

УДК 550:72:582.288(571.6)

**БИОГЕННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЗОЛОТА В БУРЫХ УГЛЯХ  
НА СТАДИИ ТОРФООБРАЗОВАНИЯ**

© 2012 г. Н. Г. Куимова, Л. М. Павлова, член-корреспондент РАН А. П. Сорокин

Поступило 02.09.2011 г.

В последнее время отечественными и зарубежными авторами обсуждаются проблемы благороднометалльного оруденения в углеродистых породах [1, 2]. Выявление значительных содержаний благородных металлов и редких элементов в угленосных толщах разного генезиса является одной из причин пристального внимания исследователей к условиям и механизмам их накопления в углях. Выделяют разные генетические типы благороднометалльного оруденения в угленосных структурах [2], что обусловлено совокупностью многочисленных факторов: окислительно-восстановительными условиями, составом исходного растительного сырья, условиями его разложения на стадии торфообразования, сопряженностью с золотоносными структурами и т.д. В настоящее время получили признание биогенные механизмы образования золота [3, 4]. Активный процесс биогенного концентрирования золота в углях, вероятнее всего, мог происходить на стадии торфообразования. Основными факторами данного процесса являлись растения, микроорганизмы, органическое вещество. В связи с этим весьма актуальны исследования состава и жизнеспособности микроорганизмов, выделенных из углей, изучение их способности взаимодействовать с золотом, а также процессов концентрирования золота органическим веществом торфа и угля.

Исходным материалом палеогенового угленакопления в пределах Верхнего Приамурья служили остатки наземных растений, отложение которых происходило в болотах, занимавших низменные пространства Зейско-Буреинского бассейна, расположенного в окружении золотоносных коренных источников. Анализ палеообстановки позволил авторам [1] сделать вывод, что процессы угленакопления и россыпеобразования в Зейско-Буреинском бассейне протекали синхронно. О масштабности процессов миграции золота свидетельствуют результаты гидрохимических исследований, согласно которым содержание золота в

поверхностных водах Верхнего Приамурья на два порядка выше фонового (4–12 мкг/л) [5]. Повышенное содержание золота в дренирующих растворах и поверхностных водах является одним из необходимых условий для активного концентрирования золота произрастающей палеогеновой растительностью. В настоящее время в литературе имеется достаточное количество данных о приуроченности золота к растениям, произрастающим на рудных площадях [6, 7]. В золе берез из района золоторудных месторождений Восточного Забайкалья содержание золота колеблется от 0.5 до 10 г/т [8].

В работе изучены палеоценовые угли Райчихинского месторождения (северо-восточный разрез) Амурской области. Опробован пласт Верхний мощностью 4.5 м. Пласт имеет сложное строение, содержит прослойки глин и туфов мощностью 2–5 см, в кровле и подошве залегают каолиновые глины. Угли месторождения двух классов: гелитолитовые и фюзинитовые, мацеральный состав характеризуется содержанием витринита (в среднем 60–70%) и инертинита (25–35%), реже липтинита (1–3%).

Для микробиологических исследований из угольного пласта Верхний послойно (от его подошвы к кровле) с соблюдением методов стерильности отобраны образцы угля, глин и туфов (14 проб). Выделение бактерий производили на глюкозо-пептонной среде, грибов – на среде Чапека [9]. Численность микроорганизмов выражали в колониеобразующих единицах на 1 г субстрата (КОЕ/г). Видовую идентификацию проводили по общепринятым определителям [10].

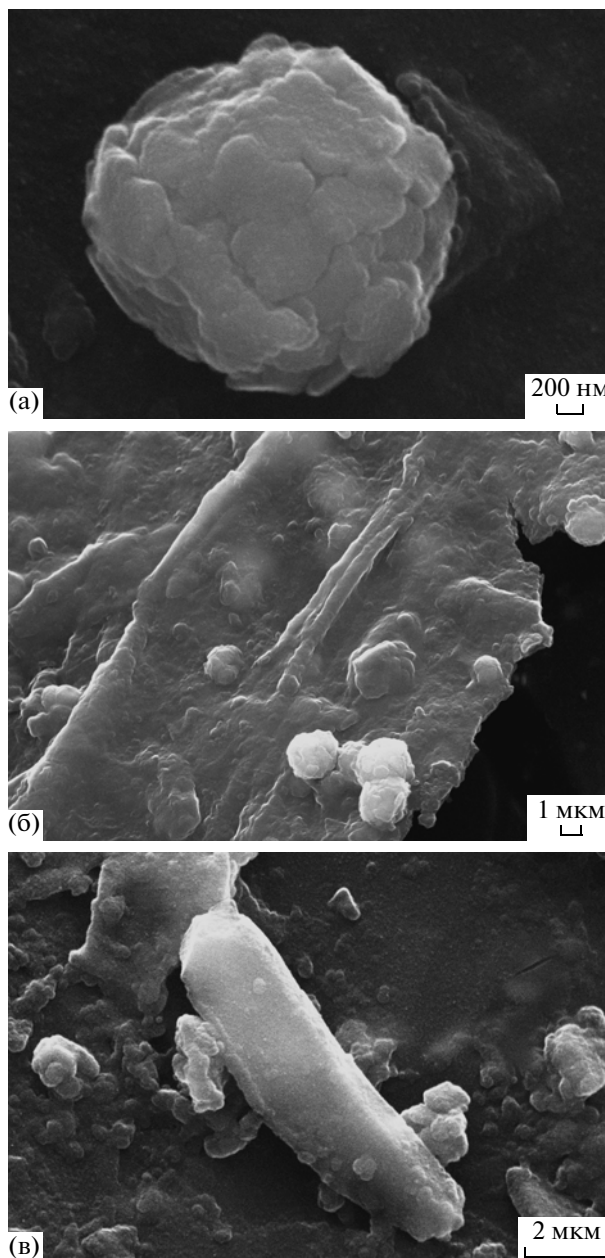
Результаты исследований показали присутствие микроорганизмов по всему профилю угольного пласта, кроме глинистых подстилающих пород. Методом посева в углях выявлена невысокая численность бактерий  $1.3 \times 10^4$  КОЕ/г. Полученные данные практически сравнимы с литературными [11]. Доминирующими группами бактерий, учитываемых на используемых питательных средах, явились представители родов *Bacillus*, *Arthrobacter*. Численность бактерий, учитываемых традиционным методом, принятым в микробиологии (метод посева), значительно занижена в

сравнении с методом прямого микрофотографирования, который показывает, что численность бактерий в углях на три порядка выше ( $2.5 \times 10^7$ ) и основная масса бактерий представлена некультивируемыми формами [11].

Численность грибов в буром угле составила  $4 \times 10^3$  КОЕ/г. Выделенные микроскопические грибы относятся к группе медленно растущих видов, типичных для почв исследуемой территории. Особенности комплекса микромицетов бурых углей являются: невысокое видовое разнообразие, доминирование представителей рода *Penicillium* (4 вида), присутствуют виды р. *Aspergillus* (главным образом *A. niger*), *Mucelia sterilia*, преобладают темноокрашенные формы. Методом сканирующей электронной микроскопии показано присутствие активного компонента грибного комплекса – мицелия: короткие обрывки мицелия установлены преимущественно в кровле угольного пласта. Основная масса грибных зачатков находится в буром угле в виде спор, т.е. в форме неактивного компонента.

Результаты выполненных нами исследований показали, что подавляющая часть бактерий находится в покоящейся форме – анабиотическом состоянии, а микроскопических грибов – в форме спор. К факторам, ингибирующим микробную активность в углях, относятся анаэробноз, низкая влажность и пористость углей, трудная доступность элементов питания, токсичность фенольных соединений. Однако микроорганизмы жизнеспособны по всему профилю угольного пласта, о чем свидетельствует их медленный рост на питательных средах.

После захоронения органического вещества микроорганизмы (бактерии, грибы, водоросли) вследствие субмикроскопического размера и отсутствия твердых клеточных оболочек редко остаются морфологически выраженными среди растительных остатков. Однако, если процесс концентрирования и инкрустации клеточной стенки металлами происходил прижизненно, то фоссилизированные клетки микроорганизмов сохраняются в отложениях всех геологических систем, включая докембрий, причем морфологически они мало отличаются от современных форм. С целью выявления биоморфных структур и определения элементного состава фоссилизированных поверхностей авторами выполнены электронно-микроскопические исследования мацератов углей. В бурых углях обнаружено присутствие разнообразных биоморфных структур. Сферические кокковидные образования (рис. 1а) с фрактальноподобной поверхностью обнаружены во всех образцах, но в большем количестве присутствуют в углях ближе к кровле. Встречаются как единичные и сдвоенные экземпляры, так и групповые скопления, размеры этих структур варьируются от 1.0 до 3.3 мкм. Энергодисперсионные спектры показали в эле-



**Рис. 1.** Кокковидные (а), нитеподобные (б), бациллоподобные (палочковидные) (в) биоморфные структуры.

ментном составе бактериоморфных сфероидальных структур присутствие Al (до 32%), Si (до 17–24%), O (48–49%), а также Fe (до 0.38%), Cu (до 0.52%), в единичных случаях обнаружен W (1.56%).

В составе углей установлено присутствие нитеподобных биоморфных структур (рис. 1б), напоминающих многоклеточный мицелий с диаметром гиф от 0.38 до 1.2 мкм, а также более широких гифоподобных образований диаметром 4.6–6 мкм. Бациллоподобные формы (палочковидные) раз-

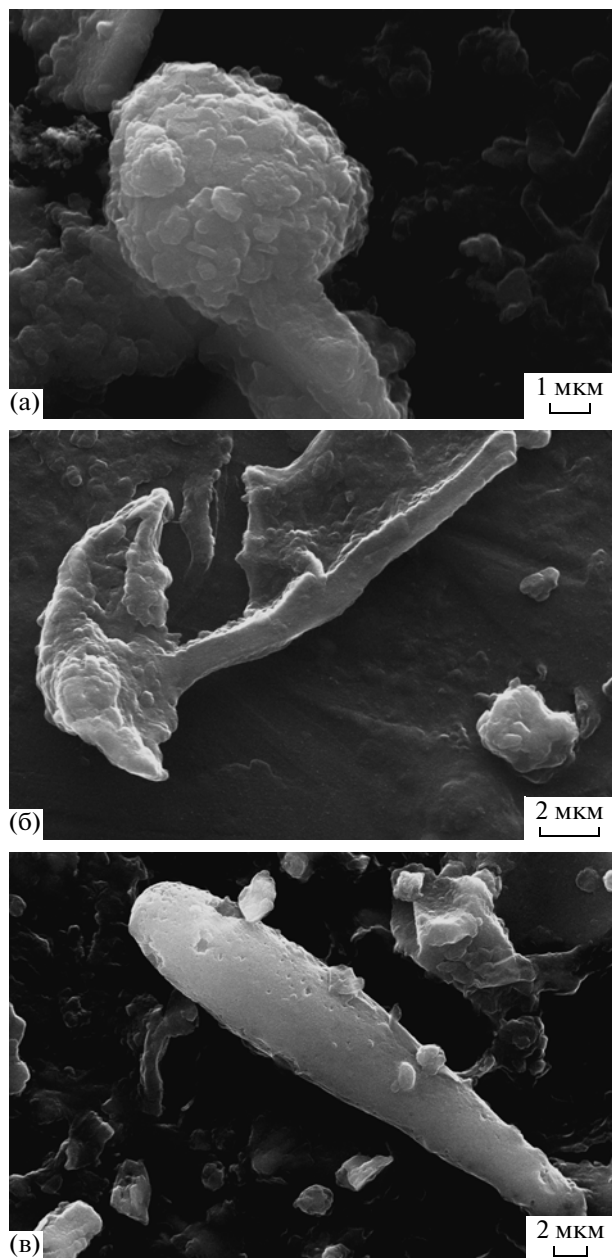


Рис. 2. Биоморфы, напоминающие репродуктивные органы грибов (а, б) и спороподобные структуры (в).

ного размера (рис. 1в), а также разнообразные спороподобные образования (рис. 2в) размерами  $10.7 \times 3.36$ ;  $31.46 \times 5.58$  мкм немногочисленны. В элементном составе палочковидных форм присутствовали, кроме алюминия, кремния, кальция и кислорода, железо и медь.

Выявлены микроstructures, подобные репродуктивным органам несовершенных грибов: сфероидальное образование (диаметр 5.7–5.8 мкм) на ножке (диаметр 2.23 мкм), напоминающее спороносные органы аспергиллов (рис. 2а), а также образования, похожие на кисти пенициллов диаметром до 1.1 мкм (рис. 2б).

Таким образом, в мацератах бурого угля были обнаружены разнообразные биоморфные структуры. В элементном составе поверхности этих образований не обнаружены золото и другие благородные металлы. Фоссилизированные клеточные структуры имеют алюмосиликатный состав, но в отдельных биоморфах присутствуют вольфрам, медь, железо.

Оценка возможности концентрирования ионного золота грибами (*Penicillium* sp.), выделенными из бурых углей, выполнена в модельных экспериментах. При исходной концентрации золота в растворе 100 мкг/мл емкость биосорбции составила 39–42 мг Au/г сухой биомассы. Сорбция металла на биомассе происходила в широком диапазоне рН (от 2 до 9) с выраженным максимумом при рН 5. Процесс взаимодействия золота с биомассой шел в несколько стадий. На первой стадии происходила быстрая сорбция металла на активных центрах структурных компонентов клеточной стенки, в результате чего формировалось множество центров зарождения новой фазы на поверхности мицелия. Ключевую роль в биосорбции золота микроскопическими грибами играют гидроксильные и карбоксильные группы компонентов клеточной стенки грибов, что было выявлено при изучении механизмов биосорбции методом ИК-спектроскопии [3]. Именно эти группы являются основными местами связывания  $Au^{3+}$ . Донорами электронов для восстановления  $Au(III)$  до  $Au(0)$  являются свободные альдегидные группы в составе белков, липидов, полисахаридов клеточной стенки.

На второй стадии наблюдалось медленное восстановление остаточного золота и образование наночастиц золота на поверхности мицелия (рис. 3а). На микрофотографии показаны многочисленные сферические и пластинчатые (триангулярные и гексагональные) наночастицы золота на поверхности широких гиф и в межгифальном пространстве. Энергодисперсионный анализ показал, что в составе образованных наночастиц присутствуют золото и медь (рис. 3б). Восстановление и отложение золота вокруг мицелия обусловлены взаимодействием металла с экзометаболитами грибов.

Выполненные модельные эксперименты показали высокие потенциальные возможности микроскопических грибов концентрировать золото не только в виде золотоорганических комплексов, но и в форме наночастиц элементарного золота. Однако приведенные выше результаты показали, что бактерии и грибы находятся в углях в неактивном состоянии, поэтому концентрирование золота микроорганизмами возможно лишь на стадии торфонакопления или в зоне разрушения и обводнения пластов бурого угля, когда деятельность микроорганизмов активизируется при

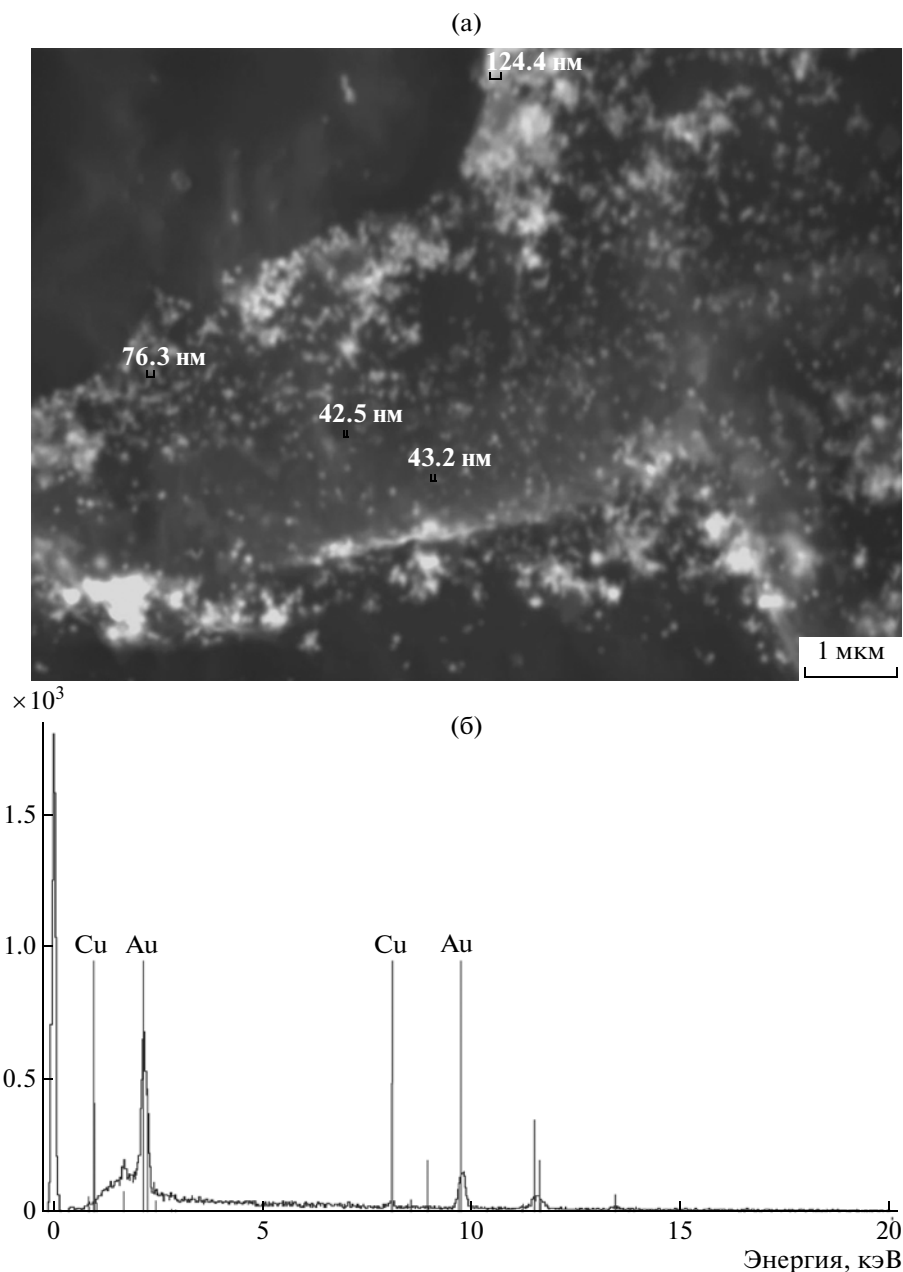
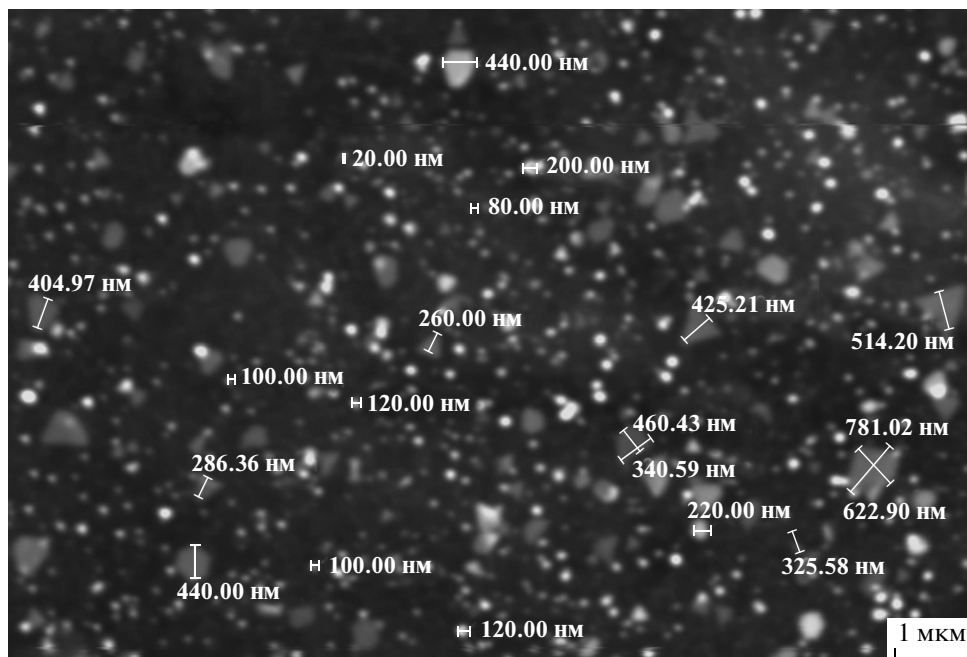


Рис. 3. Образование наночастиц золота на поверхности мицелия и в межгифальном пространстве (а), энергодисперсионный спектр золота, восстановленного грибами (б).

свободном доступе кислорода, а также водных растворов, содержащих элементы питания. Авторами обнаружено, что микромицеты, выделенные из угля, способны использовать гуминовые кислоты в качестве единственного источника углерода. В модельном эксперименте наблюдался активный рост грибов в растворах, содержащих золото, в присутствии гуминовых кислот, выделенных из бурых углей. Рост микромицетов сопровождался процессом сорбции золота биомассой с последующим его восстановлением.

По мнению некоторых авторов, условия образования бурых углей на стадии торфообразования сходны с условиями образования современных торфов [12], поэтому низинные торфяники можно рассматривать в качестве аналогов палеоценовых углей Зейско-Буреинского бассейна. В связи с этим проведено сравнение показателей численности бактерий и запасов микробной биомассы в торфах и углях. Запасы микробной биомассы в торфяниках составляют: в метровой толще – несколько тонн на гектар, а в расчете на весь профиль (2–3 м) – до нескольких десятков т/га.



**Рис. 4.** Образование наночастиц золота в гелеподобной матрице гуминовых кислот: сфероидальные (20–120 нм), триангулярные и гексагональные (300–700 нм).

Несмотря на высокие абсолютные величины, доля углерода микробной биомассы в торфяниках незначительна и не превышает 3% от общего запаса углерода в верхних слоях торфа и уменьшается на глубине 3 м до 0.2% [13]. Если учесть, что содержание микроорганизмов в изученных углях ( $10^7$  кл/г) на три порядка ниже, чем в торфяниках ( $10^{10}$  кл/г), то доля углерода микробной биомассы в них будет значительно ниже 0.2% в общем пуле углерода. Таким образом, основная составная часть общего углерода в бурых углях, как и в торфяниках, представлена производными растительного происхождения. В связи с этим нами изучены процессы концентрирования золота органическим веществом торфа и угля.

В работе использованы бурые угли Райчихинского месторождения и низинный торф высокой поймы р. Зея. Определен групповой состав органического вещества: содержание гуминовых кислот (ГК), фульвокислот (ФК) и негидролиземого остатка (НОС). Малозольные препараты ГК получены методом экстрагирования исходных проб 0.1 М раствором NaOH с последующей коагуляцией ГК из раствора 5%-м HCl до pH 1.0–1.5. ГК отделяли центрифугированием, деминерализацию полученных препаратов проводили 2–5%-м HF [14]. Проведены модельные эксперименты по сорбции гидроксохлоридных комплексов золота малозольными препаратами ГК и негидролизуемой фракцией, так как именно эти группы органического вещества малоподвижны и являются основными концентраторами элементов. Опыты

проводили в статических условиях при температуре 25°C, pH 2–6, исходной концентрации золота в растворе 50–100 мкг/мл, время взаимодействия 3 сут. Остаточное золото в растворах определяли атомно-абсорбционным методом (спектрофотометр Hitachi 180-50).

Выход ГК в углях составил 59%, элементный состав: С (58.29%), Н (5.11%), N (0.95%). Результаты исследований показали, что ГК обладают высокой сорбционной способностью по отношению к золоту. Максимальная сорбция наблюдалась при pH 5–6 и достигала 90–137 мг золота на 1 г ГК в зависимости от исходной концентрации золота в растворе и содержания ГК.

Содержание ГК в торфе ниже, чем в угле, и составляет 36–51%. Гуминовые кислоты, выделенные из разных горизонтов торфяной залежи, обладают практически одинаковой сорбционной способностью: от 23 (при исходной концентрации Au в растворе 50 мкг/мл) до 54 мг Au/г ГК (при концентрации 100 мкг Au/мл).

При взаимодействии ГК, выделенных из торфа и угля, с растворами ионного золота с концентрацией более 50 мкг Au/мл наблюдали процесс активного восстановления растворимых комплексов золота и формирование коллоидных частиц размером 30–40 нм. При старении золя ГК или подкислении реакционной среды происходило соосаждение коллоидного золота с золей гуминовых кислот. Методом сканирующей электронной микроскопии в структуре гелеподобной матрицы ГК установлены многочисленные нано-

частицы золота (рис. 4) разнообразной формы: сфероидальные (20–120 нм), треугольные и гексагональные (300–700 нм). Подобная картина “звездного неба”, представленная наночастицами самородного золота в адуляре Покровского месторождения, показана в работе [15].

Изучена способность концентрирования ионного золота негидролизуемой фракцией (НОС) органического вещества, которая остается после выделения гуминовых веществ и состоит из комплекса полициклических ароматических углеводородов с минеральными компонентами. Содержание НОС в исследованных слоях торфа составляет от 24 до 44%. Связывание золота углеродистой матрицей НОС изменяется от 21/6 до 33 мг/г в зависимости от содержания минеральной фазы.

Таким образом, при взаимодействии ионного золота с гуминовыми кислотами и органическим веществом негидролизуемого остатка, помимо основного механизма — комплексообразования металла с функциональными группами [14], происходит процесс активного восстановления золота и его стабилизация органическим веществом. Результаты исследований показали, что большое количество органического вещества, накапливающегося в торфах, может служить геохимическим барьером, концентрирующим золото как в виде органоминеральных комплексов, так и в форме наночастиц с последующим формированием пленок и рыхлых агрегатов элементного золота. Скорость обогащения торфов зависит от концентрации и pH золотосодержащих растворов, поступающих в торфяные залежи при разрушении золоторудных месторождений.

Результаты исследований показали, что в осадочных отложениях (торфах, бурых углях) наиболее активно процесс концентрирования и восстановления ионного золота с образованием многочисленных наночастиц сфероидальной и пластинчатой форм происходит при взаимодействии с органическим веществом. Если учесть, что доля углерода микробной биомассы в бурых углях незначительна и микроорганизмы находятся в неактивном состоянии, то можно с уверенностью сказать, что концентрирование золота в бурых углях происходило на стадии торфообразования и основным

биогенным фактором его концентрирования являлось органическое вещество растительного происхождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ фундаментальных исследований Президиума РАН (проекты 09-1, П16-07), гранта Президиума ДВО РАН (09–III–А–08–434).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминых В.М., Сорокин А.П. // Вестн. ДВО РАН. 2004. № 2. С. 113–119.
2. Середин В.В. // Геология руд. месторождений. 2007. Т. 49. № 1. С. 3–36.
3. Куимова Н.Г. Аккумуляция и кристаллизация золота микроорганизмами, выделенными из россыпных и рудных месторождений. Владивосток: Дальнаука, 2004. 135 с.
4. Школьник Э.Л., Жегалло Е.А., Герасименко Л.М., Шувалова Ю.В. Углеродистые породы и золото в них бассейна Витватерсранд, ЮАР — исследование с помощью электронного микроскопа. М.: ДВГИ ДВО РАН, 2005. 120 с.
5. Ровнушкин М.Ю. Гидрохимический метод поиска месторождений золота с применением хемосорбционных материалов “Вион”. Автореф. дис. канд. геол.-минерал. наук. Благовещенск, 2002. 25 с.
6. Бабичка И. Золото в организах. Геохимические методы поиска рудных месторождений. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 373 с.
7. Летунова С.В., Ковальский В.В. Геохимическая экология микроорганизмов. М.: Наука, 1978. 145 с.
8. Минеев Г.Г. // Геохимия. 1976. № 4. С. 577–582.
9. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Под ред. Д.Г. Звягинцева. М.: Изд-во МГУ, 1991. 302 с.
10. Domsch K.H., Gams W. Compendium of Soil Fungi. Eching: IHW, 1993. 859 p.
11. Буланкина М.А., Лысак Л.В., Звягинцев Д.Г. // Изв. РАН. Сер. биол. 2007. № 2. С. 239–243.
12. Таусон В.О. Наследство микробов. М.: Макс-Пресс, 2002. 148 с.
13. Головченко А.В., Добровольская Т.Г., Звягинцев Д.Г. // Вестн. ТПУ. 2008. В. 4 (78). Сер. биол. С. 46–53.
14. Баранова Н.Н., Варшал Г.М., Велюханова Т.К. // Геохимия. 1991. № 12. С. 1799–1803.
15. Моисеенко В.Г., Моисеенко Н.В., Сафронов П.П. // ДАН. 2010. Т. 435. № 4. С. 527–530.