

Моделирование процесса миграции коллоидного золота в поверхностных природных водах

М. Л. Гецина, Е. С. Торопченлова, С. Н. Набиуллина, И. Я. Кошечева, И. В. Кубракова
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

kubrakova@geokhi.ru

С целью изучения миграционного поведения и характера накопления коллоидных форм металлов в природных и техногенных обстановках на примере золота определены условия получения наноразмерных форм металлов, стабилизированных низко- и высокомолекулярными органическими лигандами. Изучена кинетика и полнота концентрирования полученных частиц гетитом (FeOOH) в околонейтральных средах. Установлено, что частицы золота, стабилизированные природными лигандами гумусовой природы, взаимодействуют с гетитом наиболее быстро, обеспечивая эффективный коллоидный транспорт золота и его осаждение на геохимических барьерах.

Ключевые слова: наноразмерное золото, получение, сорбция гетитом

Ссылка: Гецина, М. Л., Е. С. Торопченлова, С. Н. Набиуллина, И. Я. Кошечева, И. В. Кубракова (2012), Моделирование процесса миграции коллоидного золота в поверхностных природных водах, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG

Наноразмерные формы металлов, в том числе золота, чрезвычайно распространены в природных системах и являются промежуточным звеном в процессах рудообразования. В зависимости от условий высокодисперсные частицы могут либо рассеиваться, мигрируя в составе флюидов (в виде растворенных соединений, стабилизированных коллоидов или псевдоколлоидов), либо концентрироваться на геохимических барьерах вплоть до образования рудных залежей. В работе исследована возможность получения наноразмерных форм золота, стабилизированных природными органическими веществами, и кинетика их осаждения в околонейтральных средах на гетите (FeOOH) – одном из основных компонентов природных взвесей и донных отложений.

В качестве примера наноразмерных форм золота, стабилизированных низкомолекулярными органическими соединениями, рассмотрены частицы размером 10-20 нм, образовавшиеся при восстановлении HAuCl_4 в присутствии цитрата натрия [Turkevich, 1953]. Монодисперсные наноразмерные формы золота, стабилизированные цитратом, получены путем микроволнового гидротермального синтеза и охарактеризованы по спектрам плазмонного резонанса, а также данным сканирующей электронной микроскопии. Изучено влияние условий получения (рН, температуры, времени, соотношения реагентов) на размер, форму и количество образующихся частиц. Установлено, что наиболее устойчивые монодисперсные наноразмерные (10–20 нм) формы золота образуются в интервале рН5.0–6.0 при температуре 100–130 °С. При этом положение максимума на спектрах плазмонного резонанса и интенсивность поглощения практически одинаковы и соответствуют длине волны 522–524 нм. Изучение кинетики образования коллоидного золота при рН5.5 и температуре 100 °С показало, что частицы принимают конечный размер и форму уже на первых минутах синтеза при молярном соотношении реагентов 1:1.

Аналогичным образом получены и исследованы наноразмерные формы золота, стабилизированные высокомолекулярными органическими веществами гумусовой природы – фульвокислотами (ФК), выделенными из природной цветной воды по методике [Varshal, 1973]. Концентрация взятых для синтеза ФК составляла 120 мкг/мл. На рис. 1 представлены спектры плазмонного резонанса коллоидного золота, стабилизированного цитратом натрия (спектр 1) и ФК (спектр 2), а также электронный спектр поглощения растворенного золота (спектр 3). Электронная микрофотография частиц коллоидного золота, стабилизированных ФК и полученных в выбранных условиях, показана на рис. 2.

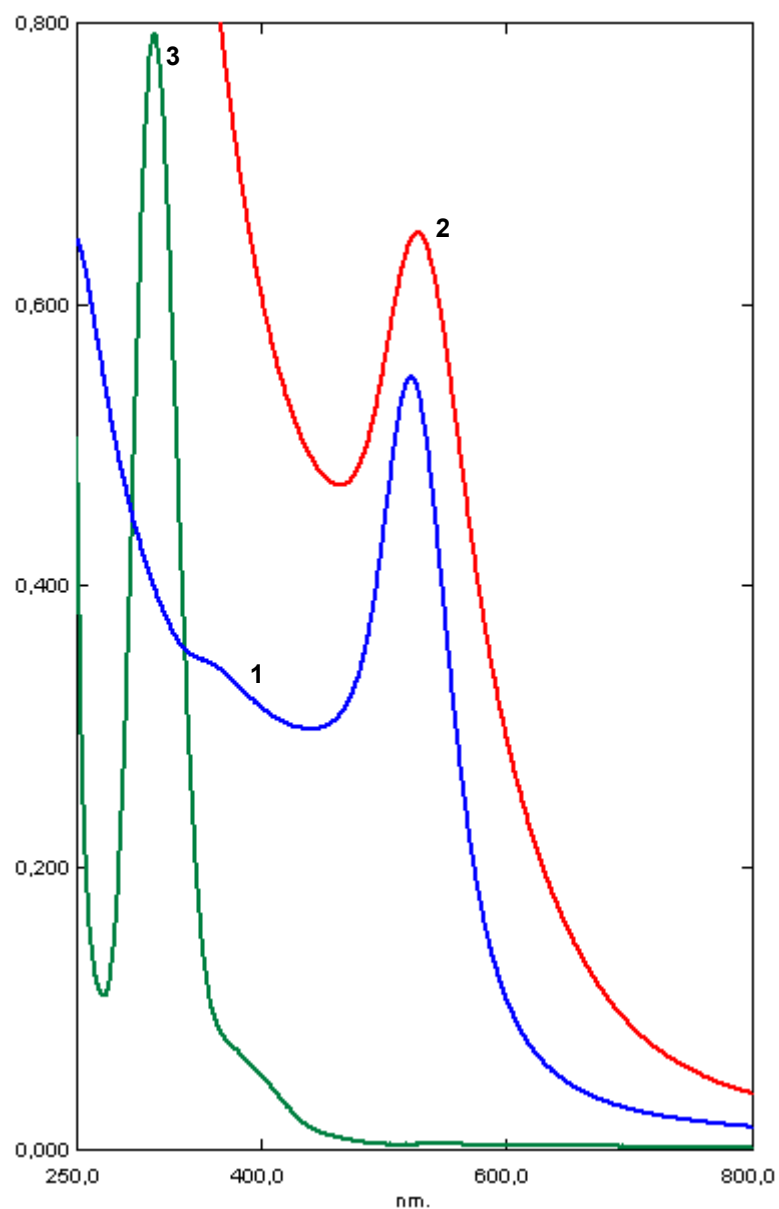


Рис.1. Спектры плазменного резонанса коллоидного и растворенного золота: частицы, стабилизированные цитратом натрия (1); частицы, стабилизированные ФК (2); раствор гидрохлорида золота (3)

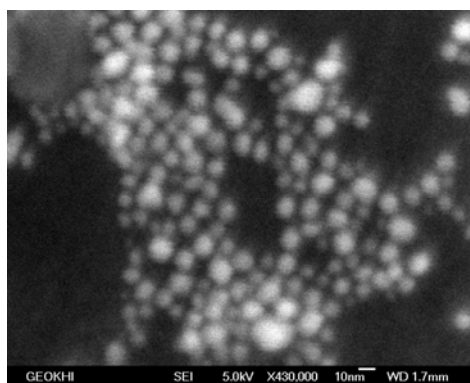


Рис.2. Электронная микрофотография наноразмерного золота, стабилизированного фульвокислотами (электронный микроскоп Jeol JSM 6700F, область сканирования 245x180 нм).

ГЕЦИНА И ДР.: МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МИГРАЦИИ

Поведение наноразмерного золота, стабилизированного органическим веществом различной природы, при взаимодействии со взвешенным (осадочным) веществом, исследовали в модельных сорбционных экспериментах с использованием синтезированного аморфного оксигидроксида железа в качестве сорбционной фазы. Кинетику сорбции частиц золота изучали в диапазоне pH 5.0–7.0, характерном для поверхностных вод, в сравнении с кинетикой сорбции его растворенных неорганических форм [Кубракова, 2011]. Содержание золота в растворах над осадком определяли методом ЭТААС.

На рис. 3 представлены зависимости сорбции коллоидного золота, стабилизированного ФК (1), золей золота, стабилизированной цитратом (2), и растворенных неорганических форм золота (III) (3) для pH 6.0. Можно видеть, что при взаимодействии наноразмерного Au⁰, стабилизированного ФК, с оксигидроксидом железа состояние сорбционного равновесия достигается наиболее быстро – в течение нескольких часов. Это обусловлено, вероятно, прочностью ковалентного связывания полифункционального природного лиганда, стабилизирующего наноразмерную частицу металла, с поверхностью оксигидроксида железа по механизму комплексообразования. В случае неорганического комплекса золота, а также коллоидного золота, стабилизированного ионами низкомолекулярного цитрата, сорбционное равновесие устанавливается в течение нескольких суток.

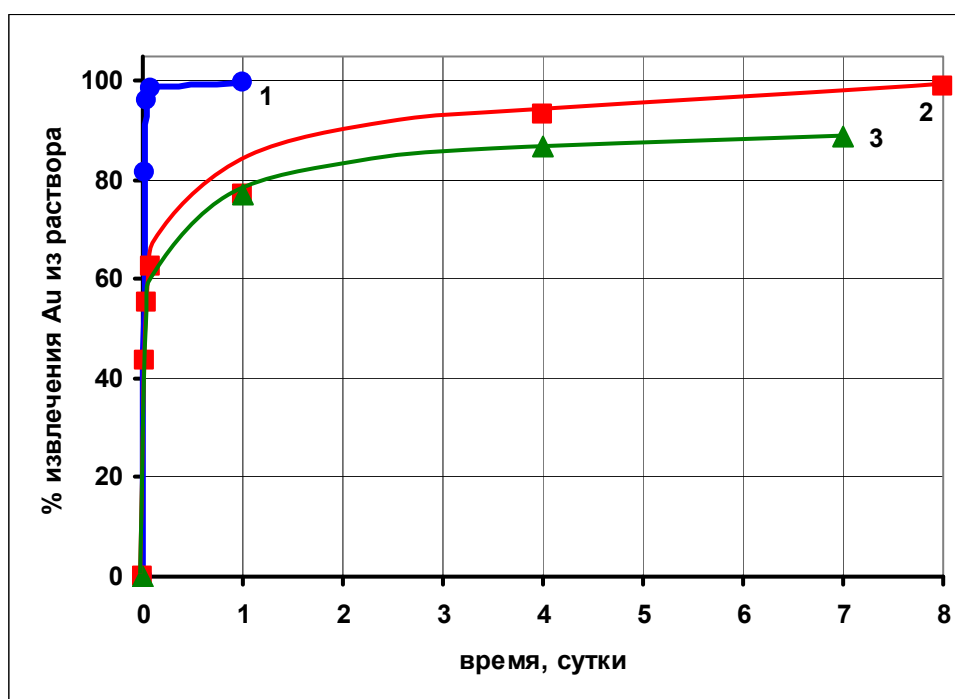


Рис.3. Зависимость сорбции Au⁰, стабилизированного ФК (1), Au⁰, стабилизированного цитратом натрия (2) и неорганического комплекса Au(III) (3) на гетите от времени при pH 6.0

Таким образом, гетит взаимодействует как с молекулярными, так и с наноразмерными формами золота, обеспечивая их перенос и накопление в водных средах независимо от формы нахождения металла. В то же время органическое вещество, особенно гумусовой природы, существенно (в десятки раз) ускоряет взаимодействие золота с оксигидроксидом железа, обеспечивая эффективный коллоидный транспорт золота и его осаждение на геохимических барьерах. Этот факт позволяет рассматривать наноразмерные частицы, стабилизированные гуминовыми веществами, как наиболее активную миграционную форму золота в природных водных средах.

Литература

Turkevich, J., P. C. Stevenson, J. Hillier (1953). The formation of colloidal gold, *J. Phys. Chem.*, 57, p. 670.

Варшал, Г. М., Т. К., Велюханова, И. С. Сироткина, Р. Д. Ярцева (1973). Фракционирование, количественное определение и изучение некоторых основных компонентов

ГЕЦИНА И ДР.: МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МИГРАЦИИ

растворенных органических веществ природных вод, *Гидрохимические материалы*, Гидрохимический институт (г. Новочеркасск), том LIX, с. 143-151.

Кубракова, И. В., А. В. Фортыгин, С. Г. Лобов, И. Я. Кошечева, О. А. Тютюнник, М. В. Мироненко (2011). Миграция платины, палладия и золота в водных системах платинометальных месторождений, *Геохимия*, № 11, с. 1138–1152.