

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЗОЛОТА И ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ В ЧЕРНЫХ СЛАНЦАХ

Г.М.Варшал, Т.К.Велюханова, Д.Н.Чхетия, Ю.В.Холин*, Т.В.Шумская, О.А.Тютюнник, А.В.Корочанцев, И.Я.Кощеева, И.В.Быков, А.Х.Галузинская

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

*Харьковский государственный университет, Харьков

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 99-05-64195)

Вестник ОГГГН РАН № 5 (15)'2000 т.1

URL: http://www.scgis.ru/russian/cpl251/h_dggms/5-2000.1/hydroterm9.pdf

Углеродистое вещество черных сланцев является результатом преобразования в процессах диагенеза и метаморфизма гуминовых кислот (ГК) - главных компонентов органических веществ речных и морских осадков, почв и взвесей вод. Для выявления механизма концентрирования золота и элементов группы платины (ЭПГ) в черных сланцах и количественной оценки прочности химической связи ионов этих металлов с углеродистой матрицей необходимы данные о природе и протолитических характеристиках кислородсодержащих функциональных групп ГК и данные по сорбционной емкости ГК по отношению к ионам благородных металлов. В качестве объектов исследования выбраны ГК, выделенные из торфа, а также из морских осадков, отобранных на Перуанском шельфе. Свойства ГК изучали методами ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования, CHNS-анализа и рентгеноструктурного анализа. Показано, что ИК-спектры ГК из торфа весьма близки к ИК-спектрам ГК из морских осадков. В них имеется интенсивная полоса поглощения в области 1605-1630 см^{-1} , обусловленная валентными асимметричными колебаниями ионизированных карбоксильных групп, четко проявлена полоса поглощения при 1700-1720 см^{-1} , обусловленная валентными асимметричными колебаниями неионизированных карбоксильных групп и полоса поглощения при 1040-1050 см^{-1} , характерная для оксигрупп. Присутствие в структуре ГК карбоксильных групп и фенольных оксигрупп обеспечивает возможность образования прочных комплексных соединений с ионами благородных и многих других металлов.

Потенциометрическое титрование беззольных препаратов ГК осуществляли методом отдельных навесок водными растворами КОН, свободными от углекислоты. На дифференциальных кривых потенциометрического титрования ГК из торфа обнаружено три четких пика, а на кривой титрования ГК из морских осадков - два пика. Значения констант диссоциации функциональных групп ГК (pK_a) устанавливали из данных рН-метрического титрования методами количественного физико-химического анализа (КФХА) [1]. Для этих целей использовали преобразованное уравнение Ленгмюра с расчетом параметров изотермы нелинейным методом наименьших квадратов по программе CLINP 1.0. Установлено, что для обеих ГК значения констант диссоциации карбоксильных групп

варьируют в достаточно широком интервале: для ГК из торфа от 5 до 7 при среднем значении $\text{pK}_a=6.1$, а для ГК из морских осадков от 6 до 8 при среднем значении $\text{pK}_a=7$. Распределение функциональных групп по показателям констант диссоциации согласуется с распределением Гаусса.

Вклад алифатических и ароматических структур в строение ГК оценивали по данным рентгеноструктурного анализа путем разложения экспериментальных дифрактограмм ГК на индивидуальные пики [2]. Этот вклад в строение ГК из торфа составляет соответственно 77.2% и 22.8% а для ГК из морских осадков 66.0% и 34.0%.

В модельных экспериментах изучали сорбцию ионов Au(III), Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Ru(IV), Os(IV) в форме их хлоридных комплексов на беззольных препаратах гуминовых кислот, выделенных из торфа и морских осадков. Показано, что равновесие в системах ГК-ионы ЭПГ устанавливается за время от 2 часов до 1 суток, а равновесие в системе Au(III)-ГК за 7 суток. Установлено, что ГК из торфа и морских осадков обладают весьма высокой и близкой для обоих типов ГК сорбционной емкостью по отношению к ионам Au(III), Pd(II) и Rh(III). Для ГК из торфа сорбционная емкость составляет по золоту 320 мг/г, палладию 100 мг/г, родию 11 мг/г, рутению 16-19 мг/г, осмию 23 мг/г. Для ГК из морских осадков сорбционная емкость по золоту составляет 351 мг/г, палладию 110 мг/г, родию 11,6 мг/г.

Весьма интересное явление обнаружено при изучении сорбции платины (IV). Установлено, что ГК из торфа и морских осадков в отличие от других углеродсодержащих веществ: углей, углеродистых частиц пород, битумов [2], практически не сорбируют платину (IV). Установление причин этого явления важно для понимания генетических особенностей формирования месторождений благородных металлов в черных сланцах.

Обработка данных по сорбции ионов золота и ЭПГ методами КФХА позволила оценить прочность химической связи ионов этих металлов с сорбционными центрами ГК. Показано, что сорбция золота (III), палладия (II) и родия (III) на ГК из торфа и морских осадков удовлетворительно описывается уравнением изотермы Ленгмюра. Расчет параметров изотерм нелинейным методом наименьших квадратов позволил установить значения условных констант сродства сорбционных центров ГК по отношению к ионам благородных металлов (табл.). Именно эти константы являются количественной характеристикой прочности химической связи ионов металлов с функциональными группами ГК.

Таблица
Условные константы сродства сорбционных центров
ГК по отношению к ионам золота (III) и ЭПГ

Ион металла	lg β	
	для ГК из торфа	для ГК из морских осадков
Au (III)	4.4	6.0
Pd (II)	4.7	5.0
Rh (III)	3.4	3.2
Ru (IV)	3.5	

Расчеты с помощью алгоритма CAS функций распределения сорбционных центров ГК по логарифмам условных констант сродства по отношению к ионам каждого из металлов показали, что функции распределения согласуются с функциями распределения Гаусса. Энергетическая неоднородность функциональных групп ГК при сорбции ионов металлов, указанных в таблице, практически не проявляется.

Прочность химической связи является тем важнейшим параметром, который определяет соотношение химических форм благородных металлов в углеродсодержащих породах и возможность их количественного извлечения в технологических или аналитических целях.

1. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности комплексообразующих кремнеземов. Харьков: "Око". 1997. 136 с.
2. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Корочанцев А.В. и др. О связи сорбционной емкости углеродистого вещества пород по отношению к благородным металлам с его структурой // Геохимия. 1995. № 8. С.1191-1198.