

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЗОЛОТА В ТОРФАХ

© 2011 г. Н. Г. Куимова, Л. М. Павлова, А. П. Сорокин, Л. П. Носкова, А. Г. Сергеева

*Институт геологии и природопользования ДВО РАН
675000, г. Благовещенск, пер. Речной, 1
E-mail: ngkuimova@mail.ru*

Поступила в редакцию 23.08.2010 г.

На основании экспериментальных исследований показаны основные закономерности концентрирования и распределения золота в гуминовых кислотах (ГК) и органическом веществе негидролизующего остатка (НОС) торфа. Установлена обратная корреляционная зависимость содержания золота в торфе от его зольности. Выявлено, что основным концентратором и носителем золота являются ГК, накапливающие до 70% от его общего содержания. Показана возможность восстановления ионного золота ГК и НОС до элементного (размер наночастиц 200–600 нм) с последующим отложением золота в виде пленок и конгломератов.

Ключевые слова: торф, гуминовые кислоты, негидролизующий остаток, биосорбция, концентрирование, восстановление золота, сфероидальные наночастицы золота.

Отечественными и зарубежными авторами обсуждаются проблемы благороднометалльного оруденения в углеродистых породах [2, 5, 7, 9, 10]. Широкое распространение благородных металлов в угленосных толщах и возможность их попутной добычи при низких уровнях концентрации требует правильной оценки перспектив их использования, выявления генетической природы и механизмов накопления золота.

Как известно, исходным материалом угленакопления явились остатки наземных растений, отложение которых происходило преимущественно в болотах, занимавших низменные побережья морей, заливов, лагун, пресноводных бассейнов (озер, рек). Накапливающийся растительный материал в результате биохимических реакций и микробиологической деятельности перерабатывался в торф. Торфообразование и торфонакопление завершались перекрытием торфяника осадками. Происходившие при относительно невысоких температурах и давлении диагенетические (уплотнение, дегидратация, газовыделение) и биохимические процессы восстановительного характера приводили к превращению торфа в бурый уголь. Благодаря интенсивной жизнедеятельности бактерий обеспечивались резкие перепады окислительно-восстановительного потенциала (ox/red) **высокой контрастности**, создавалась кислотно-щелочная зональность, которые необходимы для промышленного рудонакопления. Предполагается, что процессы концентрирования (рудообразования) золота в угленосных толщах происходили на стадии торфонакопления, диагенеза органического вещества, причем такие процессы характерны для районов, где одновременно имеют место экзогенное разрушение золоторудных объектов и интенсивное развитие торфянистых болот. О возможности образования высоких концентраций

золота в период торфонакопления свидетельствуют данные изучения современных торфяников Западной Сибири [1], Уэльса [11], Индонезии [12]. Авторы предполагают преимущественно органическую форму его нахождения в торфяных залежах. Несмотря на большой интерес исследователей к данной проблеме, остаются недостаточно изученными механизмы накопления и формы нахождения золота. В связи с этим, целью выполненных исследований явилось экспериментальное изучение основных закономерностей концентрирования, распределения и форм нахождения золота в органическом веществе торфа. Для достижения поставленной цели выполнен анализ группового состава органического вещества торфа, проведены экспериментальные исследования по изучению процессов концентрирования золота гуминовыми кислотами (ГК) и негидролизующим остатком (НОС), так как именно эти группы органического вещества малоподвижны и могут являться основными концентраторами элементов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использованы низинные торфа высокой поймы р. Зея. Образцы торфа отобраны в 2.7 км от русла реки из горизонтов торфяной залежи (см): 0–10, 50–60, 100–110, 170–180. Определен групповой состав органического вещества торфа: содержание гуминовых веществ – гуминовых и фульвокислот (ГК, ФК) и негидролизующего остатка (НОС).

Малозольные препараты ГК получены методом экстрагирования исходных проб 0.1М раствором NaOH с последующей коагуляцией ГК из раствора 5% HCl до pH 1.0–1.5. ГК **отделяли центрифугированием**, деминерализацию полученных препаратов проводили 2–5% HF [3].

Модельные эксперименты по сорбции гидроксидных комплексов золота малозольными препаратами ГК и негидролизуемой фракцией проводили в статических условиях при температуре 25°C, pH – 2–6. Исходные концентрации золота в растворе – 50, 100 мкг/мл, время взаимодействия – 3 суток. Остаточное золото в растворах определяли атомно-абсорбционным методом (спектрофотометр Hitachi 180–50).

Исследование ультраструктуры поверхности образцов, форм нахождения золота и зондовый микроанализ выполнены на сканирующем электронном микроскопе JEOL/EO JSM-6390 с энергодисперсионной приставкой Oxford (Аналитический центр минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН).

Размер коллоидных частиц золота в растворе определен спектрофотометрически СФ-40 [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения в дальнейшем проблемы золотосодержания угленосных отложений выполнено исследование процессов концентрирования золота в низинных торфяниках, которые можно рассматривать в качестве предшественников высокозольных углей. В табл. 1 представлена характеристика исходных образцов и группового состава органического вещества торфа.

Торфяная залежь характеризуется высокой зольностью с максимальным значением (56%) в нижнем горизонте (170–180 см). В составе гумусового вещества преобладают ГК. Выход гуминовых кислот увеличивался вниз по профилю (36–51%), что, очевидно, связано с изменением степени гумификации органического вещества, разным ботаническим составом растений торфообразователей. Максимальный выход ГК установлен на глубине 100–110 см, минимальный – в горизонте 170–180 см, что объясняется увеличением содержания минеральной фазы у основания залежи. Содержание ФК в составе органического вещества торфа уменьшается вниз по горизонтам от 36 до 15%.

Зольность полученных препаратов ГК – достаточно высокая (8–27%), увеличивающаяся к основанию профиля торфяной залежи. Так как минеральные компоненты, как правило, связаны с кар-

боксильными и гидроксильными группами органического вещества, проведена деминерализация ГК [3–5], после чего зольность ГК составила 0.3–2.0%.

Результаты экспериментальных исследований показали, что гуминовые кислоты, выделенные из разных горизонтов торфяной залежи, обладали практически одинаковой сорбционной способностью. При исходной концентрации Au в растворе – 50 мкг/мл сорбция металла ГК составила 23 мг/г, при увеличении концентрации до 100 мкг/мл сорбционная емкость ГК увеличивалась до 54 мг/г Au. На рис. 1 представлена сорбция золота ГК при концентрации золота в растворе 100 мкг/мл. Степень извлечения золота ГК в условиях выполненного эксперимента изменялась от 87% до 97%.

Изучена способность концентрирования ионного золота негидролизуемой фракцией органического вещества, которая состоит из комплекса полициклических ароматических углеводородов с минеральными компонентами. Содержание НОС в исследованных слоях торфа увеличивалось вниз по горизонтам и составило 24–44% (табл. 1). Связывание золота углеродистой матрицей НОС уменьшалось вниз по профилю от 33.0 мг/г до 21.6 мг/г (рис. 1), что объясняется увеличением минеральной фазы в составе органического вещества НОС. Полученные данные свидетельствуют о преимущественном связывании металла органическим веществом в составе негидролизуемого остатка торфа.

Расчет экспериментального концентрирования золота ГК и НОС в составе 1 кг торфа показал масштабы концентрирования золота и перераспределения металла в органическом веществе (табл. 2). Максимальная сорбционная емкость органического вещества торфа в отношении золота (с учетом зольности и влажности) без конкурирующего взаимодействия золота с ФК, способствующими миграции металла в природных средах, достигает 10–20 г Au/кг торфа.

В торфяной залежи до глубины 100–110 см в органическом веществе преобладали ГК, однако, ближе к основанию происходило значительное уменьшение содержания ГК и увеличение доли негидролизуемого остатка, связанного с минеральной фазой. В горизонте 170–180 см содержание НОС превышает содержание ГК на 22%. Несмотря на это, во всех горизонтах торфяной залежи большая часть

Таблица 1 Характеристика исходных образцов и групповой состав органического вещества низинного торфа.

№ п/п	Исходный торф			Гуминовые вещества, %		Негидролизуемый остаток (НОС), %	Зольность ГК, %	
	глубина залегания, см	влажность, %	зольность, %	ГК	ФК		исходные	обеззоленные
1	0–10	9.30	35.57	40	36	24	7.99	0.32
2	50–60	7.03	31.98	46	22	32	13.95	0.85
3	100–110	9.40	40.47	51	15	34	18.75	1.30
4	170–180	9.36	55.90	36	20	44	26.94	2.01

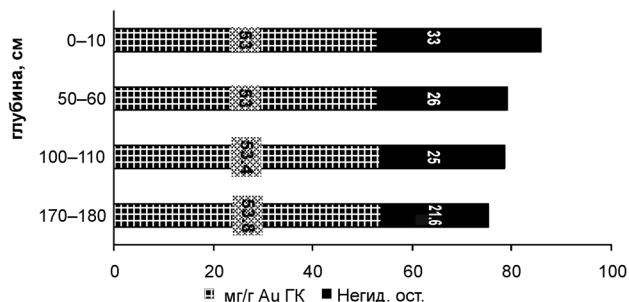


Рис. 1. Сорбция ионного золота гуминовыми кислотами (ГК) и органическим веществом негидролизующего остатка (НОС), выделенными из торфа.

золота (от 60% до 75%) концентрируется гуминовыми кислотами (рис. 2).

Установлена взаимосвязь концентрирования золота в торфе от зольности (рис. 3): чем выше зольность торфа, тем ниже в нем содержание золота. Максимальное количество металла содержится в горизонте 50–60 см, где показана наименьшая зольность, что подтверждает выводы С.И. Арбузова с соавторами [1]. В нижней части профиля содержание золота резко уменьшается вследствие увеличения содержания минеральной фракции. Объяснением этому факту является то, что с увеличением зольности торфа функциональные группы органического вещества блокируются минеральными компонентами.

Изучена сорбция золота исходными образцами торфа при соблюдении тех же условий эксперимента. Результаты исследований показали, что максимальное концентрирование золота в торфяной залежи происходит также в горизонте 50–60 см, что подтверждает полученные экспериментальные данные с фракциями органического вещества (ГК, НОС). На рис. 4 представлена сорбция золота торфом по горизонтам при концентрациях золота 50, 100 мкг/мл.

В литературе существует две принципиально различные точки зрения на механизм взаимодействия золота с гуминовыми кислотами. Ряд авторов [13] рассматривают процесс восстановления ионных форм золота растворенным органическим веществом до гидрофобного золя элементного золота с последующей его стабилизацией защитным сло-

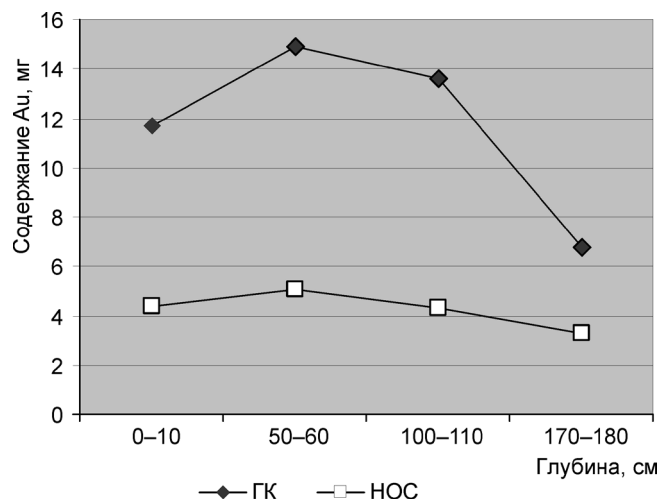


Рис. 2. Перераспределение золота между ГК и органическим веществом негидролизующего остатка (НОС) в слоях торфяной залежи.

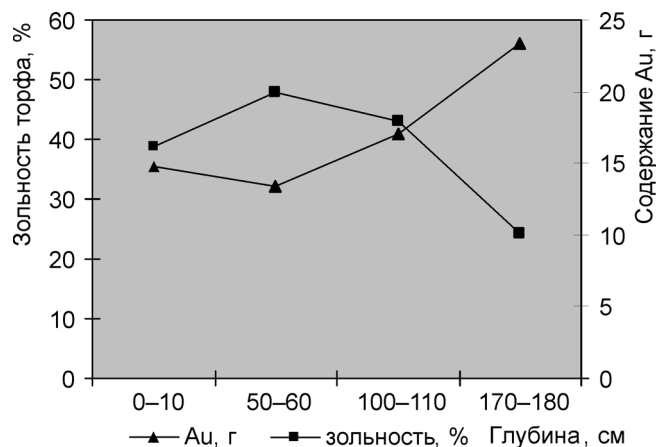


Рис. 3. Взаимосвязь содержания золота в горизонтах торфяной залежи с зольностью торфа.

ем гидрофильных органических молекул.

Другими авторами получены экспериментальные доказательства образования прочных комплексов золота и других металлов с кислородсодержащими функциональными группами (карбоксильны-

Таблица 2. Концентрирование золота органическим веществом (ГК, НОС) в расчете на 1 кг торфа (концентрация золота в растворе 100 мкг Au/мл)

№ п/п	Глубина взятия образц. торфа, см	Сорбционная емкость в отношении Au, мг/г		Содержание в 1 кг торфа, г		Количество сорбируемого Au, мг		Общее содержание Au в орг. вещ-ве 1 кг торфа, г
		ГК	НОС	ГК	НОС	ГК	НОС	
1	0–10	53.0	33.0	220.0	132.0	11660	4356.0	16.1
2	50–60	53.2	26.0	280.6	195.2	14871.8	5075.2	20.0
3	100–110	53.5	25.0	255.0	170.0	13642.5	4250.0	17.9
4	170–180	53.8	21.6	126.0	154.0	6778.8	3326.4	10.1

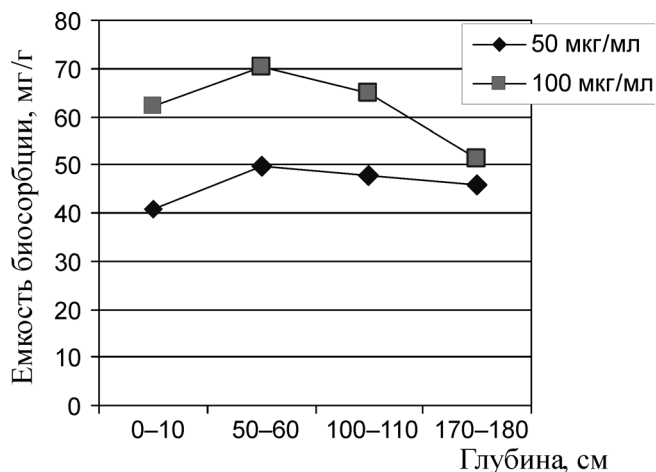


Рис. 4. Сорбция золота торфом по горизонтам при концентрациях золота 50, 100 мкг/мл.

ми, фенольными, гидроксильными), о чем свидетельствуют результаты экспериментальных исследований [3–5]. Природа доминирующих функциональных групп установлена методом ИК-спектроскопии.

В условиях выполненного эксперимента при взаимодействии ГК с растворами ионного золота (более 50 мкг Au/мл) наблюдалось практически мгновенное восстановление анионных комплексов до гидрофобного золя элементарного золота с размером частиц 20–40 нм, в связи с чем можно сделать вывод, что в реакционной среде присутствуют одновременно разные механизмы концентрирования золота гуминовыми кислотами: как комплексообразование, так и восстановление до элементарного нанодисперсного состояния. Гуминовые кислоты представляют собой ароматические соединения с подвижными π -электронами и различными функциональными группами при ядре и боковых цепях, которые обуславливают способность ГК не только к комплексообразованию, но и окислительно-восстановительным реакциям [8]. Методом электронной микроскопии установлено, что в осадке

ГК присутствуют сфероидальные наночастицы золота с примесью Cu, Zn (рис. 5а, б), размер частиц достигает 200–600 нм. Преобладание того или иного механизма взаимодействия зависит от концентрации золота в растворе и pH среды. При повышении концентрации золота более 100 мкг/мл увеличивалась доля восстановленного Au в виде многочисленных отложений сфероидальных наночастиц на аморфной поверхности ГК.

При взаимодействии негидролизуемого остатка (НОС) с раствором ионного золота (100 мкг Au /мл) наблюдалось медленное восстановление растворимых комплексов золота. Исследования методом электронной микроскопии показали, что негидролизуемый остаток представлен обломками диатомовых водорослей и растительного материала, сцементированного минеральной фракцией. В углеродистой матрице в составе минеральных примесей установлено присутствие элементов – Si, Al, Ca, Na, K, Mg, которые обычно преобладают в золе торфа. На поверхности рыхлых остатков растительных тканей (рис. 6а) обнаружены многочисленные отложения золота в виде пленок, сложенных монослоями наночастиц сферической формы размером до 200 нм (рис. 6б, в). Энергодисперсионный анализ показал, что основной фазой обнаруженных наночастиц является Au с небольшими примесями биогенных элементов вмещающей матрицы (C, O) (рис. 6г). Наночастицы золота, часто собранные в цепочки, формируют слоистые структуры на поверхности органо-минеральных агрегатов, а также образуют многочисленные конгломераты (рис. 7) с остатками растительного материала и минеральными частицами. Размер конгломератов достигает 17 мкм. Таким образом, при взаимодействии ионного золота с гуминовыми кислотами (ГК) и органическим веществом негидролизуемого остатка (НОС), выделенными из торфа, помимо основного механизма – комплексообразования металла с функциональными группами, происходит процесс восстановления золота и его стабилизация органическим веществом. Для

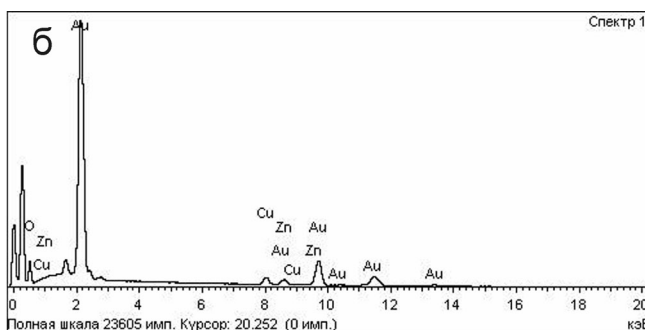
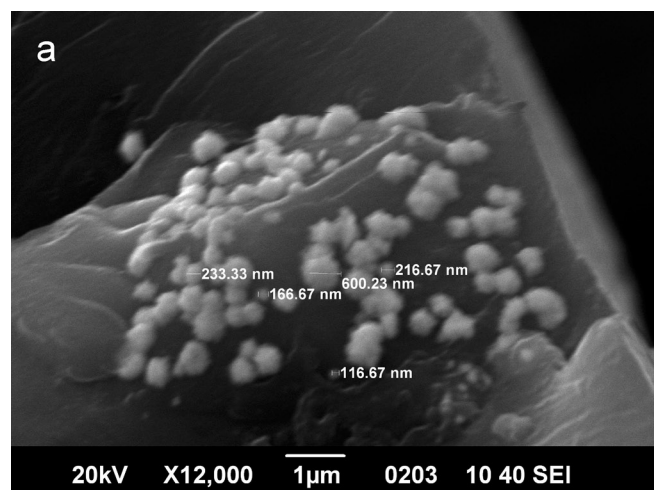


Рис. 5. Сфероидальные наночастицы золота в осадке ГК (а), спектр элементного состава наночастиц (б).

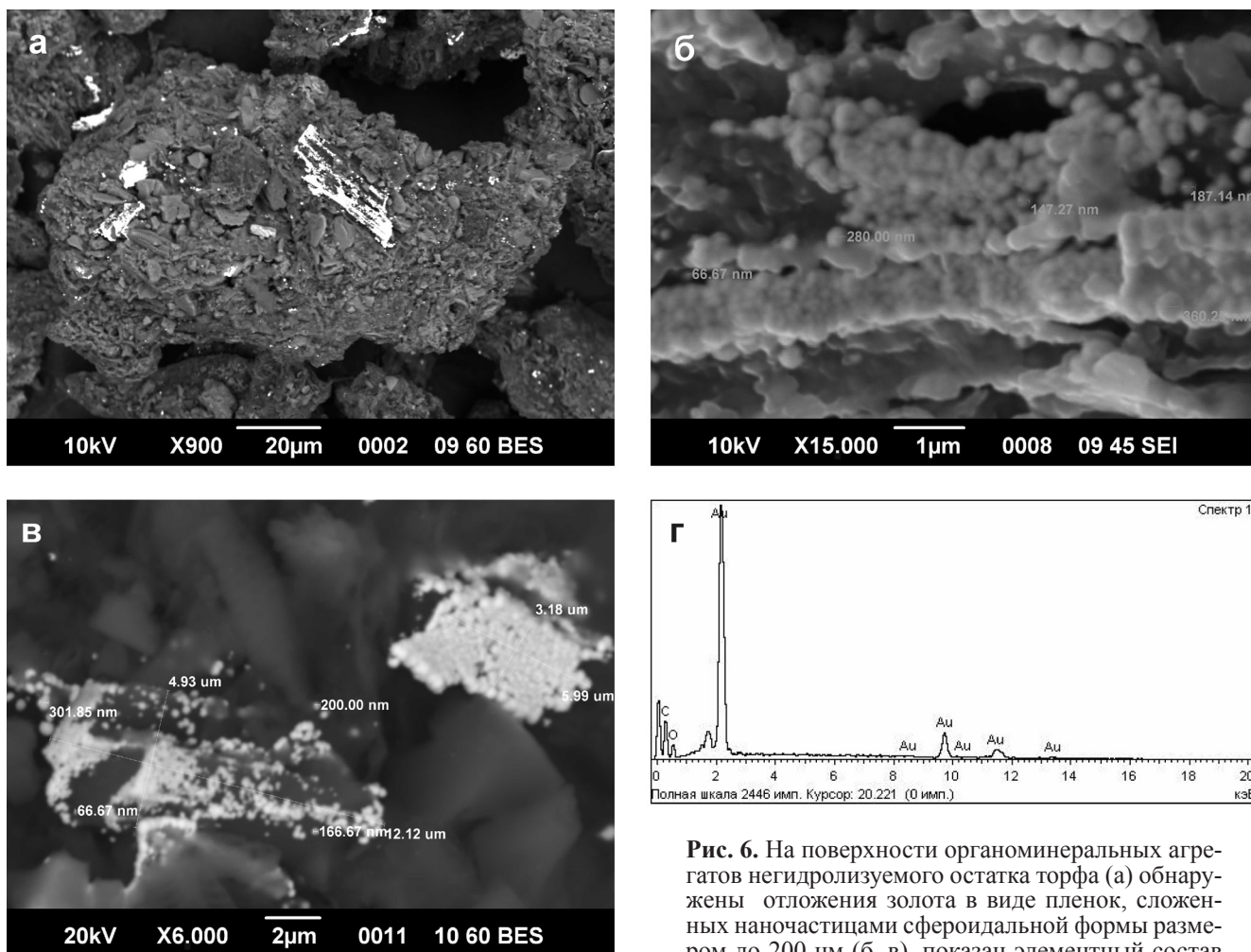


Рис. 6. На поверхности органо-минеральных агрегатов негидролизованного остатка торфа (а) обнаружены отложения золота в виде пленок, сложенных наночастицами сферической формы размером до 200 нм (б, в), показан элементный состав наночастиц (спектр г).

орго-минеральной фракции торфа (НОС) преобладающим механизмом взаимодействия с золотом является восстановление его до элементной формы на поверхности органического вещества, которое выступает как электроно-донорный лиганд.

ВЫВОДЫ

Исследование группового состава торфа показало, что основным концентратором и носителем золота в торфяной залежи являются гуминовые кислоты, накапливающие до 70% от его общего содержания. Негидролизующая часть органического вещества торфа менее активно концентрирует ионное золото в сравнении с ГК – до 30% от его общего содержания. Максимальное количество металла содержится в средней части профиля торфяной залежи.

Установлена взаимосвязь содержания золота с зольностью торфа: чем выше его зольность, тем ниже в нем содержание золота. Максимальное количество металла содержится в горизонте 50–60 см, где показаны наименьшая зольность и максимальный выход ГК. В нижней части профиля содержание золота резко уменьшается вследствие увеличе-

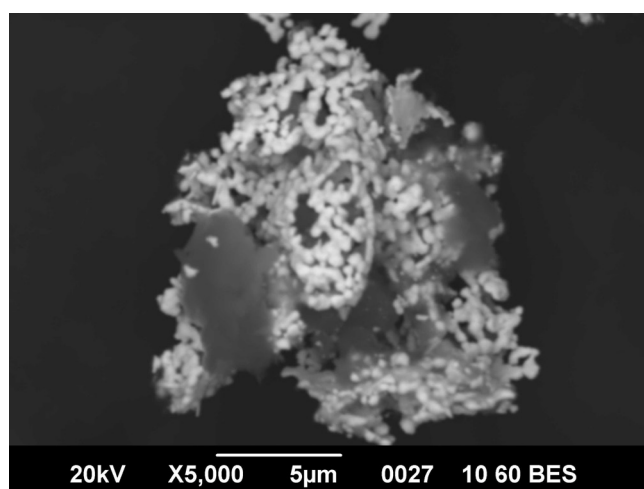


Рис. 7. Конгломераты в органическом веществе НОС торфа, образованные наночастицами Au с остатками растительного материала и минеральными частицами.

ния содержания минеральной фракции.

Выявлено присутствие минеральных форм золота в органическом веществе торфа. Гуминовые кислоты восстанавливают ионное золото до сфероидальных наночастиц размером 200–600 нм. В составе элементного золота в осадке ГК присутствуют Cu, Zn. Негидролизующий остаток торфа также восстанавливает ионное золото до наноразмерного состояния, однако наночастицы в НОС образуют пленки из монослоев сферических наночастиц и Au-органоминеральные конгломераты. Таким образом, при взаимодействии золота с ГК и НОС происходит не только комплексообразование металла с функциональными группами, но и восстановление его до элементного состояния. Соотношение процессов зависит от концентрации металла в растворе и pH среды.

Обобщая полученные данные, можно утверждать, что органическое вещество торфа служит геохимическим барьером, концентрирующим золото в виде органоминеральных комплексов или наночастиц элементного золота с последующим формированием пленок и рыхлых агрегатов. Скорость обогащения торфов зависит от концентрации и pH золотосодержащих растворов, поступающих в торфяные залежи при разрушении золоторудных месторождений. Максимальное концентрирование золота происходит в средней части торфяной залежи, что связано с наибольшим содержанием здесь гуминовых кислот. Исходя из этого, можно полагать, что в результате дальнейшей длительной трансформации обогащенных торфов с последующей перегруппировкой и перераспределением элементов максимальное содержание золота в бурых углях вероятнее всего будет сконцентрировано в средней части угольного пласта.

Авторы выражают благодарность канд. биол. наук И.Ф. Савченко за предоставление образцов торфа, Т.Б. Макеевой – за выполнение работ на электронном микроскопе.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арбузов С.И., Рихванов Л.П., Левицкий В.М. Золото в углях Сибири // Золото Сибири и Дальнего Востока. Улан-Уде: БНЦ СО РАН, 2004. С. 16–18.
2. Арбузов С.И., Рихванов Л.П., Маслов С.Г. Улан-Удэ и др. Аномальные концентрации золота в бурых углях и торфах юго-восточной части Западно-Сибирской плиты // Известия Томского политех. ун-та. 2004. Т. 307, № 7. С. 25–30.
3. 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.
4. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов // Гуминовые вещества в биосфере / Под ред. Д.С. Орлова. М.: Наука, 1993. С. 97–117.
5. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я. и др. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород // Геохимия. 1994. № 6. С. 814–823.
6. Куимова Н.Г. Аккумуляция и кристаллизация золота микроорганизмами, выделенными из россыпных и рудных месторождений. Владивосток: Дальнаука, 2004. 135 с.
7. Кузьминых В.М., Сорокин А.П. Миграция и накопление золота при гипергенных процессах // Вестник ДВО РАН. 2004. № 2. С. 113–119.
8. Кухаренко Т.А. О молекулярной структуре гуминовых кислот // Гуминовые вещества в биосфере / под ред. Д.С. Орлова. М.: Наука, 1993. С. 27–35.
9. Середин В.В. Распределение и условия формирования благороднометалльного оруденения в угленосных впадинах // Геология руд. месторождений. 2007. Т. 49, № 1. С. 3–36.
10. Сорокин А.П., Кузьминых В.М., Рождествина В.И. Золото в бурых углях: условия локализации, формы нахождения, методы извлечения // Докл. АН. 2009. Т. 424, № 2. С. 239–243.
11. Andrews M.J., Fuge R. Cupriferous bogs of the Coed y Brenin area, North Wales and their significance in mineral exploration // Appl. Geochem. 1986. V. 1. P. 519–525.
12. Palmer C.A., Cameron C.C. The occurrence of gold and arsenic in Sumatra, Indonesia, peat deposits // J. Coal Qual. 1989. V. 8, № 3–4. P.122.
13. Ong A.L., Swanson V.E. Garterly of the Colorado School of mine. 1969. V. 64, № 1. P. 395.

Рецензент А.Г. Баранников

Experimental modeling of gold concentrating processes in peat

N. G. Kuimova, L. M. Pavlova, A. P. Sorokin, L. P. Noskova, A. G. Sergeeva

Institute of Geology and Natural Management, Far Eastern Branch of RAS

The main regularities of gold concentration and distribution in humic acids (HA) and organic substance of peat's nonhydrolyzed rest (NHR) are displayed based on experimental researches. Invert correlation dependence of gold content on ash-content is established. HA, accumulating to 70% of gold total content is revealed as basic concentrator and gold carrier. The possibility of reduction ionic gold of HA and NHR to nanoparticles (size 200–600 nanometers) with the subsequent gold deposit in form of films and units is presented.

Key words: *peat, humic acids, nonhydrolyzed rest, biosorption, concentration, reduction of gold, gold nanoparticles.*