстрактов бурого угля, 1500 г: 1, 2, 3 — золото в модельных системах; 4 — золото в щелочном экстракте бурого угля Павловского месторождения, содержание золота в угле 0.190 г/т; 5 — содержание в осадке органического вещества щелочного экстракта бурого угля Павловского месторождения.

Авторы выражают благодарность С.И. Арбузову за помощь в проведении нейтронно-активационного анализа. Работа выполнена в рамках НШ 3416.2010.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gayer R., Rickard D. Colloform gold in coal from Southern Wales // *Geology*. 1994. V. 22. № 1. P. 35–38.
- Ермолаев Н.М., Созинов Н.А., Чиненов В.А., Горячкин Н.И., Никифоров А.В. Формы нахождения платиновых металлов в рудах золота из черных сланцев // *Геохимия*. 1995. № 4. С. 524–532.
- Boyle R.W. The geochemistry of gold and its deposits // *Ottawa*. 1979. 584 p.
- Chyi L.L. The distribution of gold and platinum in bituminous coals // *Econ. Geol.* 1982. V. 77. № 6. P. 1592–1597.
- Ратынский В.М., Шпирт М.Я., Мусял С.А., Белошанко М.А. Золото в углях // *Химия твердого топлива*. 1982. Т. 16. С. 83–85.
- Arbuzov S.I., Rikhvanov L.P., Maslov S.G., Arhipov V.S., Belyaeva A.M. Anomalous gold contents in brown coals and peat in the south-eastern region of the Western-Siberian platform // *Int. J. Coal Geol.* 2006. V. 68. P. 127–134.
- Radtke A.S., Scheiner B.J. Studies on hydrothermal gold deposition. I. Carlin Gold Deposit, Nevada: the role of carbonaceous materials in gold deposition // *Econ. Geol.* 1970. V. 65. P. 87–102.
- Шишкина Т.В., Дмитриев С.Н. Золото в природных водах. Формы нахождения и методы концентрирования (обзор) // *Геохимия*. 1991. № 4. С. 496–506.
- Bowell R.J., Foster R.P., Gize A.P. The mobility of gold in tropical rain forest soils // *Econ. Geol.* 1993. V. 88. P. 999–1016.
- Kerndorff H., Schnitzer M. Sorption of metals on humic acid // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1980. V. 44. P. 1701–1708.
- Murphy E.M., Zachara J.M. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater // *Geoderma*. 1995. V. 67. P. 103–124.
- Федосеева В.И., Федосеев Н.Ф., Звонарева Г.В. Взаимодействие некоторых комплексов золота с гуминовыми и фульвокислотами // *Геохимия*. 1985. № 9. С. 1386–1390.
- Baruah M.K., Kotoky P., Borah G.C. Gold in high sulphur Indian coals // *Fuel*. 1998. V. 77. № 15. P. 1867–1868.
- Roslyakov N.A. Zonality of gold forms in the surficial environment as a criterion for buried gold deposits // *J. Geochem. Exploration*. 1984. V. 21. P. 333–340.
- Freise F.W. The transportation of gold by organic underground solutions // *Econ. Geol.* 1931. V. 26. P. 421–431.
- Ong H.L., Swanson V.E. Natural organic acids in the transportation, deposition, and concentration of gold // *Quart. J. Colorado School Mines*. 1969. V. 64. P. 395–425.
- Machesky M.L., Andrade W.O., Rose W. Interactions of gold (III) chloride and elemental gold with peat-derived humic substances // *Chem. Geol.* 1992. V. 102. P. 53–71.
- Gatellier J.-P., Disnar J.-R. Kinetics and mechanism of the reduction of Au(III) to Au(0) by sedimentary organic materials // *Org. Geochem.* 1990. V. 16. P. 631–640.
- Wood S.A. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V) // *Ore Geol. Rev.* 1996. V. 11. P. 1–31.
- Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечеева И.Я., Баранова Н.Н., Козеренко С.В., Галузинская А.Х., Сафронова Н.С., Банных Л.Н. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород // *Геохимия*. 1994. № 6. С. 814–823.
- Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н. Взаимодействие золота с гумусовыми веществами природных вод, почв и пород (геохимический и аналитический аспект) // *Геохимия*. 1990. № 3. С. 316–327.
- Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Корочанцев А.В., Тобелко К.И., Галузинская А.Х., Ахманова М.В. О связи сорбционной емкости углеродистого вещества пород по отношению к благородным металлам с его структурой // *Геохимия*. 1995. № 8. С. 1191–1198.
- Фишер Э.И., Фишер В.Л. Роль гумусовых кислот в процессах сорбции золота морскими осадками // *Литология и полезные ископаемые*. 1984. № 5. С. 77–82.
- Баранова Н.Н., Варшал Г.М., Велюханова Т.К. Комплексообразующие свойства природных органических веществ и их роль в генезисе золоторудных месторождений // *Геохимия*. 1991. № 12. С. 1799–1803
- Bowell R.J., Gize A.P., Foster R.P. The Role of Fulvic-Acid in the Supergene Migration of Gold in Tropical Rain-Forest Soils // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57. P. 4179–4190.

26. *Cezikova J., Kozler J., Madronova L., Novak J., Janos P.* Humic acid from coals of the North-Bohemian coal field II. Metal-binding capacity under static conditions // *Reactive & Functional Polymers*. 2001. V. 47. P. 111–118.
27. *Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В.* Экспериментальное изучение концентрирования платины битумоидами при 200–400°C, 1 кбар // *Геохимия*. 1999. № 5. С. 506–515.
28. *Середин В.В.* Западно-Приморская благородно-редкометальная зона – новый кайнозойский металлогенический таксон востока России // *Доклады академии наук*. 2008. Т. 420. № 6. С. 799–804.
29. *Середин В.В., Добровольская М.Г., Мохов А.В.* Уникальное поликомпонентное оруднение в брекчиевых телах на территории Павловского бурогоугольного месторождения // *Доклады академии наук*. 2007. Т. 412. № 3. С. 391–395.
30. *Пестов А.В., Братская С.Ю., Слободюк А.Б., Авраменко В.А., Ятлук Ю.Г.* Тиокарбамоилхитозан – новый высокоемкий и селективный сорбент ионов золота (III), платины (IV) и палладия (II) // *Известия академии наук. Серия химическая*. 2010. № 7. С. 1273–1276.
31. *Bratskaya S., Golikov A., Lutsenko T., Nesterova O., Dudarchick V.* Charge characteristics of humic and fulvic acids: Comparative analysis by colloid titration and potentiometric titration with continuous pK-distribution function model // *Chemosphere*. 2008. V. 73. № 4. P. 557–563.
32. *Яо И.В., Развозжаева Э.А., Левицкий В.В., Глушкова О.Н., Туткова И.В.* Органическое вещество и поведение золота в процессе контактового метаморфизма // *Геохимия*. 1982. № 10. С. 1516–1520.
33. *Фридман И.Д., Файзулина Е.М., Ключева Н.Д., Тарасова Т.А.* Исследование взаимосвязи природы сорбционных свойств углеродсодержащих золотых руд и химической структуры углеродистых веществ // *Журн. Прикл. химии*. 1982. Т. 55. № 1. С. 7–11.
34. *Середин В.В.* Распределение и условия формирования благороднометалльного оруднения в угленосных впадинах // *Геология рудных месторождений*. 2007. Т. 49. № 1. С. 3–36.
35. *Novak J., Kozler J., Janos P., Cezikova J., Tokarova V., Madronova L.* Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field I. Preparation and characterisation // *React. Funct. Polym.* 2001. V. 47. P. 101–109.
36. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Дисс. ... доктора хим. наук. М.: МГУ им. Ломоносова. 2000. 359 с.
37. *Peuravuori J., Pihlaja K.* Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substance // *Analytica Chimica Acta*. 1997. V. 337. P. 133–149.
38. *Bratskaya S.Yu., Volk A.S., Ivanov V.V., Ustinov A.Yu., Barinov N.N., Avramenko V.A.* A new approach to precious metals recovery from brown coals: correlation of recovery efficacy with the mechanism of metal-humic interactions // *Geochim. Et Cosmochim. Acta*. 2009. V. 73. P. 3301–3310.
39. *Баранова Н.Н., Варшал Г.М., Велюханова Т.К.* Комплексообразующие свойства природных органических веществ и их роль в генезисе золоторудных месторождений // *Геохимия*. 1991. № 12. С. 1799–1803.
40. *Laglera L.M., Gonzalez-Davila M., Santana-Casiano J.M.* Determination of metallic complexing capacities of the dissolved organic material in seawater // *Scientia Marina*. 2001. V. 65 (Supple. 1). P. 33–40.
41. *Pong B.-K., Elim H.I., Chong J.-X., Ji W., Trout B.L., Lee J.-Y.* New insights on the nanoparticle growth mechanism in the citrate reduction of gold (III) salt: Formation of the nanowire intermediate and its nonlinear optical properties // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 6281–6287.
42. *Ji X., Song X., Li J., Bai Y., Yang W., Peng X.* Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 13939–13948.
43. *Khlebtsov N.G.* Determination of size and concentration of gold nanoparticles from extinction spectra // *Anal. Chem.* 2008. V. 80. P. 6620–6625.
44. *Будаева А.Д., Золотов Е.В., Тихова В.Д., Бодоев Н.В.* Взаимодействие ионов тяжелых металлов с гуматами аммония // *Журн. Прикл. Химии*. 2006. Т. 79. № 6. С. 930–933.
45. *Stryuk Z., Sposito G.* Redox properties of standart humic asids // *Geoderma*. 2001. V. 102. P. 329–346.
46. *Ratasuk N., Nanny M.* Characterization and quantification of reversible redox sites in humic substances // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. P. 7844–7850.
47. *Baigorri R., Garcia-Mina J., Aroca R., Alvarez-Puebla R.* Optical enhancing properties of anisotropic gold nanoplates prepared with different fractions of a natural humic substances // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 1516–1521.
48. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.* General atomic and molecular electronic-structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347–1363.
49. *Mayer I.* Bond order and valence indices: A personal account // *J. Comput. Chem.* 2007. V. 28. P. 204–221.