

**Влияние серы на сорбцию золота органическим веществом в гидротермальных условиях:
экспериментальное исследование при 200-400°C и $P_{\text{фл}} = 1$ кбар**

Л. П. Плюснина, Т. В. Кузьмина, Г. Г. Лихойдов
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток
makarovo38@mail.ru

Ключевые слова: золото, органическое вещество, сера, сорбция, эксперимент

Ссылка: Плюснина, Л. П., Т. В. Кузьмина, Г. Г. Лихойдов (2011), Влияние серы на сорбцию золота органическим веществом в гидротермальных условиях: экспериментальное исследование при 200-400°C и $P_{\text{фл}} = 1$ кбар, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6077, doi:10.2205/2011NZ000207.

Известно, что месторождения благородных металлов встречаются обычно в черных сланцах с сульфидами и органической серой. На месторождении Купфершифер (Польша) благородные металлы и другие переходные элементы концентрируются путем каталитического окисления и десульфуризации органического материала (ОМ) [Kucha, et al., 1999]. Много исследований посвящено адсорбции Au поверхностью сульфидных минералов. Показано, что ионы Au восстанавливаются и адсорбируются пиритом (Py) и пирротинном охотнее, чем кварцем и оксидами железа [Ran, et al., 2002]. Несмотря на то, что адсорбция комплексов Au на сульфиды изучена хорошо, нам не известны экспериментальные работы, посвященные сорбции Au ОМ в гидротермальных системах с серой. Главная цель этой работы - оценка влияния серы на сорбционную емкость асфальтена (As) в отношении Au в названном диапазоне температуры.

Выбрана наиболее простая система из 4 главных компонентов: воды, асфальтена, золота и серы. В качестве модельного органического вещества использован As (С 75.13, О 18.10, Н 6.54 масс %, следы N и S), экстрагированный из бурых углей Павловского месторождения в Приморье (Россия). Эксперименты выполнены автоклавным методом. Давление задавалось бидистиллированной водой, исходя из P - V - T -соотношений. Вода вместе с 50 мг As помещалась в золотую ампулу (10×0.2×100 мм), внутренние стенки которой служили после ее герметизации источником золота в рабочем объеме. Для оценки влияния серы на сорбцию Au изучены системы: С-О-Н-Au, С-S-О-Н-Au, и С-S-Fe-О-Н-Au. В первой серии опытов источником серы служила навеска элементной серы (10 мг), во второй – пирита (30 мг FeS₂). Элементная сера добавлялась в ампулу вместе с As; порошок пирита размещался во внутренней слегка сжатой по краю ампуле (10×0.1×50 мм), стенки которой отделяли его от As. Предварительные опыты обнаружили, что в условиях опыта сера целиком растворялась, тогда как до 80% пирита сохранялось в продуктах.

Несмотря на то, что при комнатной температуре сорбционное равновесие наступает за 3–5 дня, экспозиция наших опытов менялась от 30 до 14 дней при 200 и 400°C, соответственно. Это позволяет считать, что измерена равновесная концентрация Au. После опытов автоклавы закачивались холодной водой за 3–5 мин. Закаленные растворы (QS) фильтровались через фильтр «синяя лента». Отфильтрованное органическое вещество разогревалось в спирто-бензольном растворе (1:2) до 50°C и выдерживалось 12–20 час. Последующей фильтрацией растворимая фракция органического вещества (SF) отделялась от твердого остатка (SR) – керогена. Далее углеводороды обеих фракций разлагались концентрированными неорганическими кислотами и выпаривались до «влажных солей». Из которых Au экстрагировалось в алкиланилин и определялось атомно-абсорбционным методом с помощью электротермической атомизации и спектрометра Shimadzu AA-6800. Интегральная ошибка процедуры оценивается около 20%. Рентгеновский анализ исходного As и результирующего керогена подтвердил отсутствие какой-либо минеральной примеси. ИК Фурнье-спектры SF и SR получены с помощью спектрофотометра Nicolet 6700.

Концентрация Au во фракциях QS, SF и SR измерена в системах С-О-Н-Au, С-S-О-Н-Au, и С-S-Fe-О-Н-Au при 200, 300 and 400°C. Для каждой из 3 фракций всех этих систем характерна связь содержания Au с температурой (рис. 1). Для каждой из фракций очевидны различия температурной зависимости содержания Au. Минимальная концентрация измерена во

ПЛЮСНИНА И ДР.: СОРБЦИЯ ЗОЛОТА ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ

фракции QS системы без серы (C–O–H–Au). Максимальная – в опытах при 300°C с элементарной серой, полностью растворившейся, судя по рентгеновским данным (C–S–O–H–Au). В системе C–S–Fe–O–H–Au, где растворимость серы связана с инконгруэнтным разложением Py, валовое содержание Au растет вплоть до 400°C.

Содержание Au в SF ни с температурой, ни с составом системы, похоже, строго не связано: наблюдаемые различия $Ig\ mAu$ остаются в пределах неопределенности. Возможное влияние серы на сорбцию Au керогеном, таким образом, незначительно. В условиях опытов содержание Au в керогене выше, чем в растворимой фракции (SF) и максимум различия между величинами $Ig\ mAu$ достигается при 400°C. Комплексы растворенной серы, несомненно, увеличивают сорбционную емкость керогена, особенно при 400°C в присутствии Py (рис. 1). В этом случае, судя по рентгену, Py замещается пирротинном, что должно сопровождаться в системе изменением и активности серы, и редокс-потенциала.

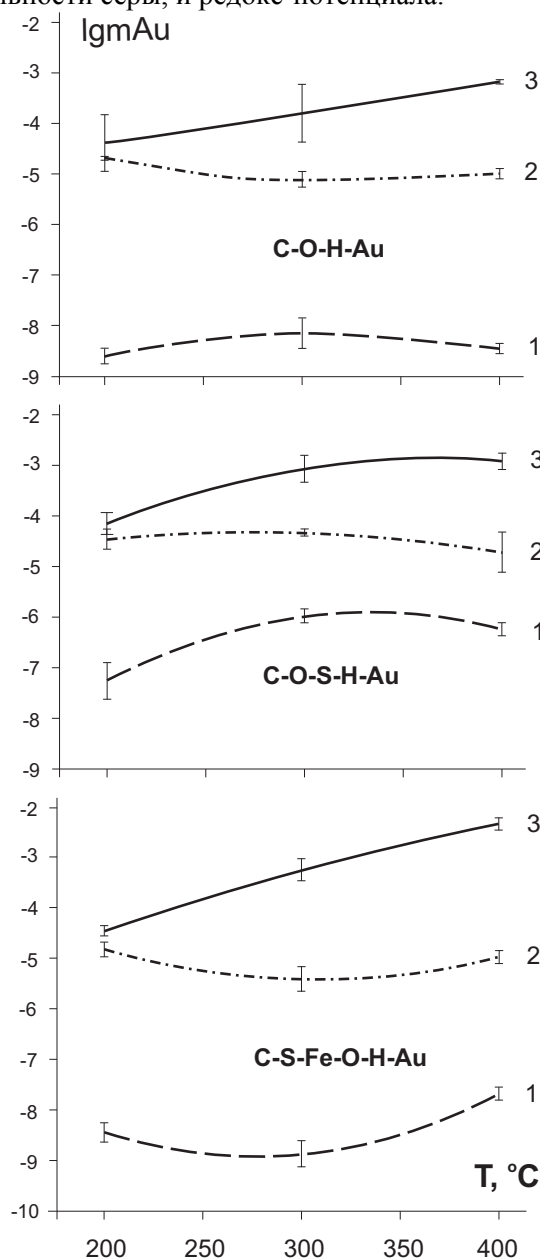


Рис. 1. Зависимость концентрации золота, измеренной в закаленных растворах (1), растворимой органической фракции (2) и керогене (3). Статистическая неопределенность рассчитана из 4 опытов для каждой серии

Содержание Au, кроме как в органических фракциях, измерено в Py из продуктов опыта при 300 и 400°C. Исходный Py содержал Au около 0.99×10^{-4} масс %. Эта величина росла параллельно температуре опытов до 1.88×10^{-4} и 3.34×10^{-4} при 300 и 400°C, соответственно. В пересчете концентрации Au на масс.% (Рис. 1), оказалось, что кероген, сосуществующий с Py

ПЛЮСНИНА И ДР.: СОРБЦИЯ ЗОЛОТА ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ

при 300 и 400°C, содержит Au в количестве 1.17×10^{-2} и 0.09%, соответственно. Можно считать, в отличие от некоторых ожиданий, что сорбция Au органическим материалом существенно превосходит таковую пиритом.

Содержание Au в закаленных растворах и органических фракциях измеренное при 200–400°C, говорит о высокой степени экстракции металла из гидротермальных растворов органическим веществом. Ранее показано, что металл-органическое комплексообразование, возможно, главный механизм концентрирования металлов углеродсодержащими породами [Варшал и др., 1996; Плюснина и др., 2000]. При этом сорбция Au углеводородами связана с их составом и молекулярной структурой. Для определения функциональных групп вещества органических фракций мы использовали ИК-спектроскопию. В нашем случае на ИК спектрах исходного As алифатические группы легко идентифицируются полосами поглощения 1216–1272, 1375–1460, 2852–2923 см^{-1} , которые числом и интенсивностью превосходят таковые ароматических групп (рис. 2). В продуктах опытов при 200–400°C ароматизация алифатического материала фракций SF и SR очевидна и определяется хорошо разрешенными полосами поглощения 720–880 см^{-1} , связанными с колебаниями бензольных колец.

ИК спектры фракции SF иллюстрируют рост вместе с температурой интенсивности полос ароматических групп 1566, 650–624 см^{-1} (табл. 1, 2). В силу слабой вариации содержания Au во всех SF фракциях, мы полагаем, что сера не образует здесь смешанных C–S–Au комплексов. Особо интересны ИК спектры в связи с некоторым колебанием концентрации Au в керогене (опыты с пиритом и элементной серой). Отсутствие вибрационных полос поглощения C=O на 950 и 1300 см^{-1} определяет максимум степени ароматической конденсации в системах с серой. ИК спектры керогена отражают преобладание ароматических колец в конденсированных структурах. Не исключено, что сравнительно сильная интенсивность полос поглощения в области 866–671 см^{-1} связана с моно-би-три замещениями в ароматических структурах. Золото, возможно, вовлекается в подобные структуры. Не исключено так же комплексообразование Au с карбоксильными и карбонильными группами [Варшал и др., 1996]. Очень сильная полоса поглощения ИК спектра керогена с максимальным содержанием Au (400°C, система с пиритом) на 417 см^{-1} говорит о возможном существовании связей C–S–Au.

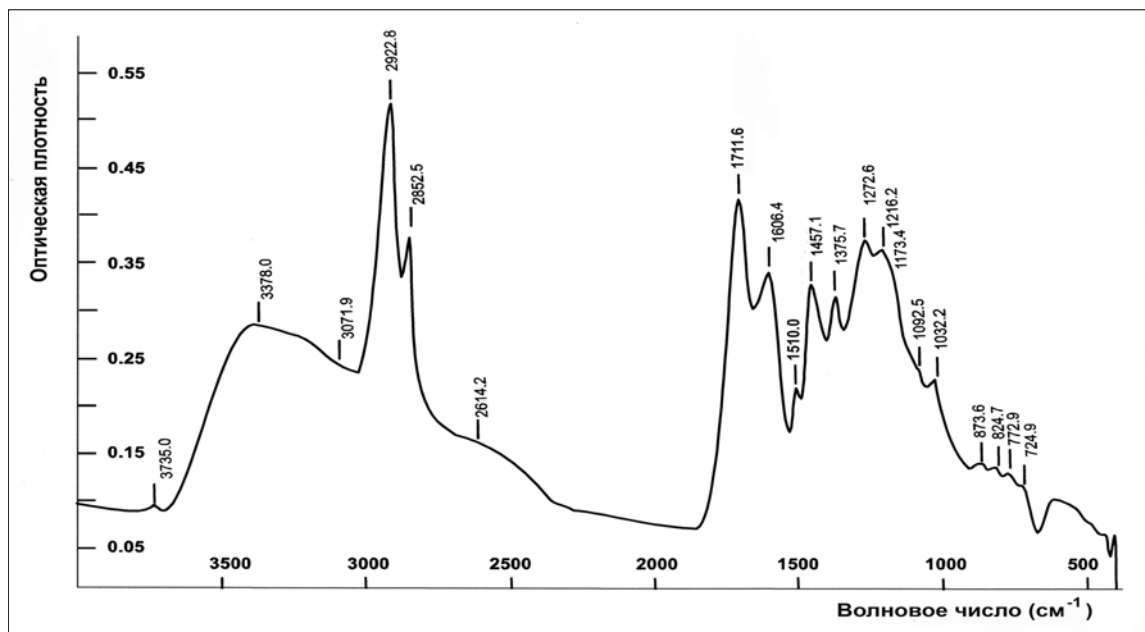


Рис. 2. Фурье ИК спектр исходного асфальтена

Представленные результаты свидетельствуют о некотором различии сорбции Au OM в системах C–O–H–Au, C–S–O–H–Au и C–S–Fe–O–H–Au. Эти вариации можно связать с различием в механизмах растворения пирита и серы. В соответствии с данными термодинамики, Au наиболее вероятно, транспортируется в виде комплекса $\text{Au}(\text{HS})_2$, чувствительного к редокс-потенциалу среды. Смена окислительного потенциала флюида, транспортирующего Au, может привести к его осаждению. Вариация активности серы в

ПЛЮСНИНА И ДР.: СОРБЦИЯ ЗОЛОТА ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ

растворах может, в свою очередь, дестабилизировать $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ и высадить металл. В окислительной обстановке последующих метаморфно-метасоматических процессов Au-органические комплексы разрушатся и металлическое Au высадится из флюида в виде тончайших включений в сульфидах, кварце, графите и т. п.

Таблица 1. ИК полосы поглощения (см^{-1}) SF при 200°C в зависимости от состава системы

Состав систем			Функциональные группы
C–O–H–Au	C–S–O–H–Au	C–S–Fe–O–H–Au	
624 vw*	621 w	628 vw	C–H, C–C Ar
721	721	721	C–C Ar
762 w	759 vw	-	C–C Ar
811 vw	794 w	795 vw	C–C Ar
881 ww	875 ww	-	C–C Ar
924 w	924 w	926 vw	C–O–C
1040 w	1052	1049	C=O Ar, C–C Al
-	-	1090 ww	CHOH
1114 w	1114 w	-	C–C Al
1271	1271	1271	CH ₂ Al
1384 w	1385 w	1386 w	CH ₃ Al
1460	1457 w	1457 w	COOH, COO ⁻ , CH ₃
-	1464 w	1464 w	COO ⁻
1567 s	1568 s	1570 s	COO ⁻
1702 s	1705 s	1705 s	C=O
2852 s	2851 s	2851 s	CH ₂ , CH
2920 s	2920 s	2920 s	CH ₄
3407 s	3407 s	3407 s	OH, CH ₄

*Условные обозначения к табл. 1, 2: Ar – ароматические, Al – алифатические; интенсивности: w – слабая, vw – очень слабая, ww – слабая широкая, s – сильная, vs – очень сильная, полосы средней интенсивности даны без символов

Таблица 2. ИК полосы поглощения (см^{-1}) растворимой органической фракции при 300 °C в зависимости от состава системы

Состав систем			Функциональные группы
C–O–H–Au	C–S–O–H–Au	C–S–Fe–O–H–Au	
651	652	652	C–C Ar
720 w	721 w	718 w	C–C Ar
-	749 w	749 w	C=C Ar
1019 w	1019 w	1019 w	C–O Al
1341 w	1344 w	1344 w	CHOH, CH ₂ OH
1409 s	1409 s	1410 s	C–O–H
1566 s	1568 s	1568 vs	COO ⁻
2368 vw	2360	2360	-CH ₂ -CH ₃ Al
2849	2850	2850	CH ₃ , CH ₂ , CH
2917	2918 s	2918	CH ₃ , CH ₄
3388	3383	3383	OH

Главные результаты сводятся к следующему:

1. Гидротермальная обработка асфальтенов в водной среде с серой ведет к ее аккумуляции в керогене, тогда как ИК спектры растворимой органической фракции серу не фиксируют. В итоге, заметных колебаний концентрации Au во фракциях SF нами не обнаружено.

2. В гидротермальных флюидах растворенные комплексы серы способствуют ароматизации, конденсации и сорбционной активности керогена.

3. Сульфиды, обычные в богатой органикой геологической среде, влияют на сорбционную способность керогена гораздо сильнее, чем элементная сера.

ПЛЮСНИНА И ДР.: СОРБЦИЯ ЗОЛОТА ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ

4. Экспериментально показано, что сорбционная активность органического материала в большей степени зависит от его молекулярной структуры, чем от содержания Au в сосуществующем флюиде.

5. Сульфиды в гидротермальной среде могут катализировать и конденсацию органического материала, и сорбцию на нем металлов из флюида. На примере пирита показано, что в идентичных условиях хемосорбция Au органическим веществом заметно превосходит таковую на сульфидах.

Литература

Kucha, H., W. Przybylowicz (1999), Noble metals in organic matter and clay-organic matrices, Kupferschiefer, Poland, *Econ.Geol.*, v. 64, is. 7, pp. 1137–1162.

Plyusnina, L. P., T. V. Kuz'mina, G. G. Likhoidov, and G. A. Narnov (2000), Experimental modeling of platinum sorption on organic matter, *Applied Geochemistry*, v. 15, is. 6, pp. 777–784.

Ran, Y., A. W. Rate, R. J. Gilkis (2002), Adsorption of Au (I, III) complexes on Fe, Mn oxides, and humic acid, *Chemical Geology*, v. 185, is. 1–2, pp. 33–49.

Varshal, G. M., T. K. Velykhanova, A. V. Korochantsev, K. I. Tobelko, A. K. Galusinskaya (1996), The relations between the sorption capacity of carbonaceous material in rocks for noble metals and its structure, *Geochem. Int.*, v. 33, pp. 139–146.