

УДК 550.73

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТОРФА И ЕГО СОСТАВЛЯЮЩИХ С ИОНАМИ ЗОЛОТА И ПАЛЛАДИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ<sup>1</sup>

© 2015 г. В. И. Радомская\*, Л. М. Павлова\*, Л. П. Носкова\*, В. В. Иванов\*\*,  
А. В. Поселожная\*\*

\* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск  
E-mail: radomskaya@ascnet.ru; pav@ascnet.ru; noscova@ascnet.ru

\*\* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Дальневосточный геологический институт  
ДВО РАН, Владивосток  
E-mail: d159327@yandex.ru; anna\_ivv@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2014 г.

На стадии торфообразования проведены экспериментальные исследования по изучению процессов концентрирования золота и палладия низинным торфом и выделенными из него гуминовыми кислотами и негидролизующим остатком в диапазоне рН, характерном для поверхностных вод. Установлено, что взаимодействие торфа с комплексными хлоридными анионами благородных металлов происходит путем восстановительной сорбции. Выявлено более высокое сродство изучаемых сорбентов к комплексным анионам золота по сравнению с палладием. Полученные данные позволяют предполагать, что золото и палладий могут количественно осаждаться на природных геохимических барьерах.

DOI: 10.7868/S002311771503010X

### Введение

Геохимическая роль органического вещества в земной коре многогранна и значительна. Одна из причин пристального внимания исследователей к органическому веществу — приуроченность аномальных содержаний золота и элементов платиновой группы к торфам и углям [1, 2]. Формы нахождения благородных металлов в угольных бассейнах весьма разнообразны: собственные минералы, изоморфная примесь в сульфидах, органические соединения. Механизмы формирования благороднометалльного оруденения в угленосных структурах обусловлены совокупностью факторов: условиями их образования, составом исходного растительного сырья, условиями его разложения на торфяной стадии, сопряженностью с золотоносными структурами. Считается, что “рудообразование в угленосных впадинах может происходить на стадиях осадко(торфо)накопления, диагенеза органического вещества или же иметь эпигенетический характер”, и металлы могут поступать разными путями: с водными и воздушными потоками в виде минералов, с поверхностными и подземными водами — в ионной форме [1].

Накопление торфяных залежей происходит в болотных системах за счет неполной деструкции растительных остатков и является начальной стадией углеобразовательного процесса. О возможности образования высоких концентраций благородных металлов в период торфонакопления свидетельствуют данные изучения современных торфяников. В торфяниках Западной Сибири концентрации Au достигают 0.48 г/т золы. Главным носителем золота в этих торфах являются гуминовые кислоты, в золе которых его содержание варьирует от 1.8 до 26.4 г/т [3]. Предполагается, что поверхностные воды, дренирующие коренные и россыпные месторождения, приносили золото в ионной форме в виде хлоридных и органических комплексов в бассейны торфонакопления. Концентрирование золота связывают с химической сорбцией гуминовыми кислотами торфяников. Однако золото в торфяниках может находиться не только в виде органических соединений. Так, в торфяниках Алтая, Салаира, Кузнецкого Алатау и Урского хранилища (Кемеровская область) были обнаружены микрочастицы самородного золота [4, 5].

Несмотря на активные многолетние исследования как отечественных, так и зарубежных специалистов до настоящего времени механизмы накопления и формы нахождения благородных металлов в углях недостаточно изучены, а механизм

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президиума ДВО РАН 12-III-A-08-142 и РФФИ 15-05-08819.

взаимодействия природных сорбентов (гуминовые кислоты, торф, уголь) с благородными металлами остается дискуссионным. Одни авторы полагают, что аккумуляция золота происходит в форме комплексных соединений [6], другие описывают существование золота в углях в виде частиц элементарного золота, стабилизированных гуминовыми кислотами [7]. Данные в отношении палладия практически отсутствуют.

Цель данной работы – установление особенностей взаимодействия высокозольной органической матрицы низинных торфов с гидроксохлоридными комплексами золота и палладия для выявления возможных путей их накопления на стадии торфообразования. Проведены экспериментальные исследования по изучению процессов концентрирования золота и палладия гуминовыми кислотами и негидролизующим остатком, так как именно эти группы органического вещества могут быть основными концентраторами благородных металлов.

#### *Экспериментальная часть*

В качестве объекта исследования был выбран низинный торф высокой поймы р. Зея. Образцы были отобраны из торфяной залежи мощностью 2 м послойно из горизонтов (см) 0–10; 50–60; 100–110; 170–180.

Гуминовые кислоты (ГК) из воздушно-сухой навески измельченного торфа получали, предварительно удалив экстракцией гексаном вещества неспецифической природы (битумы). Дебитуминированный торф трехкратно обрабатывали 0.1 М раствором гидроксида натрия, отделяя негидролизующий остаток центрифугированием. Осаждали гуминовые кислоты коагуляцией при подкислении 5%-ным раствором соляной кислоты до pH 1.0–1.5. Все органические вещества, оставшиеся в кислом растворе после выделения ГК, рассматривали как фульвокислоты (ФК). ГК отделяли центрифугированием, переносили на фильтр, промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60–70°C до постоянной массы. Была проведена деминерализация полученных препаратов ГК 5%-ным раствором плавиковой кислоты на водяной бане. Осадок обеззоленных ГК многократно промывали водой и высушивали на воздухе.

Негидролизующий остаток (НОС) промывали от щелочи водой, центрифугировали и высушивали до постоянной массы.

В модельных экспериментах была изучена сорбция палладия (II) и золота (III) торфом и выделенными из него препаратами обеззоленных ГК и негидролизующего остатка. Исходные растворы палладия (II) и золота (III) с концентраци-

ей 1000 мг/мл в 1 М HCl готовили растворением точной навески палладия либо золота в царской водке с последующим выпариванием раствора до влажных солей, обработкой концентрированной HCl и повторным выпариванием и растворением остатка в 1 М HCl [8]. Из исходных растворов в день проведения эксперимента разбавлением дистиллированной водой готовили рабочие растворы, содержащие различные количества Pd (II) и Au (III).

Сорбцию палладия (II) и золота (III) изучали в статистических условиях при периодическом перемешивании. Соотношение объема водного раствора и сорбента варьировали от 100 до 1000 мл/г. Для изучения кинетики сорбции благородных металлов органическими сорбентами использовали метод “ограниченного объема”, при котором в емкость с навеской сорбента вносили раствор благородного металла, раствор перемешивали. Через определенные промежутки времени отбирали некоторый объем раствора сорбируемых ионов так, чтобы соотношение твердое : жидкость оставалось постоянным. Общий объем отобранных проб, в которых определяли содержание ионов, не превышал 5–7% от первоначального объема раствора.

Исследование сорбции золота (III) и палладия (II) ГК в щелочной среде проводили аналогично экспериментам в кислой среде, добавляя в щелочной раствор ГК аликвоту раствора сорбируемого металла. После проведения сорбции раствор доводили до pH 1 и центрифугировали для полного осаждения ГК.

Содержание палладия в растворах определяли с помощью вольтамперометрического анализатора ТА-4 и двухэлектродной ячейки (ООО «НПП “ТомьАналит”», г. Томск). Рабочий электрод – графитовый электрод. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. В качестве электролизера использовали кварцевые стаканчики объемом 20 см<sup>3</sup>. Палладий (II) определяли на фоне 0.1 М HCl после электронакопления при –0.8 В, потенциал анодного пика палладия равен 0.55 ± 0.05 В. Содержание золота определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре 1 класса “Хитачи”-180-50. По разности между исходной концентрацией и концентрацией металла в растворе после сорбции рассчитывали величину адсорбции (А), выраженную в миллиграммах на 1 г сорбента.

ИК-спектроскопические исследования экспериментальных проб проводили на ИК-фурье-спектрометре “Spectrum One”, который автоматически регистрирует инфракрасные спектры пропускания в диапазоне волновых чисел 4000–500 см<sup>-1</sup>. Разрешение спектра 2 см<sup>-1</sup>.

Анализ ультраструктуры поверхности исследуемых образцов и зондовый микроанализ выпол-

**Таблица 1.** Характеристика исходных образцов низинного торфа

Глубина залегания, см	Исходный торф		Гуминовые вещества, %		Негидролизующий остаток, %	Зольность ГК, %	
	влажность, %	зольность, %	ГК	ФК		исходные	обеззоленные
0–10	9.30	35.57	40	36	24	7.99	0.32
50–60	7.03	31.98	46	22	32	13.95	0.85
100–110	9.40	40.47	51	15	34	18.75	1.30
170–180	9.36	55.90	36	20	44	26.94	2.01

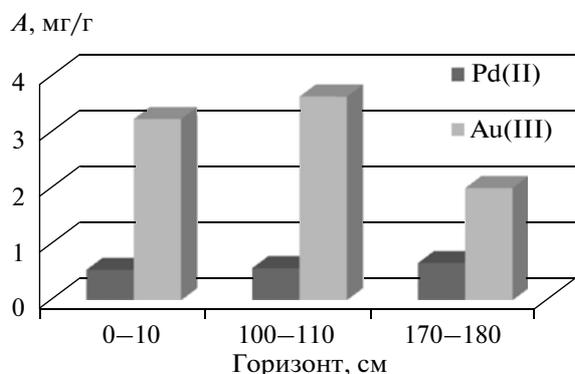
нены на сканирующем электронном микроскопе *JSM-6490LV* с ЭДС *INCA Energy, X-max* и ВДС *INCA Wave*. Частицы торфа, НОС и ГК перед их напылением хромом в вакууме были помещены на двухсторонний углеродный скотч, прикрепленный на столбик из технического алюминия.

Элементный состав торфа и выделенных из него препаратов ГК и НОС определяли на анализаторе “*Vario EL Cube*” фирмы “*Elementar*”.

#### Результаты и обсуждение

Приамурская золоторудная провинция расположена в таежно-мерзлотной зоне Верхнего Приамурья. Рельеф территории представлен заболоченными долинами с пологими склонами, переходящими в плоские водоразделы. По долинам рек и ручьев, в нижних частях склонов в значительной степени развиты торфяно-глеевые и болотные торфяные почвы. Условия залегания этих почв обуславливают неравномерное формирование торфянистого горизонта: на склонах – 5–20 см, в долинах – от 40 см до 4 м.

С целью выяснения возможности концентрирования золота и палладия на ранней стадии углеобразовательного процесса были проведены модельные эксперименты по сорбции низинным торфом из разных горизонтов торфяной залежи благородных металлов в концентрациях от 5 мкг/л до 5 мг/л, т.е. приближенных к их содержанию в природных водах региона [9].



**Рис. 1.** Изменение сорбции золота и палладия по профилю низинного торфа. Концентрация Pd (II) 5 мг/л, Au (III) 5.2 мг/л, объем раствора 20 мл,  $m_{\text{сорб}} = 20$  мг.

В табл. 1 представлена характеристика исходных образцов низинного торфа поймы р. Зея.

Торфяная залежь характеризуется высокой зольностью с максимальным значением в нижнем горизонте (170–180 см). В составе гумусового вещества преобладали гуминовые кислоты, доля которых в 1.1–3.4 раза выше, чем фульвокислот. Выход гуминовых кислот увеличивался вниз по профилю и достигал максимального значения, равного 51%, в горизонте 100–110 см, минимального – 36% в горизонте 170–180 см, что обусловлено увеличением содержания минеральной фазы у основания залежи. Содержание ФК в составе органического вещества торфа уменьшалось вниз по горизонтам от 36 до 15%. Зольность полученных препаратов ГК достаточно высока (8–27%) и повышалась к основанию профиля торфяной залежи. После деминерализации ГК зольность составила 0.20–2.01%.

Таким образом, в торфяной залежи до глубины 100–110 см в органическом веществе преобладали ГК, однако ближе к основанию происходило значительное увеличение доли НОС, связанного с минеральной фазой. В горизонте 170–180 см содержание НОС превышает содержание ГК на 8%.

Результаты модельного эксперимента показали, что сорбционная способность торфа в отношении палладия незначительно увеличивалась вниз по профилю от 0.541 до 0.662 мг Pd/г (при концентрации Pd 5 мг/л действующего раствора), достигая максимума в нижней части профиля (рис. 1). Такое перераспределение палладия по горизонтам может свидетельствовать о его сорбции как органическим веществом (ГК), так и минеральной фазой.

Сорбционная способность торфа в отношении золота в 3–6 раз выше, чем палладия и изменялась в интервале от 2.0 до 3.6 мг Au/г (рис. 1). Максимальное количество золота накапливалось в средних горизонтах профиля, в которых установлено наибольшее содержание ГК, что свидетельствует о преобладающем связывании золота с органическим веществом торфа.

Таким образом, в условиях периодического оттаивания и промерзания таежных ландшафтов Верхнего Приамурья происходит инфильтрация

Таблица 2. Характеристика объектов исследования

Сорбент	Технический параметр, %		Элементный состав, % на <i>daf</i>				
	<i>W<sup>a</sup></i>	<i>A<sup>d</sup></i>	C	H	N	S	O (по разности)
Торф	9.30	35.57	59.77	7.31	4.35	1.12	27.45
ГК	4.67	0.24	58.29	5.50	3.49	0.74	31.98
НОС	3.06	60.69	57.71	7.12	6.61	1.71	26.85

растворов через торфяной горизонт и при смене окислительно-восстановительного режима увеличивается подвижность и миграционная способность золота и элементов платиновой группы. Торф как природный сорбент извлекает металлы из растворов. Этим и объясняется повышенное содержание золота и элементов платиновой группы в торфах в районах золоторудных полей Сибири и Дальнего Востока [10].

Ранее нами была исследована сорбция благородных металлов из растворов микроскопическими грибами и показана ведущая роль биогенных процессов при образовании месторождений [11, 12]. Было обнаружено, что в процессе сорбции золота имеет место его восстановление с накоплением ультрадисперсных частиц золота на поверхности, в то время как восстановленные формы палладия на биомассе не установлены. Сорбция и накопление благородных металлов – это высокоизбирательные процессы в отношении ряда микроскопических грибов.

Для выявления механизма связывания ионов Pd (II) и Au (III) торфом были проведены исследования кинетики сорбции ионов золота и палладия торфом и выделенными из него ГК и НОС. Для этих опытов были использованы образцы, характеристика которых приведена в табл. 2.

Два основных фактора определяют процесс сорбции ионов благородных металлов органическими сорбентами: это количество и состояние функциональных групп сорбента и соотношение химических форм ионов металла в растворе.

Ионные состояния палладия в солянокислых растворах подробно изучены в работе [13]. В хлоридных растворах ион палладия обычно присутствует в виде хлорокомплексов палладия (II), а также продуктов их аквагидролиза. В зависимости от концентрации ионов H<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> в растворах могут образовываться комплексы состава [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub>Cl<sub>4-*n*</sub>]<sup>*n*-2</sup>, где *n* изменяется от 0 до 3:



Продукты, образующиеся при добавлении щелочи к раствору H<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>], предположительно представляют собой полиядерные комплексы, содержащие OH<sup>-</sup> и H<sub>2</sub>O – лиганды ([Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup> и [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]), либо явля-

ются коллоидными частицами гидроксида Pd (II). При дальнейшем увеличении pH образуются комплексы [Pd(OH)]<sup>+</sup>, [Pd(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, появлением которых объясняется растворение гидроксида палладия в щелочах. Изучение растворимости гидроксида палладия (II) в хлоридных растворах показало, что при pH < 3 образуются анионные комплексы; при pH > 3–4 начинается образование полиядерных комплексов, а при pH > 8 хлорид-ионы во внутренней координационной сфере отсутствуют [13].

В сильноокислых хлоридных растворах ион золота (III) присутствует в виде хлорокомплексов золота (III) [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> [14]. В широком интервале концентраций Au (III) в растворах HCl существует гидратированный ион [AuCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [15]. Для реакции AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O ↔ AuCl<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup> константа скорости гидролиза составляет 0.5 · 10<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>. Показано, что при pH 2.25; 2.56; 2.71; 2.90 и 3.11 гидролизовано соответственно 6.45; 7.70; 8.52; 12.90 и 23.30% Au (III). Установлено, что при концентрации 10<sup>-5</sup>–10<sup>-4</sup> г-ион/л Au (III), ≥10<sup>-2</sup> г-ион/л Cl и pH 2.6–4.2, все золото (III) находится в форме анионного комплекса.

Конечный продукт гидролиза золотохлористоводородной кислоты – соединение H[Au(OH)<sub>4</sub>]. Склонность к гидролизу солей золота (III) в водных растворах часто приводит к осаждению AuOOH. Гидроокись золота растворяется в щелочах: AuOOH + NaOH + H<sub>2</sub>O = Na[Au(OH)<sub>4</sub>] [16].

Таким образом, доминирующие формы золота и палладия в сильноокислых растворах – это комплексы [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> и [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, тогда как в слабкокислых растворах дополнительно образуются комплексы [AuCl<sub>3</sub>OH]<sup>-</sup>, [AuCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [Pd(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup> и [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>].

Кроме гидролиза отпечаток на процесс сорбции торфом и выделенными из него ГК и НОС накладывает и наличие различных функциональных групп. Торф – это слабкокислотный полифункциональный ионообменник, состоящий из разнообразных химических компонентов органической и неорганической природы. В него входят целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин, гуминовые вещества, битумы, воска, а также минеральные и органоминеральные включения различной степе-

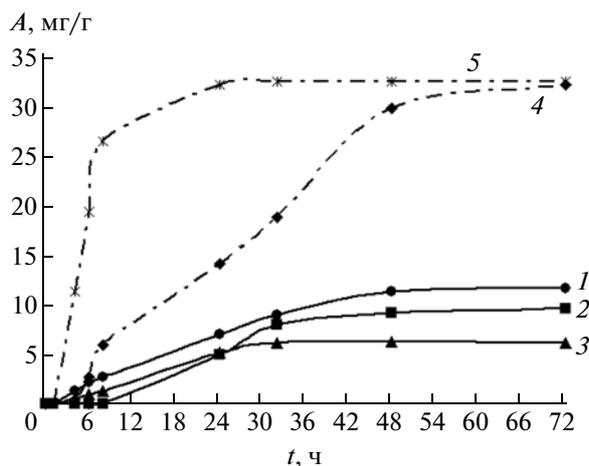


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции палладия на ГК (1), НОС (2), торф (3) и золота на НОС (4), ГК (5). Концентрация Pd (II) 60 мг/л, Au (III) 65 мг, объем раствора 20 мл,  $m_{\text{сорб}} = 40$  мг.

ни дисперсности, поэтому диапазон представленных в торфе функциональных групп охватывает всю область значений рК: от 2 до 14.

Негидролизуемый остаток представляет собой смесь веществ, главные составляющие которого — это лигнин, его азотсодержащие производные и промежуточные продукты гумификации.

Гуминовые кислоты состоят из гидрофобного ароматического каркаса с большим содержанием функциональных групп. В структуре гумусовых кислот присутствует множество кислородсодержащих функциональных групп: карбоксильные группы, фенольные и спиртовые гидроксилы, карбонильные группы, хиноидные, лактонные и эфирные группировки, а также азотсодержащие функциональные группы [17, 18]. По природе функциональных групп ГК подобны слабокислотным карбоксильным катионитам. Из числа основных функциональных групп ГК можно выделить два типа: карбоксильные  $\text{COOH}$  и фенольные  $\text{OH}$ , их основные области диссоциации характеризуются рК 3–5 и 8–9 соответственно. При рН ниже 6 будут полностью диссоциированы сильнокислотные карбоксильные функциональные группы, а также карбоксильные группы средней силы [19]. В указанном диапазоне рН гуминовая кислота представляет собой твердую фазу, а при более высоких рН наблюдается окрашивание растворов, что свидетельствует о частичном или полном растворении ГК.

Таким образом, изотерма сорбции может быть неоднородной и возможно наложение зависимостей, характеризующих сорбцию ионов металлов с участием функциональных групп разных типов.

Так как торф, НОС, ГК имеют гидрофобный характер и нерастворимы в воде, их взаимодействию предшествует диффузия ионов благородных металлов к твердому телу через окружающую

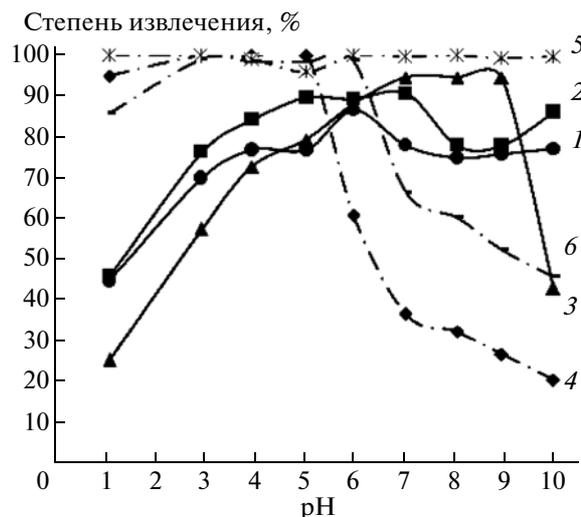


Рис. 3. Степень извлечения палладия и золота в зависимости от рН: 1 – ГК (Pd), 2 – НОС (Pd), 3 – торф (Pd), 4 – НОС (Au), 5 – ГК (Au), 6 – торф (Au). Концентрация Pd (II) 50 мг/л, Au (III) 46.1 мг, объем раствора 10 мл,  $m_{\text{сорб}} = 20\text{--}30$  мг.

его гидродинамическую пленку (“пленочная” диффузия) и диффузия ионов к лигандным группам сорбента внутри пор (“гелевая” диффузия). Как видно из рис. 2, минимальная (практически нулевая) сорбция Au (III), Pd (II) из 0.05 М раствора  $\text{HCl}$  с рН 1.3 поверхностью НОС наблюдалась в течение 4–6 ч, торфа — 2 ч, ГК — в течение первого часа. За 24 ч устанавливалось равновесие только в распределении Au (III) между раствором и ГК, максимальная сорбция палладия достигалась за 36 ч для торфа и 48 ч для НОС и ГК.

Как видно на рис. 2, величины сорбционной емкости по отношению к ионам благородных металлов изменяются в ряду  $\text{GK (Au)} > \text{НОС (Au)} > \text{GK (Pd)} > \text{НОС (Pd)} > \text{торф (Pd)}$ . Максимально возможная сорбционная емкость по палладию при данных условиях составила 11.7, 9.6 и 6.39 мг/г для ГК, НОС и торфа соответственно. Для золота при рН 1.3 и времени сорбции 72 ч сорбционные емкости НОС и ГК практически сравнялись и составили 32.2–32.5 мг/г. Таким образом, экспериментальные исследования показали, что золото имеет более высокое сродство к органическим сорбентам, чем палладий. Более низкое извлечение палладия (II) по сравнению с золотом (III) можно объяснить большей кинетической инертностью его хлоридных комплексов, особенно в слабокислых средах, что связано с присутствием нейтральных и заряженных аквакомплексов. В дальнейшем процесс сорбции проводили в течение 72 ч.

Были проведены исследования по определению влияния кислотности раствора в диапазоне рН, характерном для поверхностных вод, на полноту сорбции палладия, золота гуминовыми кислотами, НОС и торфом (рис. 3).

Таблица 3. Характерные полосы поглощения ГК, торфа, НОС по [17, 21, 22], см<sup>-1</sup>

Группа	ГК	ГК + Au	ГК + Pd	Торф	Торф + Au	Торф + Pd	НОС	НОС + Au	НОС + Pd
Валентные колебания ОН-групп, связанных межмолекулярными водородными связями	3395	3395	3388	3393	3393	3390	3393	3422	3422
Валентные колебания метиленовых групп	2925 2853	2925 2853	2923 2853	2921 2852	2921 2851	2923 2853	2921 2851	2921 2851	2921 2851
Валентные колебания групп <sup>+</sup> NH <sub>2</sub> , C≡N	—	—	—	2347	2348	2346	2347	2348	2348
Валентные колебания ОН-групп, участвующих в образовании водородных связей в димерных формах карбоновых кислот	2600–2500	2600–2500	2600–2500	—	—	—	—	—	—
Валентные колебания С=О в СООН, частично другие С=О и сложные эфиры	1720	1719	1720	1719	1719	1720	—	—	—
Валентные колебания С=C, сопряженной с С=О или Ag	1638	1638	1638	1638	1638	1638	1638	1638	1638
С–С-связи пирролов	1564	1564	1564	1561	1561	1561	1563	1561	1561
Деформационные колебания: амидной группы	1543	1543	1543	1543	1543	1547	1543	1543	1543
С=C-моноароматических структур	1511	1511	1511	1511	1511	1511	1511	1509	1511
Деформационные колебания связи С–Н, О–Н и С–О	1460 1439 1423 1377 1237	1460 1440 1422 1377 1233	1460 1440 1423 1377 1223	1458 1440 1423 1385	1458 1440 1422 1377	1460 1440 1422 1379	1462	1458	1460
Деформационные колебания атомов карбоксильной группы	1127	1127	1125	—	—	—	—	—	—
Деформационные колебания ОН-групп в спиртах и карбоновых кислотах	1083 1040	1077 1036	1080 1038	1092	1088	1088	1090	1084	1084
Антисимметричные валентные колебания тетраэдров Si–O <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—	10381	1040	1038
Симметричные валентные колебания тетраэдров Si–O <sub>4</sub>	—	—	—	797	797	795	797	797	797
Деформационные колебания СН <sub>аром</sub>	837 808 772 708	837 808 772 704	835 807 772 700	— — 778 718	— — 778 722	— — 778 719	— — 778	— — 778	— — 779

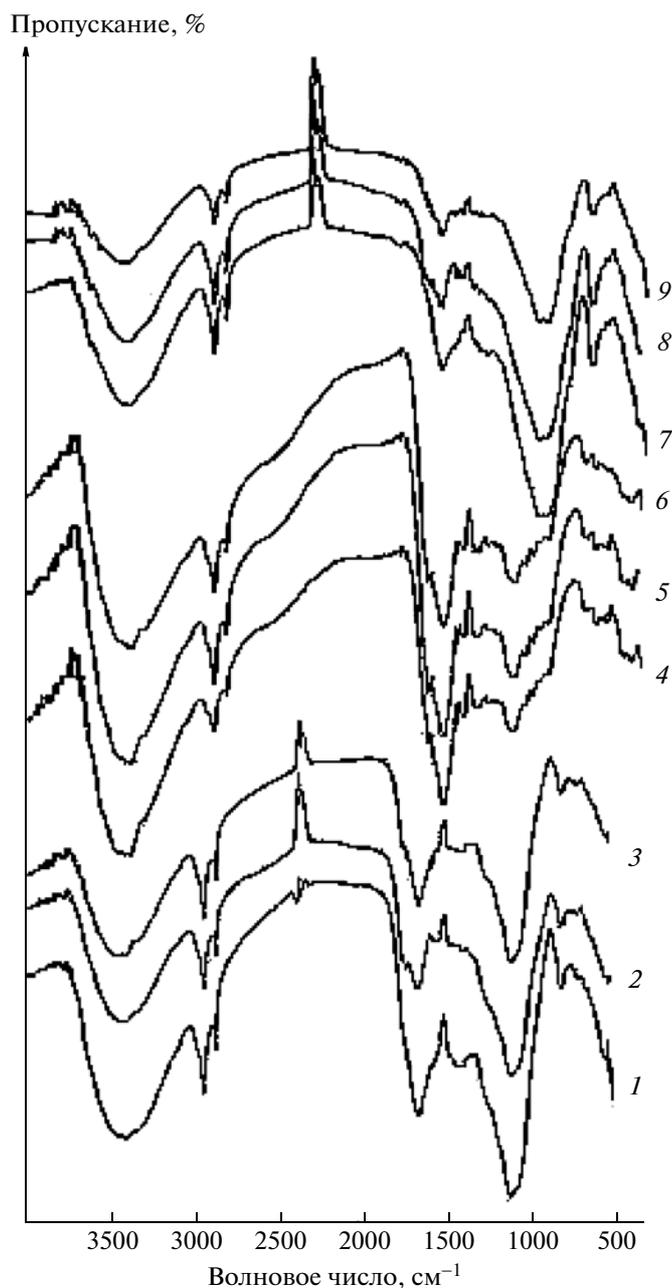


Рис. 4. ИК-спектры пропускания: 1 – торф; 2 – торф + Au; 3 – торф + Pd; 4 – ГК; 5 – ГК + Au; 6 – ГК + Pd; 7 – НОС, 8 – НОС + Au; 9 – НОС + Pd.

Как видно из рис. 3, в случае сорбции палладия и золота из растворов с переменной кислотностью, кривые степени извлечения представлены S-образными кривыми, что может быть обусловлено рядом факторов: неоднородностью поверхности органического сорбента, полифункциональностью поверхностных групп, реализацией анионообменного механизма или же механизма комплексообразования, а также различными формами палладия и золота.

Полученные результаты демонстрируют эффективное связывание золота (степень извлечения составляла 86–99%) гуминовыми кислотами в широком интервале значений pH от 1 до 10. Сорбционная емкость при данных условиях варьировала от 22.8 до 24.9 мг золота на 1 г ГК. Для торфа и НОС максимальное извлечение золота отмечалось при pH, изменяющейся от 1 до 5–6, а в нейтральных и щелочных средах наблюдалось уменьшение сорбции. Сорбционная емкость в кислой среде для НОС и торфа была несколько ниже, чем для ГК, и составляла 20–21.2 и 19.2–22.1 мг Au/г соответственно.

Характер извлечения палладия несколько иной. Его неорганические комплексы в кислой области также связываются поверхностью осадка ГК, хотя в заметно меньшей степени, чем соединения золота. Наибольшее извлечение палладия ГК, равное 86%, наблюдалось при pH 6.

Исследования показали, что оптимальные значения pH, при которых достигается максимальная при данных условиях сорбционная емкость торфа по отношению к палладию – 94.7%, находятся в интервале от 7 до 9, для НОС максимальная степень извлечения, равная 89–91%, происходила в интервале pH от 6 до 7. Возможно, с увеличением pH образуются различные комплексы палладия, которые будут иметь разную способность к образованию связей с функциональными группами как торфа, так и НОС.

Следует отметить, что в процессе сорбции золота (III) и Pd (II) происходило изменение pH растворов. Так, после сорбции  $H_2[PdCl_4]$  ГК и НОС при pH 1.18 происходило незначительное подщелачивание раствора на 0.18–0.23 единицы pH. Также наблюдалось подщелачивание и при сорбции как золота (III), так и палладия (II) на негидролизующий осадок при pH 3 и 4. Это можно объяснить адсорбцией  $Cl^-$ ,  $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$  или  $AuCl_4^-$  по электрохимическому механизму. Для всех остальных вариантов опыта величина pH раствора сдвигается в кислую область на 0.5–2 единицы, и одной из причин этого может быть ионообменный механизм сорбции этих элементов на поверхности сорбента.

Таким образом, зависимости степени извлечения палладия и золота торфом от времени и pH среды показывают, что торф – это весьма эффективный сорбент для неорганических комплексных форм благородных элементов, характерных для поверхностных вод. Следовательно, в природных условиях торф может служить геохимическим барьером, причем его эффективность наиболее высока по палладию при pH 7–9, по золоту – при pH 3–6.

В Верхнем Приамурье металлы платиновой группы и золото в горных породах присутствуют в

**Таблица 4.** Соотношение оптических плотностей полос поглощения функциональных групп по данным ИК-спектроскопии

Образец	Соотношение оптических плотностей полос поглощения				
	$D_{3390}/D_{1638}$	$D_{2925}/D_{1638}$	$D_{1720}/D_{1638}$	$D_{1511}/D_{1638}$	$D_{1720}/D_{2925}$
ГК	1.27	0.67	0.72	0.67	1.08
ГК + Au	1.11	0.79	0.82	0.68	1.04
ГК + Pd	1.11	0.84	1.02	0.72	1.21
Торф	1.16	0.84	0.60	0.60	0.71
Торф + Au	1.25	0.98	0.85	0.69	0.87
Торф + Pd	1.38	1.08	0.67	0.79	0.62
НОС	2.0	0.91	–	0.76	–
НОС + Au	1.28	0.98	–	0.83	–
НОС + Pd	1.44	0.94	–	0.75	–

виде сульфидных форм или в элементном состоянии [20]. При изменении кислотно-основных условий вследствие окисления пород, сопровождающихся гидролизом, растворенной формой благородных металлов могут быть гидроксо-, а в случае золота – также тиосульфатные комплексы. При выщелачивании таких пород образуются кислые растворы, содержащие в растворенном состоянии благородные металлы, которые, особенно золото, будут в заметных количествах задерживаться на природных геохимических барьерах. Полученные данные представляют интерес с точки зрения геохимии и экологии, расширяя представления о характере накопления и миграции палладия и золота в зонах разработки рудных месторождений.

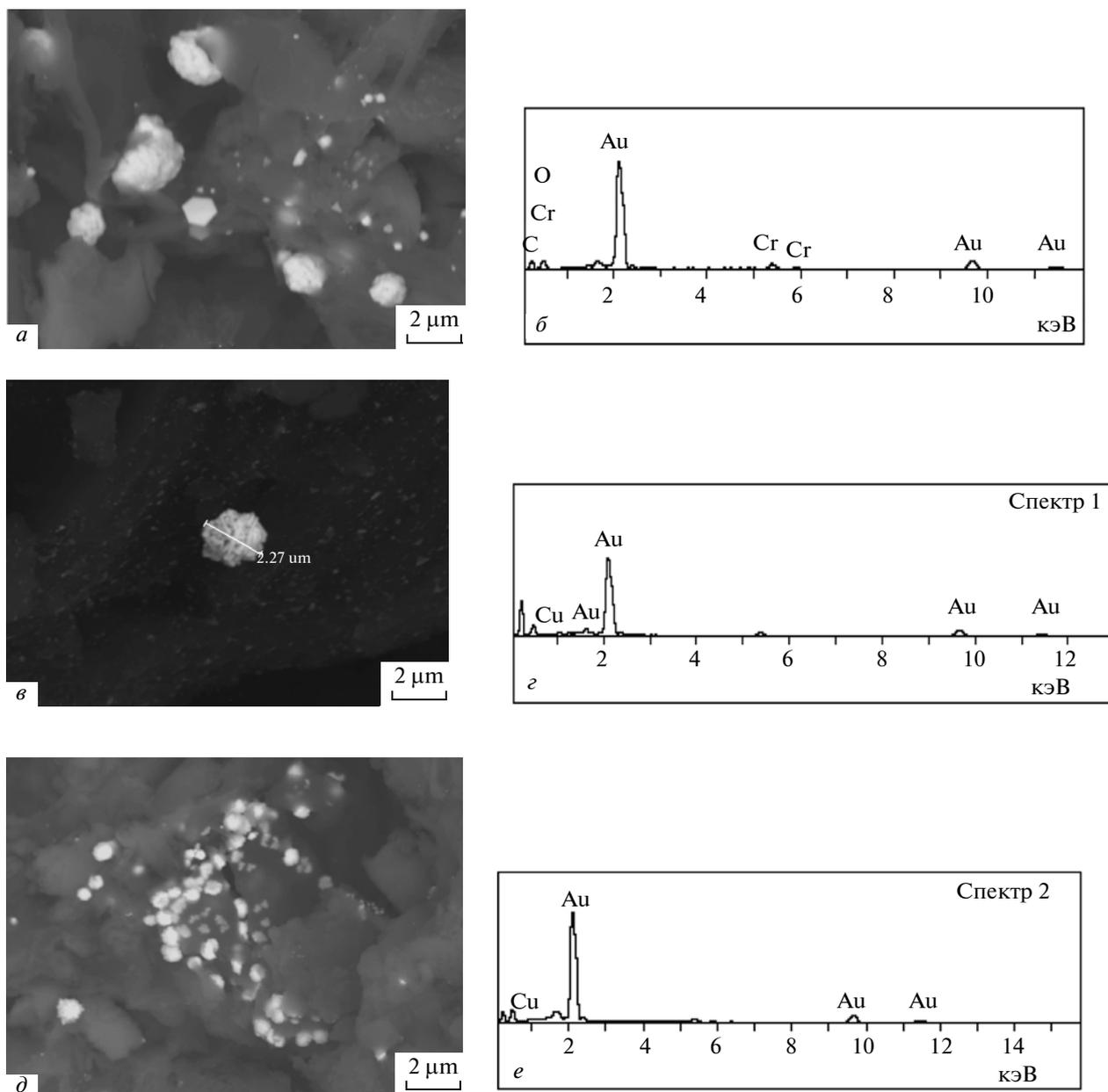
Для установления механизма сорбции палладия и золота были сняты ИК-спектры этих сорбентов в исходном состоянии и после насыщения их металлами (табл. 3). Учитывая предел обнаружения метода ИК-спектроскопии, были использованы образцы, полученные при оптимальном рН и с максимальной сорбционной емкостью.

По положению основных полос ИК-спектры исходных образцов и образцов с сорбированным золотом и палладием мало отличаются (табл. 3, рис. 4). Только для образцов ГК + Au и ГК + Pd происходит сдвиг полосы поглощения с максимумом при  $1237\text{ см}^{-1}$ , связанной с группой  $\text{COOH}$ , в длинноволновую область на  $4$  и  $13\text{ см}^{-1}$  соответственно. С другой стороны, учитывая, что максимальные сорбционные емкости для ГК по отношению к ионам золота и палладия составляют около  $160$  и  $28\text{ мг/г}$  соответственно, образование соединений с участием карбоксильных групп ГК и золота должно было найти более заметное отражение в ИК-спектрах.

Была проведена сравнительная оценка содержания функциональных групп по отношению к оптическим плотностям  $D$  полос поглощения кислородсодержащих групп, ароматических полисопряженных систем и алифатических заместителей (табл. 4). Обнаружено, что в макромолекулах исследуемых ГК карбоксильные группы преобладают над алкильными заместителями, так как отношение  $D_{1720}/D_{2925}$  для всех образцов больше 1, для торфа и НОС, наоборот, алкильные заместители преобладают над карбоксильными группами. Для всех исследованных сорбентов характерно более низкое относительное содержание алифатических связей по отношению к ароматическим ( $D_{2925}/D_{1638}$ ). При этом после сорбции и золота, и палладия торфом и гуминовыми кислотами это соотношение возрастает. Повышается при сорбции Au и Pd и соотношение  $D_{1720}/D_{1638}$ , что может свидетельствовать о том, что происходит генерация альдегидов и кетонов в результате окисления двойных связей, что согласуется с данными работы [23], рассматривающей взаимодействие ФК с  $[\text{AuCl}_4]^-$ .

Следует отметить, что при сорбции ионного золота ГК наблюдалось образование частиц коллоидного золота (цвет раствора становился фиолетово-бордовый) как в кислых, так и в щелочных средах. Однако полосы поглощения связей Au–Au и Pd–Pd в ИК-спектрах не были обнаружены, возможно, вследствие того, что колебания связи Me–Me неактивны в диапазоне частот  $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  [24].

Результаты сканирующей электронной микроскопии достаточно объективно подтверждают существование золота в виде частиц элементарного металла на торфе и выделенных из него ГК и НОС (рис. 5). Этот факт свидетельствует о том,



**Рис. 5.** Кластеры сложных агрегатов наночастиц золота и элементный состав наночастиц золота на торфе (*а, б*), ГК (*в, з*) и НОС (*д, е*).

что процесс взаимодействия золота с природными сорбентами не останавливается на стадии сорбции, а продолжается до восстановления золота в виде наноразмерных частиц, образующих в дальнейшем агрегаты. Следует отметить, что формирование наноразмерных и субмикронных частиц золота наблюдали ранее в растворах ГК бурых углей [25].

На образцах гуминовых кислот и НОС в основном встречались частицы размером 0,2–1 мкм (рис. 5, *в, д*), на торфе до 0,2 мкм (рис. 5, *а*). Золотые агрегаты размером 1–3 мкм наблюдались довольно редко. Наночастицы металла в основном

представлены округлыми индивидами, однако нередко встречаются и другие формы. На рис. 5, *в* достаточно отчетливо проявляется сложное строение некоторых выделений золота, которые представляют собой агрегат плотно слипшихся наночастиц разной формы и размерности. По составу металлические зерна представлены преимущественно золотом с низкой примесью Cu (до 1–2 мас. %). На поверхности сорбентов наночастицы золота распределены неравномерно. Избирательность этого процесса проявляется в преимущественной локализации золота на более углеро-

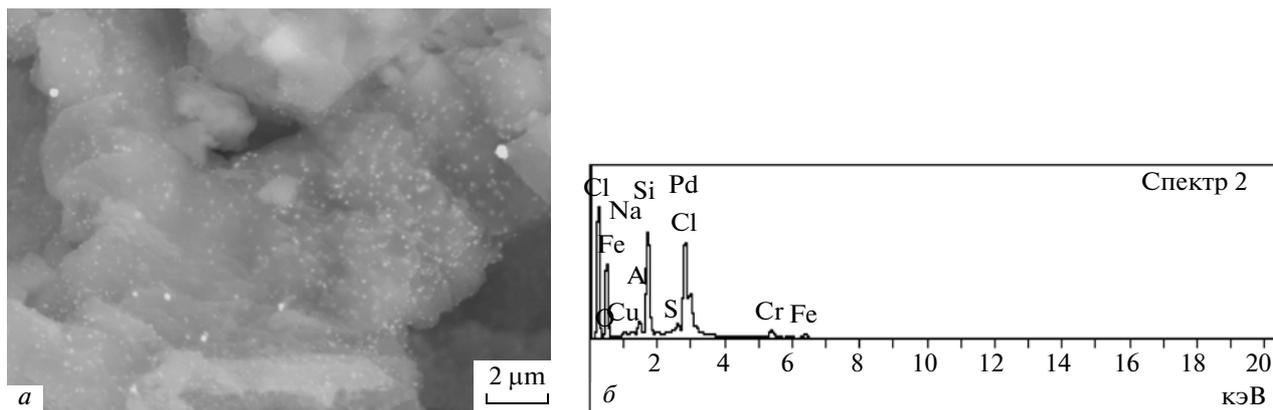


Рис. 6. Фрагмент поверхности торфа с наночастицами палладия (а) и элементный состав наночастиц (б).

дистых фрагментах структурно неоднородной подложки.

Согласно данным электронной микроскопии, палладий на торфе присутствует как в сорбированном виде, так и в виде металлической фазы. На микрофотографиях (рис. 6, а) видно, что доминируют наночастицы палладия размером менее 0.2 мкм. При таких размерах зерен энергодисперсионный спектр отражает также состав вещества матрицы (рис. 6, б). Для ГК и НОС установлено распределение палладия по всей поверхности сорбирующей матрицы, однако восстановленные формы палладия не выявлены, что свидетельствует о том, что взаимодействие ГК и НОС с растворами палладия останавливается на стадии сорбции, что подтверждается и данными ИК-спектроскопии. Вероятно, в восстановлении палладия до металлического состояния при сорбции торфом задействованы функциональные группы ФК.

#### Заключение

Сравнительный анализ экспериментальных данных по сорбции благородных металлов (Au, Pd) органическими природными сорбентами (торфом, ГК, НОС) и данных об их состоянии в водных растворах приводит к выводу о существовании сложного механизма сорбции для указанных систем. Вероятно, на первой стадии происходит ионный обмен, на второй – внедрение атомов функциональных групп сорбента во внутреннюю сферу комплекса благородного металла; по этой причине равновесие сорбции устанавливается в течение длительного времени, и наночастицы восстановленного золота содержат примеси других металлов, в частности меди. Процесс взаимодействия благородных металлов с торфом не останавливается на стадии сорбции, а продолжается до восстановления металлов в виде нанораз-

мерных частиц, образующих в дальнейшем агрегаты.

Результаты исследований показали высокую сорбционную возможность извлечения благородных металлов природными сорбентами. Торф может служить геохимическим барьером, концентрирующим золото и палладий в виде наночастиц элементного металла в природных ландшафтах в зонах золоторудной и благороднометалльной минерализации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Середин В.В. // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49. № 1. С. 3.
2. Радомский С.М., Радомская В.И., Моисеенко Н.В., Моисеенко В.Г. // Докл. РАН. 2009. Т. 426. № 2. С. 232.
3. Арбузов С.И., Рихванов Л.П., Маслов С.Г. и др. // Изв. Томского политехн. ун-та. 2004. Т. 307. № 7. С. 25.
4. Матухина В.Г., Попова М.В., Малюшко Л.Д. // Отечественная геология. 1996. № 5. С. 65.
5. Мягкая И.Н., Лазарева Е.В., Густайтис М.А. и др. // Докл. РАН. 2013. Т. 453. № 2. С. 201.
6. Баранова Н.Н., Варшал Г.М., Велюханова Т.К. // Геохимия. 1991. № 12. С. 1799.
7. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Якушевич А.С. и др. // Геохимия. 2012. № 5. С. 483.
8. Радомский С.М., Радомская В.И., Моисеенко В.Г. // Цв. металлы. 2006. № 6. С. 57.
9. Радомская В.И., Радомский С.М., Пискунов Ю.Г., Куимова Н.Г. // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2005. № 4. С. 317.
10. Arbutov S.I., Rikhvanov L.P., Maslov S.G., Arhipov V.S., Belyaeva A.M. // Int. J. Coal Geol. 2006. V. 68. P. 127.
11. Kuimova N.G., Pavlova L.M., Radomskaya V.I. // Georesources. 2012. № 1 (12). P. 21.
12. Куимова Н.Г., Радомская В.И., Павлова Л.М. // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. № 9. С. 77.

13. *Буслаева Т.М., Симанова С.А.* // Координационная химия. 1999. Т. 25. № 3. С. 165.
14. *Мионов И.В., Макотченко Е.В.* // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 12. С. 2091.
15. *Бусев А.И., Иванов В.М.* Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973. 263 с.
16. *Радомская В.И., Лосева О.В., Радомский С.М.* // Вестн. ДВО РАН. 2004. № 1. С. 80.
17. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
18. *Носкова Л.П.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. С. 61.
19. *Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Велюханова Т.К. и др.* // Геохимия. 1996. № 11. С. 1107.
20. *Радомский С.М., Радомская В.И.* // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2013. № 1. С. 128.
21. *Белоусов М.В., Ахмеджанов Р.Р., Гостищева М.В. и др.* // Бюл. сибирской медицины. 2009. № 4 (2). С. 27.
22. *Маликов Д.А., Горяченкова Т.А., Новиков А.П., Трейтjak P.З.* // Геохимия. 2012. № 12. С. 1147.
23. *Bowell R.J., Gize A.P., Foster R.P.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. P. 4179.
24. *Астапова Е.С., Радомский В.С., Коробицина Л.Л., Филимонов А.В.* // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2010. № 3. С. 53.
25. *Bratskaya S.Yu., Volk A.S., Ivanov V.V. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. № 11. P. 3301.