

УДК 622.7

*А.С. Волк, С.Ю. Братская, В.В. Иванов,  
А.Ю. Устинов, Н.Н. Баринев, В.А. Авраменко*

***НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗВЛЕЧЕНИЮ ЗОЛОТА  
ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ЭКСТРАКТОВ БУРЫХ УГЛЕЙ  
ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА***

---

Существует много данных об аномально высоких содержаниях редких и благородных металлов в углях [1-3], что делает их потенциальным источником для промышленной добычи таких металлов. Угли являются важнейшим для Дальнего Востока полезным ископаемым, разведанные запасы которого насчитывают несколько миллиардов тонн. Вместе с тем, по своим характеристикам низкокалорийные бурые угли Приморья не являются энергетическими для электростанций, и с большим экономическим эффектом могли бы использоваться непосредственно как сырьевой источник редких и благородных элементов.

Одним из благородных металлов, обнаруженных в углях, является золото, при этом остается открытым вопрос о возможности его эффективного извлечения. Широко известные методы выщелачивания золота из золотосодержащих руд, хвостов и шламов растворами цианидов, тиомочевины и смесью минеральных кислот малоэффективны для извлечения золота из органического сырья и углеродсодержащих руд вследствие его сорбции на углеродистой матрице или прочного связывания в комплексы с гуминовыми веществами [4, 5]. А методы предварительной окислительной деструкции органического вещества углеродсодержащего сырья дорогостоящи и часто сопряжены с применением большого количества токсичных окислителей, в частности хлора [6, 7].

Главной целью представленной работы был поиск нового подхода к выделению золота из бурых углей без разрушения углеродной матрицы, для чего также требовалось исследовать механизм накопления золота в углях и установить роль основного компонен-

та органического вещества бурых углей – гуминовых веществ – в концентрировании золота.

Были исследованы угли из шести буроугольных месторождений юга Дальнего Востока России, принадлежащих к четырем угленосным бассейнам – Среднеамурскому, Бикино-Уссурийскому, Ханкайскому и Южно-Приморскому (рис. 1), при этом для Павловского и Лучегорского месторождений предварительно были установлены повышенные содержания благородных металлов и отмечена зависимость содержания золота от зольности углей (табл. 1), свидетельствующая о высоком уровне накопления его в малозольных углях, что подтверждает преимущественно органическую форму нахождения золота в исследованных образцах бурых углей.

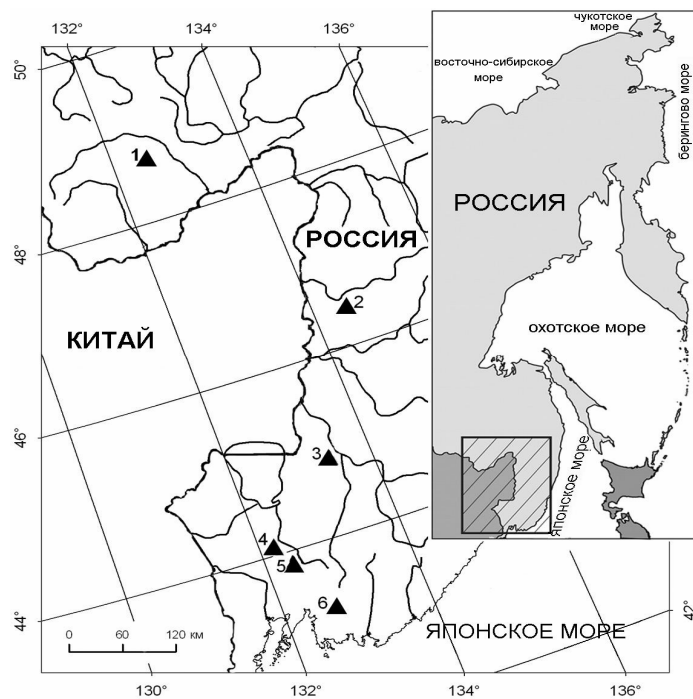
Предполагалось, что вследствие ассоциации золота с органическим веществом (ОВ) бурых углей возможен перевод его в щелочные экстракты и последующее селективное отделение фракций ОВ, обогащенных золотом, с получением золотосодержащих концентратов. В предварительных экспериментах было установлено, что оптимальными условиями для перевода золота совместно с ОВ в щелочные экстракты является обработка измельченных углей 0.1 М раствором NaOH в течение 4 часов при температуре 60 °С и соотношении Т:Ж 1:50. Было установлено, что для бурых углей ряда исследованных месторождений эффективность перевода золота в щелочные экстракты достигает 95% (табл. 1).

Для установления роли гуминовых кислот (ГК) - основного компонента ОВ бурых углей – в процессах аккумуляции золота было изучено взаимодействие выделенных из щелочных экстрактов ГК с ионами золота (III) (рис. 2). Исходя из изотермы сорбции, был сделан вывод о высокой сорбционной емкости ГК по отношению к ионам золота, заметно превышающей величины, приводимые в литературе для связывания ионов Au(III) ГК по механизму комплексообразования – 15 мг/г [8]. Исследования кинетики сорбции показали, что предельные величины сорбции достигаются только через 24 часа, что позволяет предположить, что механизм взаимодействия ГК бурых углей с ионами золота (III) отличается от комплексообразования и, предположительно, связан с восстановлением Au(III) до Au(0).

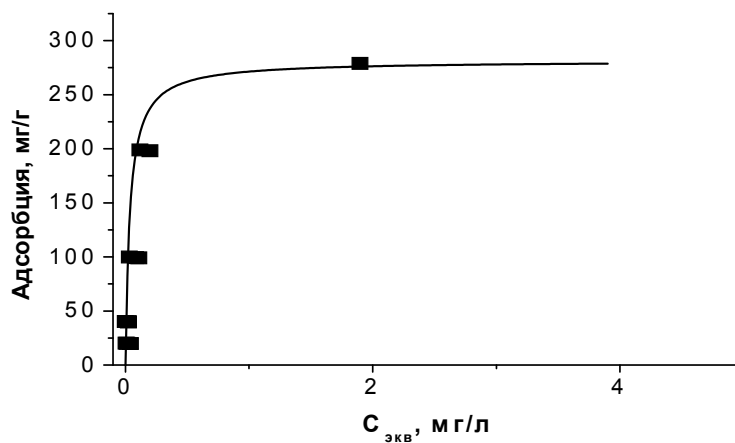
Таблица 1  
*Характеристика бурых углей*

№	Угольный бассейн	Угольное месторождение	Зольность углей, %	Содержание золота в угле, г/т	Зольность гуминовых кислот (ГК), % Общий выход ГК, %	Эффективность перевода золота из бурых углей в щелочные экстракты, %
1	Средний Амур	Ушумунское	11.39	0.218	<u>0.75</u> 46.82	79.82
2	Бикин-Уссурийск	Лучегорское	н/о	0.18	н/о	н/о
		Лучегорское	10.5	0.18	н/о	н/о
		Лучегорское	н/о	0.16	н/о	н/о
		Лучегорское	4.51	0.77	<u>1</u> н/о	85.06
		Лучегорское	н/о	0.208	н/о	н/о
		Лучегорское	14.67	0.38	<u>1</u> н/о	76.32
3		Чернышевское	33.13	0.0873	<u>2.43</u> 34.34	20.62
		Чернышевское	22.57	0.0580	<u>8.24</u> 44.33	32.76
4	Ханка	Павловское	5.05	0.565	<u>1.75</u> 32.48	96.99
		Павловское	44.17	0.14	<u>2</u> 53.86	78.57
		Павловское	11.08	0.19	<u>0.51</u> 45.25	94.74
		Павловское	12.20	0.0731	<u>1.65</u> 39.07	51.98
		Раковское	28.24	0.0365	<u>12.14</u> 35.35	н/о
6	Южное	Шкотовское	22.57	0.0433	н/о	20.79

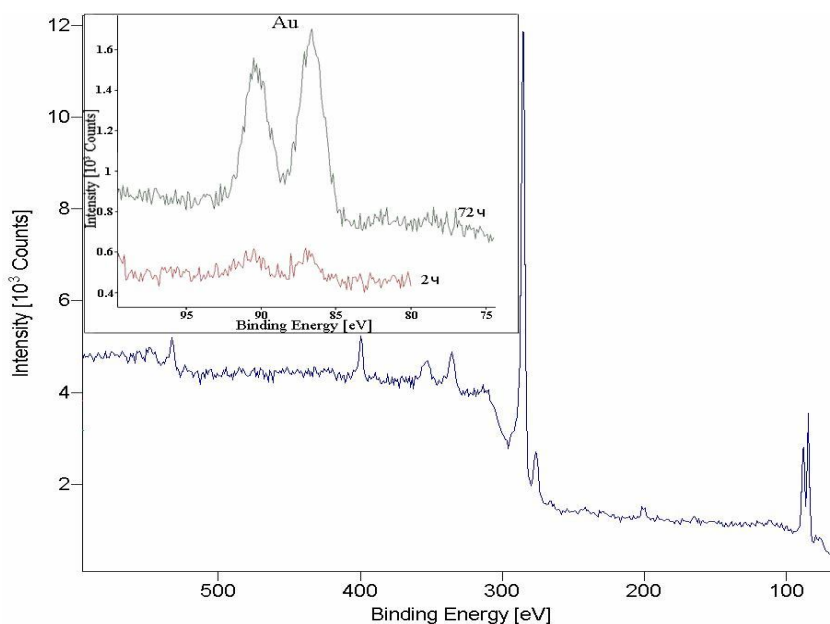
Приморье					
----------	--	--	--	--	--



**Рис. 1. Карта бурогольных месторождений: 1 – Ушумунское; 2 – Бикинское; 3 – Чернышевское; 4 – Павловское; 5 – Раковское; 6 – Шкотовское**



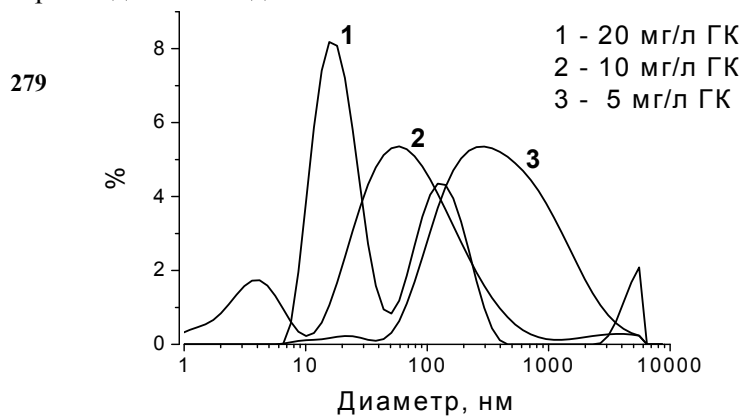
**Рис. 2. Изотерма сорбции золота ГК бурых углей, pH=1.5**



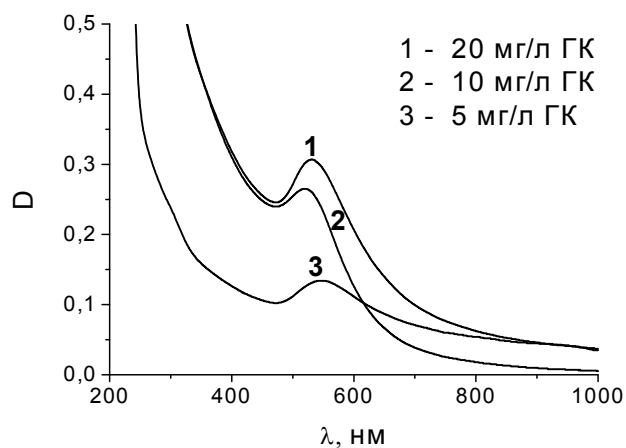
**Рис. 3.** Обзорный РФЭС спектр ГК бурых углей после сорбции золота. Спектр золота высокого разрешения, записанный для образцов после 2 и 72 часов сорбции золота

Образцы ГК после взаимодействия с ионами золота (III) были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (рис. 3). Анализ спектра высокого разрешения Au4f показал, что спектр, записанный после окончания сорбции золота (через 72 ч), состоит из двух узких пиков Au4f<sub>5/2</sub> и Au4f<sub>7/2</sub>, соответствующих золоту в степени окисления 0, что подтверждает наши предположения о взаимодействии данного металла с органическим веществом по механизму восстановления.

Так же образование коллоидного золота в присутствии ГК бурых углей подтверждают данные фотон-корреляционной спектроскопии (рис. 4) и фотометрии (рис. 5). На рис. 5 показаны спектры поглощения растворов ГК разных концентраций после введения в них равных количеств ионов золота (III). Для всех образцов наблюдается поглощение в области 520 – 530 нм, которое является характерным для коллоидного золота.

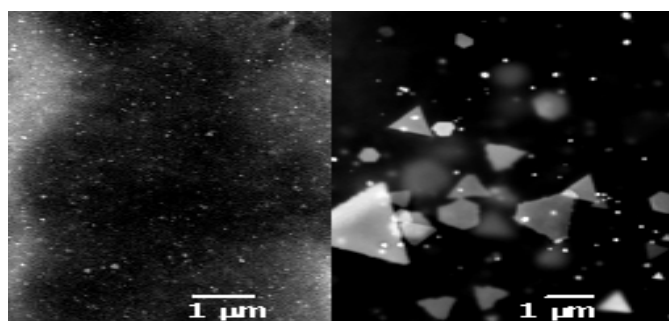


**Рис. 4.** Распределения частиц коллоидного золота по размеру (растворы ГК, pH=7)



**Рис. 5.** Спектры поглощения растворов коллоидного золота (20 мг/л), образующихся в присутствии ГК при pH=7

Результаты фотон-корреляционной спектроскопии данных образцов показали (рис. 4), что при изменении концентрации ГК в растворах изменялся и размер частиц получаемого коллоидного золота. Размер уменьшался с увеличением концентрации ГК, что хорошо согласуется с литературными данными по восстановлению золота, где, чем больше восстановителя добавляется в раствор золота (III), тем меньший размер частиц получается [9].



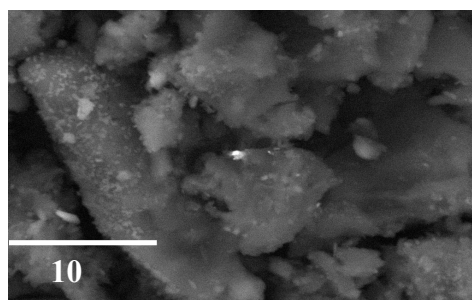
*Рис. 6. частиц элементарного золота, образованного в растворах ГК при рН = 1,5 и 7. Содержание золота в ГК – 40 мг/г*

Для изучения размера и формы частиц коллоидного золота, формирующегося в растворах ГК бурых углей при рН = 1,5 и 7 использовали метод СЭМ. На рис. 6 хорошо видна зависимость размера частиц от рН среды, при рН=7 образуются наночастицы размером 10-20 нм псевдосферической формы, а при рН=1,5 частицы золота образуют скошенные треугольники размером больше 1 мкм, т.к. ГК в этих условиях не способны обеспечить электростатическую стабилизацию образующихся частиц. На изображениях СЭМ, полученных для ГК, осажденных из щелочного экстракта бурого угля Павловского месторождения (рис. 7), также наблюдаются частицы золота, размером около 1 мкм.

Связь золота с ОВ бурых углей в частности с ГК, и существование в щелочных экстрактах субмикронных частиц золота предполагает возможность отделения фракций ОВ, обогащенных золотом, от основной массы ОВ.

В качестве одного из способов селективного извлечения фракций ОВ, обогащенных золотом, из щелочных экстрактов бурых углей может рассматриваться метод центрифугирования. Эксперименты, проведенные на модельных системах (рис. 8), после добавления в щелочные экстракты бурого угля золота (III), показали, что фракции, обогащенные золотом, могут быть селективно отделены при условиях, в которых основные фракции ОВ остаются стабильными. При этом количество переводимого в осадок (концентрат) золота превышает 60 % при совместном осаждении 5 – 15% ОВ.

281





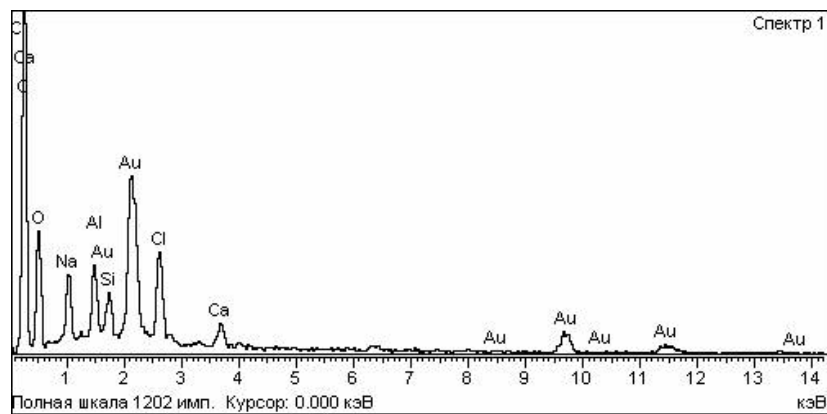


Рис. 7. Изображение СЭМ гуминовых кислот бурых углей Павловского месторождения

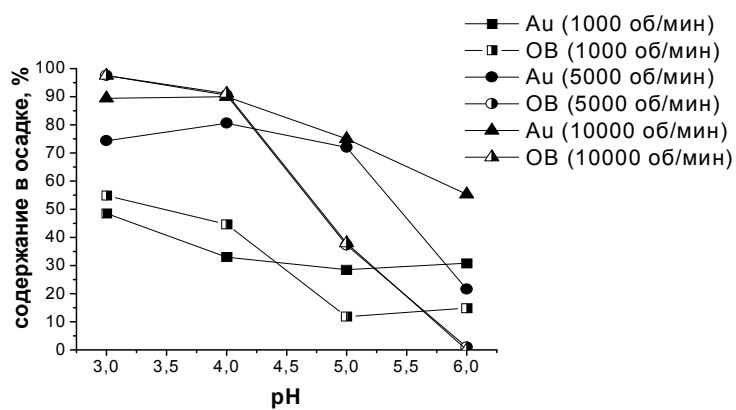
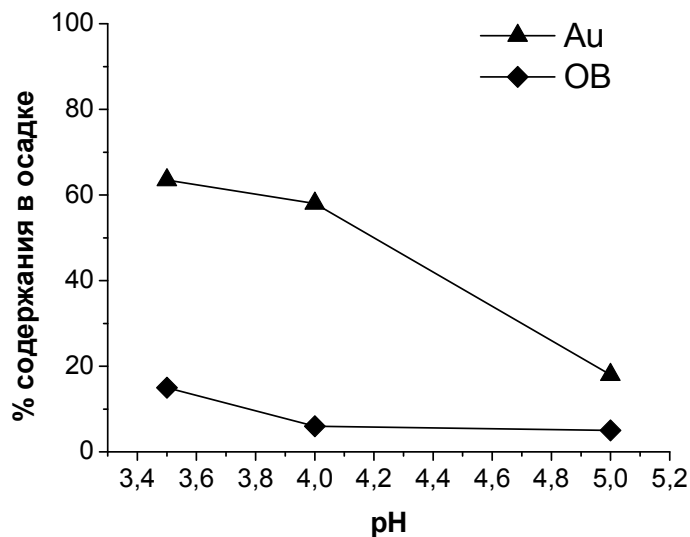


Рис. 8. Эффективность извлечения золота центрифугированием щелочных экстрактов бурых углей Лучегорского месторождения



*Рис. 9. Эффективность извлечения золота центрифугированием щелочных экстрактов бурых углей Павловского месторождения*

Используя подобранные для модельных систем оптимальные условия концентрирования золота, данный подход был применен для извлечения золота из щелочных экстрактов бурых углей Павловского месторождения (рис. 9). Установлено, что из щелочного экстракта угля Павловского месторождения при pH 3,5 в осадке концентрируется около 64% золота, при этом осаждается до 15% органического вещества. Полученные результаты позволяют говорить о перспективности предложенного подхода к извлечению золота из органического сырья и наличии оснований рассматривать бурые угли юга Дальнего Востока России как потенциальный источник благородных металлов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gayer R., Rickard D.* Colloform gold in coal from Southern Wales // *Geology*. 1994. Vol. 22. № 1. pp. 35 – 38.
2. *Stricker G.D., Tripp R.B., McHugh J.B.* et al. Gold in the Usibelli Group coals, Nenana coal field, Alaska // *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1992. № 2041. pp. 93 – 97.

3. *Середин В.В.* Распределение и условия формирования благороднометалльного оруденения в угленосных впадинах // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49. № 1. С. 3-36.
4. *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. 65. p. 87-102.
5. *Zaitseva M.L., Ivanovskii M.D., Larina N.K.* An examination of the sorption properties of carbonaceous substances during the cyanidation of gold ores // Sov. J. Non-Ferrous Met. 1973. 14. p. 78-80.
6. *Guay W.J.* Recovery of gold from sedimentary gold-bearing ores. US patent № 4259107. 1981.
7. *Simmons G. L.* Method for treating mineral material having organic carbon to facilitate recovery of gold and silver. US patent № 5536480. 1996.
8. *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.
9. *Pong B.-K., Elim H.I., Chong J.-X.* et al. 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. 111. pp. 6281 -6287.

**ГИАБ**

### **Коротко об авторах**

*Волк А.С.* – младший научный сотрудник.  
*Братская С.Ю.* – старший научный сотрудник  
*Устинов А.Ю.* – доктор физико-математических наук, зав. лабораторией  
*Авраменко В.А.* – член-корреспондент РАН, зав. лабораторией  
Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток.  
E – mail: avolk@mail.ru  
*Иванов В.В.* -  
*Баринов Н.Н.* -  
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток.  
E – mail: Vpmol@mail.ru

