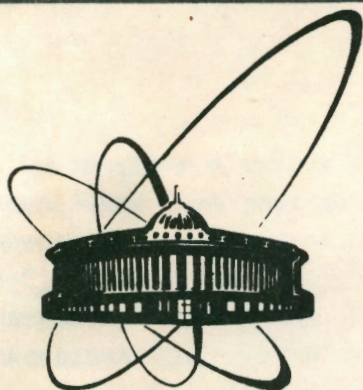


90-325



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

Ш 655

12-90-325

Т. В. Шишкина, С. Н. Дмитриев

**ЗОЛОТО В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ.
ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ
И МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ**

Направлено в журнал "Геохимия"

1990

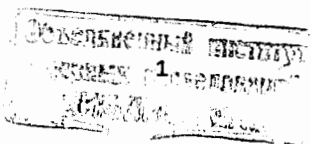
Систематика и анализ различных методов концентрирования и определения ультрамалых (следовых) содержаний элементов приведены в монографиях Золотова и Кузьмина [1, 2] и работах [3-5]. Однако в них вопросам анализа природных вод на содержание золота уделено относительно мало внимания. В монографии [6], посвященной аналитической химии золота, эти вопросы также практически не рассматриваются. Вместе с тем концентрирование и определение золота в природных водах вследствие его низких содержаний и многообразия форм нахождения является одной из наиболее сложных аналитических задач. Интерес к этой проблеме вызван необходимостью более детального исследования геохимии золота, механизмов его миграции в зоне гипергенеза, а также возможностью использования гидрогеохимических методов для поиска новых и изучения известных золоторудных месторождений [7-12].

Для концентрирования золота наиболее широко используются различные варианты сорбционных, экстракционных и осадительных методов. Выбор того или иного метода концентрирования определяется, как правило, конкретной задачей (определение форм нахождения или общего содержания золота) и последующим анализом концентратов (нейтронно-активационный - НАА, атомно-абсорбционный - ААС и т.д.).

В настоящей работе сделана попытка обобщения и сравнительного анализа результатов работ, опубликованных, в основном, после выхода монографии [6], посвященных вопросам изучения форм нахождения и методам концентрирования золота в природных водах.

Содержания и формы нахождения золота в природных водах

Подробный анализ данных о содержании золота в различного типа природных водах проведен Ломоносовым и др. [12].



Указывается, что наиболее представительные данные о кларке золота в пресных и подземных водах активного водообмена имеются для областей таежных и горностепных ландшафтов Сибири и Дальнего Востока СССР. По данным различных авторов, он колеблется от 0,004 до 0,008 мкг/л [13-15]. В поверхностных водах юга Восточной Сибири среднее содержание золота (1624 анализа) составляет 0,005 мкг/л. Аналогичная средняя концентрация определена для рек и озер Забайкалья (2976 анализов) [7]. В целом рассчитанный на основании многочисленных данных кларк золота в гидросфере равен 0,022 мкг/л. При этом максимальные концентрации золота (в среднем $\cong 0,5$ мкг/л) характерны для современных гидротерм долгоживущих вулканических центров, а минимальные ($\cong 0,005$ мкг/л) — для пресных поверхностных вод (речные, озерные, лед) [12]. В работах [16-18] в качестве среднего содержания золота в речных водах принято значение 0,002 мкг/л, а в океанической воде — 0,004 мкг/л. Следует отметить, что приведенные значения средних концентраций золота характерны, в основном, для поверхностных вод, не связанных с золоторудными полями. В последнем случае концентрации золота резко возрастают (до 0,1 - 1,0 мкг/л), что позволяет использовать гидрогеохимический метод для поиска золоторудных месторождений.

Пресные поверхностные воды

Разнообразие типов природных вод предопределяет не только резкие колебания концентраций, но и различия в формах нахождения золота. В природных водах, не связанных непосредственно с золоторудными полями, состояние золота определяется составом вод и окислительно - восстановительными условиями. В случае поверхностных пресных вод большинство авторов [19-28] отдадут предпочтение органическим формам, хотя в ряде работ отмечается главенствующая роль неорганических комплексов одновалентного золота ($AuCl_2^-$, $Au(OH)_2^-$, $Au(SO_4)_2^{3-}$) и элементного золота в коллоидной форме [7,9]. Онг и Свенсон [29] категорически утверждают, что единственной

формой переноса золота в природных водах является коллоидная с размерами частиц $\cong 10$ мкм, а роль органических (прежде всего фульво-) кислот сводится лишь к стабилизации коллоидных частиц за счет создания защитного слоя, препятствующего дальнейшему росту золотин и их осаждению. Однако данная точка зрения до настоящего времени не получила какого-либо экспериментального подтверждения. Вывод же о превалирующей роли фульвокомплексов в миграции золота в поверхностных высокоцветных водах представляется обоснованным.

Вопросы комплексообразования золота с фульвокислотами (ФК) природных вод рассмотрены Варшал и др. [23-28]. Ими разработан ряд методик выделения и изучения различных фракций ФК, показана принципиальная важность проведения исследований именно с препаративно выделенными фракциями, а не с суммой гумусовых органических веществ природных вод. На основании опытов с модельными фульватными системами с четко охарактеризованными свойствами ФК и водным оксидом золота(III) в качестве донной фазы рассчитаны условные константы устойчивости комплекса $Au(OH)_2ФК^-$, которые в зависимости от pH растворов (3,5; 5,8 и 7,5) соответственно равны $(2,7 \pm 1,0) \times 10^6$; $(5,6 \pm 2,1) \times 10^8$ и $(8,9 \pm 4,2) \times 10^9$ [25]. Методом фильтрации через сефадексы показано, что эти комплексы высокомолекулярны (в основном, с массой более 1500-5000). Опытами по сорбции на целлюлозных ионитах и методом электрофореза на бумаге установлена их анионная природа.

В дальнейших работах этой группы [28] отмечается связь доли золота(III) в виде фульватных комплексов с содержанием ФК в водах. Теоретический расчет, проведенный для ряда вод Забайкалья, показал, что при концентрации ФК, равной $\cong 10$ мг/л (оз. Луктур, pH 6,3), в виде фульвокомплексов может находиться 94-95% золота(III) и, соответственно, 5% в виде $Au(OH)_3^0$. Уменьшение содержания ФК до 5 мг/л (Любавинский район, pH 6,9) приводит к снижению доли $Au(OH)_2ФК^-$ до 26% и увеличению доли $Au(OH)_3^0$ до 72%, при этом $\cong 2\%$ золота может находиться в виде $Au(OH)_2Cl_2^-$.

В целом авторы [28] делают вывод, что основными миграционными формами золота в поверхностных водах являются гидроксофультатные комплексы золота(III), гидроксокомплексы золота(III), а также коллоидное золото, соотношение между которыми определяется концентрационными условиями вод. При анализе этого заключения, на наш взгляд, следует выделить два основных положения. Первое - об определяющем влиянии на миграцию золота в высокоцветных поверхностных водах его комплексообразования с фультвокислотами. Данное положение подтверждено многочисленными экспериментальными данными и не вызывает сомнений. Второе - о состоянии золота в поверхностных водах в степени окисления +3. Вопрос о валентном состоянии золота в природных водах является одним из наиболее сложных. Вследствие крайне низких содержаний золота определение его степени окисления известными физико-химическими методами невозможно. Однако определенные выводы могут быть сделаны на основании теоретических расчетов равновесия в водах с учетом стандартных потенциалов и констант устойчивости возможных для данного химического состава вод комплексных соединений золота, а также значений величин pH и Eh. Проведенные авторами [7, 9, 30, 31] подобные расчеты указывают на преобладание в водах коллоидного золота и различных комплексов золота(I). По-видимому, одной из первых по данному вопросу является работа Пешевицкого, Аношина и Эренбурга [31], которые отмечали, что для морских вод доминирующим является комплекс $AuCl_2^-$. Значения стандартных потенциалов комплексных соединений золота принимались равными +1,119 ($AuCl_2^-$) и +0,994 ($AuCl_4^-$), концентрация Cl^- -иона - 0,535 М, pH 8. Отмечалось, что для морских вод величина Eh не может быть корректно измерена с помощью платинового электрода, так как в водах отсутствуют в значимых концентрациях окислительно-восстановительные системы с повышенной скоростью электронного обмена. Поэтому отношение окисленной и восстановленной форм золота (Au^{3+}/Au^{1+}), как и в

случае других элементов, будет отвечать окислительной способности растворенного кислорода. Исходя из значения потенциала системы, равного потенциалу растворенного кислорода (для морских вод +0,74 В), отношение равновесных растворимостей $AuCl_4^-$ и $AuCl_2^-$ рассчитано равным $\approx 10^{-7}$. В работе [32] изучено валентное состояние золота в растворах хлоридов железа(III) - железа(II) при их общей концентрации 3,5 М. Показано, что при изменении отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} от 10^2 до 10^0 (уменьшение $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ от +0,85 до +0,73 В) значения равновесных растворимостей хлоркомплексов золота (г-ион/л) снижается: для $AuCl_2^-$ от 10^{-4} до 2×10^{-6} ; для $AuCl_4^-$ от 6×10^{-6} до 5×10^{-12} , т.е. в этой системе будет преобладать золото(I). В цитируемой литературе проведен также расчет валентных форм золота в растворе хлоридов железа (концентрация хлорид-ионов 3,7 М) в зависимости от суммарной концентрации при температурах 25°C и 80°C. Отмечено, что при концентрации золота $< 1,5 \times 10^{-3}$ г-ион/л в растворе преобладает комплекс $AuCl_2^-$, при этом повышение температуры приводит к его стабилизации.

В пресных поверхностных водах потенциал системы, по-видимому, как и в случае морских вод, будет определяться растворенным кислородом. Содержание хлорид-иона в них варьирует в пределах $(1-n) \times 10$ мг/л. С учетом использованной в работе [32] константы диспропорционирования комплекса $AuCl_2^-$ (2×10^7) граница преобладания золота(I) снизится до $\approx 10^{-7}$ г-ион/л. В реальных природных водах содержание золота составляет $\approx 10^{-11}$ М, т.е. существенно ниже порога устойчивости комплекса $AuCl_4^-$.

Варшал и др. [28] справедливо отмечают, что при подобного рода расчетах для природных вод [7, 9, 30] не учитывалось комплексообразование золота с фультвокислотами. Остается неясным, почему образование фультватных комплексов должно стабилизировать золото(III), а не золото(I). Авторами [28] возможность образования комплексов $AuFK^-$ не рассматривается, а лишь утверждается, что из приведенной в работе [33]

диаграммы состояния золота в координатах E_h - pH следует, что область преобладания золота(I) не соответствует значениям E_h поверхностных вод. Однако данная диаграмма составлена для растворов конкретного состава с целью выяснения роли сульфидных и хлоридных комплексов золота. Какие-либо выводы об устойчивости золота(I) и золота(III) на основании приведенных в работе [33] данных затруднены.

Термальные воды

Существенно меньшее число публикаций посвящено определению форм золота в термальных водах. В низкоминерализованных термах предполагается наличие гидроксокомплексов золота [34, 35], в высокоминерализованных - смешанных гидроксохлоридных комплексов $Au(OH)Cl_3^-$ [34, 36]. Очевидно, что и в этом случае вопрос о степени окисления золота остается дискуссионным. В цитируемых работах не учитывалось возможное влияние комплексообразования с органическими соединениями. В работе [37] на основании изучения поведения золота в термальных хлорид-натрий-кальциевых рассолах п-ва Челекен в процессах сорбции на катионитах, анионитах и инертном полимерном носителе, в процессах экстракции хлороформом, бензолом и трибутилфосфатом, а также опытов по извлечению радиоактивного изотопа ^{195}Au из растворов хлорида натрия с добавлением выделенных из рассола различных фракций органических соединений сделан вывод о нахождении золота в рассоле в виде комплексов с органическими (возможно, фульво-) кислотами. Отметим, что предположение о возможности транспорта золота в форме фульватных комплексов в гидротермальных условиях высказывалось Варшал и др. [28, 38] на основании опытов по термической устойчивости фульвокислот природных вод и их комплексов с золотом. Минерализация челекенских рассолов $\cong 250$ г/л, pH 6, $E_h = 0,1 - 0,2$ В, температура на изливе $70 - 80^\circ C$. Авторы работы [39], рассмотрев ряд термодинамических моделей сорбции золота тонкослойным сульфидом никеля из 3 М раствора хлорида натрия, т.е. близкого по солевому фону к рассолам, пришли к выводу,

что экспериментальные данные по взаимодействию золота с сульфидом удовлетворительно описываются в рамках модели обмена анионных комплексов $Au(OH)Cl_3^-$ и $Au(OH)_2^-$. Отмечалось, что определенная часть золота (15-20%) может находиться в виде коллоидов сорбционного типа. Исходя из этого, а также с учетом обсужденных выше данных по состоянию золота в морских водах [31] и зависимости степени окисления золота от его концентрации в растворах [32], можно ожидать, что при отсутствии комплексообразования с органическими кислотами степень окисления золота в рассолах будет равна +1. Вопрос же о валентности золота в комплексных соединениях с органическими кислотами, как и в случае поверхностных вод, требует дополнительного изучения.

Воды, приуроченные к золоторудным месторождениям

В зонах залегания золоторудных месторождений отмечается повышенное содержание золота в поверхностных водах. Изменяются и формы его нахождения, которые определяются уже не только составом вод, но и типом конкретного месторождения. В слабокислых и щелочных водах сульфатных месторождений, по мнению авторов работы [19], преобладают весьма устойчивые тиосульфатные комплексные соединения золота. Возможность существования золота в виде таких соединений предполагается и авторами [40-42]. Перенос золота в виде хлоридных комплексов $AuCl_2^-$ и $AuCl_4^-$, по данным Голевой и др. [19], возможен лишь в редко встречающихся сильноокислых хлористоводородных фурмарольных водах. Аналогичное заключение сделано Павловым и Павловой [43] на основании расчета констант устойчивости анионов золота. Миграция золота преимущественно в виде коллоидных и тонкодисперсных форм в зонах золоторудных месторождений характерна для поверхностных и неглубоких грунтовых вод с большими скоростями фильтрации [19]. В ряде работ [29, 44] утверждается, что данные формы миграции золота являются преобладающими и для других типов месторождений. Однако, по мнению авторов [7, 42], доминирующими являются все же растворенные формы. И в том, и в другом случае

исследователи стремятся распространить экспериментальные данные, полученные для конкретного типа вод и месторождений, на другие и тем самым свести все возможное разнообразие форм миграции золота к превалированию каких-либо одних форм. Известно, что повышение концентрации золота в приуроченных к золоторудным месторождениям водах наблюдается лишь на относительно непротяженных участках водотоков, непосредственно прилегающих к месторождениям. Интенсивно протекающие в системе вода-порода процессы осаждения, соосаждения и сорбции ограничивают распространение (протяженность) повышенных содержаний золота речными потоками до 1,5 - 2,0 км [12]. Именно этот факт и дает возможность использовать гидрогеохимический метод для изучения золоторудных полей. По мере удаления водотока от зоны залегания золоторудного месторождения возможно изменение не только содержания золота, но и его состояния. Так, в работе [45] на основании физико-химического моделирования с использованием программного комплекса "Селектор" показано, что в условиях обеднения кислородом направленность процесса формирования химического состава вод зоны гипергенеза идет в сторону преобразования форм золота из гидроксильных и гидроксохлоридных (AuOH^0 , $\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}^-$) в комплекс, содержащий H_2S - $[\text{Au}(\text{H}_2\text{S})_2]^+$. В этих условиях происходит растворение золота и вынос его трещинно - жильными водами по зонам тектонических нарушений. При смещении трещинно - жильных подземных вод с поверхностными восстановительные условия сменяются окислительными. Комплексы золота, содержащие сероводород, переходят в комплексы с OH^- , Cl^- , и далее происходит почти полное выделение золота в форме Au^0 . По мнению авторов [12, 45], этот механизм миграции золота является одним из основных при формировании золотоносных россыпей.

Главенствующая роль гидросульфидных комплексов золота в гидротермальных растворах в восстановительных условиях отмечена и авторами работы [46]. Ими также указывалось, что

сульфидные ассоциации минералов (пирит - пирротин, пирит - арсенопирит) способствуют концентрированию золота в широком интервале pH вод, при этом повышение температуры приводит к увеличению валового содержания золота в растворе. Механизм перехода золота из гидроксокомплексов в Au^0 рассмотрен Варшал и др. [24, 38, 47]. Отмечается, что при pH природных вод из гидроксокомплексов доминирует $\text{Au}(\text{OH})_3^0$. Вследствие малой растворимости наблюдается его выделение из раствора в осадок. В процессе старения осадка происходит необратимая дегидратация мостиковых и оловых связей с последующим внутримолекулярным восстановлением золота(III) в оксиде до элементарного. При составе осадка, отвечающего соотношению $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, близкому 1:1, процесс восстановления протекает наиболее интенсивно. Этот механизм старения подтвержден авторами [24, 38, 47] ИК - спектрометрическим методом, а также рентгеноструктурным и химическим анализами.

Из вышеизложенного видно, что в последние годы накоплен большой экспериментальный и теоретический материал по формам нахождения и механизмам миграции золота в зоне гипергенеза. Особый интерес представляют работы, связанные с гидрогеохимическими методами поиска новых золоторудных месторождений. Однако гидрогеохимический метод поиска до настоящего времени не получил должного развития в практике поисковых работ. Основной причиной этого, по мнению авторов [12], является определенное отставание в разработке методик определения золота в природных водах, а точнее, методик предварительного концентрирования, так как чувствительность современных методов анализа (НАА, ААС) недостаточна для непосредственного определения золота в водах. Ниже рассмотрены основные из описанных в литературе методов предварительного концентрирования золота.

Методы концентрирования золота из природных вод

Выше отмечалось, что анализ природных вод на содержание золота, ввиду его крайне низких концентраций и многообразия форм нахождения, является сложной аналитической задачей.

Анализ включает в себя ряд основных стадий: отбор и предварительная подготовка проб исследуемых вод (а также их хранение при проведении дальнейших операций в условиях стационарной лаборатории), выделение золота и исследование полученных концентратов каким-либо методом (НАА, ААС и др.). Точность результатов зависит от каждой из этих стадий. Очевидно также, что при определении кларковых содержаний возможны как потери золота, так и загрязнение исследуемых образцов.

Общие рекомендации по отбору и хранению водных проб даны в обзоре [48]. Проблеме хранения золотосодержащих водных образцов посвящены работы [49-53]. Отмечается, что изменение концентрации золота во времени вызвано, в основном, его сорбцией стенками посуды. Максимальные потери наблюдались при хранении проб в полиэтиленовых сосудах. Для нефльтрованных проб уже через 6 суток они достигали $\cong 60\%$ [49]. При хранении в стеклянной посуде потери золота несколько ниже (20-30%). С целью снижения потерь пробы при отборе фильтруют через мембраны (диаметр пор $\cong 0,45$ мкм) и подкисляют. Вопросам достоверности определения кларковых содержаний золота в различных пробах при их длительном хранении посвящена работа [53]. Указывается, что в рутинной практике не исключено загрязнение анализируемых образцов. Основными источниками, по мнению авторов, является бытовая пыль. При этом авторы допускают возможность нахождения золота в помещениях лаборатории в парогазовой фазе.

При выделении золота из проб природных вод возможны три варианта: 1. последовательное выделение различных форм золота; 2. одновременное извлечение всех возможных форм золота; 3. перевод золота в какую-либо известную форму и ее концентрирование. Первый вариант используется, как правило, в работах по изучению состояния золота. Так, авторами [54] предложено выделение четырех фракций. Взвешенные формы отделяют фильтрацией на мембранах (диаметр пор 0,45 мкм), неорганическую часть растворенного золота (кроме коллоидного)

переводят в хлоридный комплекс и экстрагируют нитробензолом, одновременно получая фракцию комплексов золота с гуминовыми и фульвокислотами, концентрирующуюся в виде эмульсии на границе раздела водной и органической фаз. Коллоидное золото концентрируют на активированном угле.

Ряд методик по выделению различных форм золота, включающих их предварительное концентрирование вымораживанием исследуемых проб и последующее разделение на сефадексах и целлюлозных ионитах, предложен в работах [23-28].

Одновременное одностадийное выделение всех форм золота реализуется при упаривании исследуемых растворов. Предпочтительно концентрировать пробы вымораживанием, особенно под вакуумом [55,56], так как имеются указания на возможность существенных потерь золота (до 80%) в процессе выпаривания при повышенных температурах [49]. Ряд авторов отмечает, что в определенных условиях (солянокислые растворы в присутствии хлоридов натрия и калия) потери золота при выпаривании могут быть незначительными, но проведение выпаривания осложнено высокой ползучестью растворов золота [57].

Упаривание как метод одностадийного концентрирования используется относительно редко. Как правило, сухой остаток после упаривания дополнительно обрабатывают царской водкой и извлекают золото в виде комплекса $AuCl_4^-$ [58-65]. Перевод всех форм золота в хлоридную применяют и при непосредственном его выделении из вод. Для этого в пробу воды (1000 мл) добавляют 20 мл царской водки [50].

Экстракционные и сорбционные методы наиболее широко используются для концентрирования золота как из сухих остатков (после обработки их царской водкой), так и из предварительно подготовленных водных проб. В качестве экстрагентов применяют диэтиловый эфир [58,59,66], хинолин [60], дитизон [67,68], три-н-октиламин [61,69], смесь диэтилдитиокарбомата натрия и 8-оксихинолина [70], диэтилдитиокарбоматы свинца [71] или висмута [72],

дитиофосфат натрия [64], дитиопирилметан [73], диантипирилметан [74], метилизобутилкетон [65], нефтяные сульфиды [62, 63, 75-78], трибутилфосфат в виде твердого экстрагента (ТВЭКСа) [12, 79]. В ряде работ перевод золота в извлекаемую форму проводили не добавлением в раствор царской водки, а подкислением пробы соляной кислотой [75, 76, 78, 80], последовательной обработкой азотной и уксусной кислотами [70], бромированием [81]. Следует отметить, что в этих случаях возможно получение заниженных результатов определения содержания золота, так как детального анализа полноты перевода золота в сорбируемую и экстрагируемую формы не проводилось. В последние годы из перечисленных выше экстрагентов наиболее широко применяют нефтяные сульфиды. Полученные концентраты анализируют, как правило, атомно-абсорбционным методом.

Среди сорбционных наиболее исследованы методы выделения золота с помощью активированного угля (АУ) [50, 51, 54, 82-90]. В работах [54, 86] утверждается, что АУ сорбирует не только ионное, но и коллоидное золото. В динамических условиях ионное и коллоидное золото, по данным Хамилтона и Элиса [86], полностью сорбируется при pH 2, 5; 6 и 10, в статических условиях - при $\text{pH} \leq 4$. По данным Хамидовой и др. [84], $\approx 90\%$ -ное извлечение золота АУ наблюдается лишь в узком интервале значений pH (от 4 до 5), вне которого сорбция золота резко снижается. Однако авторами [50] показано, что количественная сорбция золота на АУ наблюдается лишь при предварительной обработке пробы воды царской водкой (20 мл на 1000 мл пробы). При этом выход золота в концентрат практически не зависит от макросостава анализируемых природных вод при их минерализации до 35 г/л. В работе [51] утверждается, что концентрирование золота непосредственно из вод с помощью АУ обеспечивает более высокие степени выделения Ас, чем при предварительном выпаривании проб до сухого остатка.

В работах [91-94] золото сорбируют из природных вод анионообменными смолами.

В последние годы получило развитие использование хелатных сорбентов для выделения золота [95-99]. Одними из перспективных являются хелатообразующие сорбенты ПОЛИОРГС-ХI-Н и ПОЛИОРГС-ХII, которые количественно извлекают золото из нейтральных и слабокислых солевых растворов, в том числе в присутствии фульвокислот [97-99]. Сорбенты типа ПОЛИОРГС разработаны в ГЕОХИ АН СССР, их характеристики и рекомендации по использованию приведены в обзорных работах Мясоедовой и др. [100-102]. Парамонова и др. [103] исследовали поведение золота при сорбции модифицированными волокнами из нейтральных и слабокислых растворов. Максимальная селективность отмечена для волокон на основе поливинилового спирта и полиакрилонитрила, модифицированных мочевиной и метилпирадолоном, а также на основе полиокрилонитрила, модифицированного оксихинолином. Пашковой и Даниловой [104] для сорбции золота из морских вод предложено полиакриловое гель-волокно, модифицированное гидроксилмином.

Для выделения золота из природных вод используют также соосаждение. Исследовано соосаждение золота с гидроксидами железа и алюминия [105, 106], с теллуrom [107], каломелью [108], с соевым маслом (при его коагуляции) [109]. Наиболее эффективным из неорганических коллекторов является, по-видимому, сульфид свинца, выделение золота на котором проводят как соосаждением [105, 106, 110, 111], так и сорбцией на порошке [112, 113]. Оригинальная методика с использованием органических коллекторов предложена Малофеевой и др.: золото совместно с другими благородными элементами осаждают из кипящих растворов меркаптобензотиозолом в присутствии тиацетамида [114].

Для повышения чувствительности определения золота иногда прибегают к сочетанию нескольких методов концентрирования. Так, ряд авторов экстракцию малоизбирательными экстрагентами дополняет реэкстракцией золота [67, 68] или примесных элементов [64, 75], либо проводят осаждение золота (в

элементарном виде) из органической фазы [66]. Предложены также методики, включающие соосаждение золота из вод и последующее его дополнительное концентрирование хелатными сорбентами [114], предварительное сорбционное выделение золота с последующей очисткой концентрата экстракцией [81].

Существенно меньшее число публикаций посвящено другим методам концентрирования золота. Для предварительного концентрирования золота из морских вод представляет интерес электролитическое выделение следов элементов на колонке из угольного волокна [115] или на графитовом электроде [116]. В работе [117] предложена методика извлечения золота из вод с использованием дрожжей и бактерий. Шарма извлекал золото из проб морской воды посредством восстановления его растворами соли двухвалентного хрома [118]. Однако определенное при этом содержание золота (1 мкг/л) более чем на два порядка превышает известное значение кларка морских вод, что ставит под сомнение корректность предложенного способа.

В большинстве цитируемых выше работ концентрирование золота из водных проб проводилось в условиях стационарной лаборатории. В настоящее время в связи с развитием гидрогеохимических исследований (в том числе и гидрогеохимических поисков новых золоторудных месторождений) особое внимание уделяется разработке методик, позволяющих концентрировать золото непосредственно на месте пробоотбора. Среди описанных выше наиболее перспективными для полевых условий являются, на наш взгляд, методики концентрирования на активированном угле [50] и твердом экстрагенте на основе трибутилфосфата [12, 79]. Следует отметить, что в работе [79] впервые предложена методика одновременного окисления присутствующих в природных водах форм золота до $Au(III)$ и концентрирование последнего (в виде $AuCl_4^-$) ТВЭКСом(ТБФ). Для придания твердому экстрагенту свойств окислителя его предварительно насыщали элементарным хлором. Содержание золота определяли нейтронно-активационным методом либо непосредственно в фазе ТВЭКСа(ТБФ), либо после перевода Au в

тонкие мишени. Авторами [106] предлагается также для полевых условий методика концентрирования золота на сульфиде свинца.

Очевидно, что концентрирование золота непосредственно на месте пробоотбора позволяет не только существенно расширить число исследуемых объектов (что важно для гидрогеохимических поисков золоторудных полей), но и повысить точность результатов за счет снижения потерь золота (или загрязнения) на стадиях транспортировки и хранения проб.

Из вышеизложенного видно, что на сегодня наиболее широко для концентрирования золота из природных вод используются различные варианты сорбционного и экстракционного выделения. Применение конкретных методик определяется задачей исследования и методами последующего анализа концентратов. Дальнейшего развития требуют работы по концентрированию золота непосредственно на месте пробоотбора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982, 288 с.
2. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988, 268 с.
3. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М.: Химия, 1986, 152 с.
4. Minczewski J., Chwastowska J., Dybczynski R. Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis. Chichester: Ellis Horwood, 1982, 345 p.
5. Мур Дж.В., Рамамутри С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка состояния. М.: Мир, 1987, 286 с.
6. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973, 264 с.
7. Погребняк Ю.Ф. Золото в природных водах Забайкалья. М.: Наука, 1983, 52 с.
8. Никитина И.Б. Геохимия ультрапресных вод мерзлотных ландшафтов. М.: Наука, 1977, 145 с.
9. Голева Г.А. Гидрогеохимия рудных элементов. М.: Недра, 1977, 214 с.
10. Hamilton T.W., Ellis J., Florence T.H., Fardy J.S. Econ. Geol., 1983, Vol.78, P.1335.
11. Boyle R.W. Geol.Surv.Bull. (Canada), 1979, Vol.584, P.8.
12. Ломоносов И.С., Гапон А.Е., Дмитриев С.Н. и др. Сов.геол., 1986, н.6, С.87.
13. Воротников Б.А. Тр. Ин-та геологии и геохимии СО АН СССР, 1983, Новосибирск, Вып.533, С.213.
14. Никитина Н.Б., Судариков С.И. Тр.ВСЕГИИ, Л., 1982, Т.318, С.109.
15. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978, 285 с.
16. Дривер Дж. Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985, 439 с.
17. Martin J.M., Веубек М. Mar.Chem., 1979, Vol.7, N.2, P.173.
18. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983, 160 с.

19. Голева Г.А., Кривенков В.А., Гудзь З. Геохимия, 1970, н.6, С.744.
20. Фишер Е.И., Фишер В.Л., Миллер А.Д. Сов.геол., 1974, н.7, С.412.
21. Семьехин Г.Н., Росляков Н.А. Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, Новосибирск: Наука, 1983, Вып.553, С.161.
22. Федосеева В.И., Федосеев Н.Ф., Звонарева Т.В. Геохимия, 1985, н.9, С.1386.
23. Варшал Г.М. и др. В кн.: Гидрогеохим. материал., 1973, Т.59, С.143.
24. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошеева И.Я. и др. Ж.аналит.химии, 1983, Т.38, Вып.9, С.1590.
25. Варшал Г.М. и др. Геохимия, 1984, н.3, С.413.
26. Варшал Г.М., Буачидзе Н.С. Ж.аналит.химии, 1983, Т.38, Вып.12, С.2155.
27. Варшал Г.М., Велюханова Г.К., Кошеева И.Я. и др. В кн.: Аналитическая химия редких элементов. М.: Наука, 1988, С.112.
28. Велюханова Т.К., Варшал Г.М., Баранова Н.И., Колотов В.П. В кн.: Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1988, С.74.
29. Ong H.L., Swanson V.E. Carterly of the Colorado School of mine. 1969, Vol.64, N.1, P.395.
30. Росляков Н.А. Геохимия золота в зоне гипергенеза. Новосибирск: Наука, 1981, 238 с.
31. Пешевицкий Б.И., Аношин Г.Н., Еренбург А.И. Докл.АН СССР, 1965, Т.162, н.4, С.915.
32. Миллер А.Д., Фишер Э.И. Изв.СО АН СССР, 1974, Вып.2, н.4, С.77.
33. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968, 215 с.
34. Воротников Б.А., Николаева Н.М., Пирожков А.В. Геол. и геофиз., 1973, н.11, С.37.
35. Нестеренко Г.В., Воротников Б.А. В кн.: Геохимия золота.

- Всесоюзн. симп. (Владивосток, 1974): Тез. докл. Владивосток, ДВЦ АН СССР, 1974, т.2, с.72.
36. Нестеренко Г.В., Воротников Б.А., Осинцев С.Р. Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, Новосибирск, 1976, Вып.255, С.140.
37. Дмитриев С.Н., Шишкина Т.В., Фоменко М.В. др. Препринт ОИАИ, Дубна, 12-88-401, 1988.
38. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Тоболко К.И. и др. В кн.: Соповещание по химии, технологии и анализу золота и серебра. Тезисы докл., Новосибирск, СО АН СССР, 1983, с.39.
39. Поляков Е.В., Бетенеков Н.Д. Радиохимия, 1983, Т.25, Вып.3, С.379.
40. Кренделев Ф.П., Погребняк Ю.Ф., Толочко В.В. Геол. и геофиз., 1980, н.11, С.85.
41. Черняев Л.М., Андреев М.И., Скрипчук В.Г. Гидрогеохимия урала, 1979, н.6, С.39.
42. Колотов В.А. и др. Геохимия, 1975, н.12, С.1898.
43. Павлов А.А., Павлова Л.К. В кн.: Физика и физико-химия рудообразующих процессов. Новосибирск: Наука, 1971, С.121.
44. Плюснин А.М., Погребняк Ю.Ф., Татьянакина Э.М. Докл. АН СССР, 1980, Т.251, н.4, С.971.
45. Королева Г.П., Ломоносов И.С., Карпов И.К. Докл. АН СССР, 1984, Т.278, н.3, С.732.
46. Баранова Н.Н., Рыженко Б.Н. Геохимия, 1981, н.7, С.989.
47. Варшал Г.М., Велюханова Т.К. В кн.: Материалы III Всесоюзного совещания. Л.: ЛГУ, 1983, С.115.
48. Florence T.M., Batley G.E. Crit.Rev.Anal.Chem., 1980, Vol.9, P.219.
49. Хамидова Р., Хатамов Ш. В кн.: Радиоактивационные методы анализа объектов природного происхождения. Ташкент, ФАН, 1980, с.63.
50. Плюснин А.М., Погребняк Ю.Ф., Татьянакина Э.М. Ж.аналит. химии, 1979, Т.34, Вып.2, С.402.
51. Попова Л.М. Геол. и геофиз., 1971, н.5, С.135.
52. Chow A. Talanta, 1971, Vol.18, N.4, P.453.

53. Кист А.А., Жук Л.И. Геохимия, 1987, н.6, С.893.
54. Плюснин А.М., Погребняк Ю.Ф. Ж.аналит. химии, 1982, Т.37, Вып.3, С.541.
55. Lieser K.H., Calmano W., Neuss E., Neitzert V. J.Radioanal. Chem., 1977, Vol.37, N.2, P.717.
56. Harison S.H., Lay Ceur P.D., Loiler W.H. Dep.Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., 1977, Vol.492, P.148.
57. Buksak D., Chow A.A. Talanta, 1972, Vol.19, N.11, P.1483.
58. Абдуллаев А.А., Захидов А.Ш., Нишанов П.Х., Коршунов Ю.Ф. В кн.: Нейтронно-активационный анализ. Ташкент: ФАН, 1971, С.116.
59. Абдуллаев А.А., Захидов А.Ш., Умирбеков К. там же, С.120.
60. Абдуллаев А.А., Шарипов Э.Б., Худайбергенов У., Хасанов А.С. Изв. АН УзССР, серия физ.-мат.н., 1971, н.2, С.71.
61. Захидов А.Ш., Гуреев Е.С., Абдуллаев А.А., Мамадалиев Н. Изв. АН УзССР, серия физ.-мат.н., 1975, н.4, С.64.
62. Королева Г.П., Константинова И.М. В кн.: Геохимические методы поисков. Методы анализа. Иркутск, СО АН СССР, 1977, с.46.
63. Ломоносов И.С., Хлебникова А.А. там же, С.40.
64. Худайбергенов У. и др. Докл. АН УзССР, 1978, н.11, С.28.
65. Raimund H., Mohammed I. Atom.Spectrosc., 1985, Vol.6, N.3, P.77.
66. Никаноров Г.С., Самойленко Ю.В., Чуляков А.С. В кн.: Ядерно-физические методы анализа вещества. М.: Атомиздат, 1971, С.42.
67. Колпакова Н.А., Стромберг А.Г., Каплин А.А. В кн.: Анализ и технология благородных металлов. М.:Металлургия, 1971, С.106.
68. Скрипчук В.Г., Дзюбо Л.Н. Гидрогеохимия Урала, Л., 1975, н.5, С.91.
69. Кулматов Р.А., Кист А.А., Гуреев Е.А. Докл. АН УзССР, 1976, н.9, С.25.
70. Лапшин Ф.В., Овруцкий М.И., Лапшин В.Ф. Хим.технология. Научно - производ. сб., 1985, н.2(80), С.63.
71. Lo J.M., Wei J.C., Yeh S.J. Anal.Chem., 1977, Vol.49, N.8, P.1146.

72. Ju J.C., Lo J.M., Wai C.M. *Anal.Chim.Acta*, 1983, Vol.154, P.307.
73. Нехаев Н.Н. и др. В кн.: Химический анализ морских осадков. М., Наука, 1980, с.195.
74. Фишер Э.И. и др. Органические реагенты в аналитической химии, 1981, н.4, С.138.
75. Глухов Г.Г., Ларионова Л.А., Гильберт Э.Н. *Изв.СО АН СССР, сер. хим.*, 1973, Вып.6, н.7, С.87.
76. Melnikov R.D., Anoshin G.N., Gilbert E.N., Verevkin G.V. *INTERAN-76. Sum.Pap.Prague*, 1976. Plenary Lect. S.1., 1976, P.93.
77. Пампура В.Д., Хлебникова А.А., Цыханский В.Д. Ежегодник Ин-та геохимии СО АН СССР. 1975. Иркутск, 1976, С.315.
78. Меньшиков В.И., Хлебникова А.А., Цыханский В.Д., Мальх В.Д. *Ж.аналит. химии*, 1977, Т.32, Вып.5, С.954.
79. Shishkina T.V., Dmitriev S.N., Shishkin S.V. Preprint of the Joint Inst. for Nucl. Research, Dubna, 1990, EI2-90-I05, 7p.
80. Карганова Т.С., Поляков В.Н. В кн.: Современные методы исследований в гидрогеологии и инженерной геологии. М., Наука, 1970, с.84.
81. Zlatkis A., Bruening W., Bayer E. *Anal. Chem.*, 1969, Vol.41, N.12, P.1692.
82. Скрипчук В.Г., Дзюбо Л.Н., Захарова О.К. *Зав.лаб.*, 1976, Т.42, н.7, С.781.
83. Погребняк Ю.Ф. *Ж.аналит. химии*, 1979, Т.34, Вып.1, С.91.
84. Хамидова Р., Хатамов Ш., Абдуллаев А.А. В кн.: Радиоактивационные методы анализа объектов природного происхождения. Ташкент, ФАН, 1980, С.66.
85. Плюснин А.М. В кн.: Геохимическое исследование горных пород, минералов и вод Забайкалья. Улан-Удэ, БФ СО АН СССР, 1981, с.124.
86. Hamilton T.W., Ellis J. *Anal.Chim.Acta*, 1983, Vol.148, P.225.
87. Методы определения золота и серебра в геохимических

- исследованиях (Составитель Цимбалист В.Г.). Новосибирск: Издание ИГиГ СО АН СССР, 1984, 53 с.
88. Зарубина Р.Ф., Дениско Е.В., Бабурова Э.П. В кн.: Научно-практич. конф. (85 лет ХИФ). Томск, 1985, секция физ. и аналит. химии. № 594хп-85, Дюп. Черкассы, 1985, с.73.
89. Нестеров Н.В., Нестерова И.Н., Погребняк Ю.Ф., Яценко А.С. *Докл.АН СССР*, 1978, Т.240, н.2, С.441.
90. Погребняк Ю.Ф., Елисеев А.В., Куликова А.В., Мельникова Р.Д. *Тр.Геологич. ин-та Бурят.фил. СО АН СССР*, 1976, Вып.7, С.28.
91. Chao T.T. *Econ. Geol.*, 1969, Vol.64, N.2, P.287.
92. Gosling A.W., Jenne E.A., Chao T.T. *Econ. Geol.*, 1971, Vol.66, N.2, P.309.
93. McHugh J.V. *Talanta*, 1986, Vol.33, N.4, P.349.
94. Умаров М.У., Хасанов А.С. В кн.: Сб. научн. трудов Ташкентского ун-та, 1979, Вып.579, С.9.
95. Kikuo T., Morimoto K., Kiba T. *Anal. Chim. Acta*, 1980, Vol.116, N.1, P.127.
96. Vernon F., Zin W.M. *Anal. Chim. Acta*, 1981, Vol.123, P.309.
97. Швоева О.П., Кучава Г.П., Курбакова И.В. и др. В кн.: Методы концентрирования и определения благородных элементов. М., Наука, 1986, с.31.
98. Щербинина Н.И., Швоева О.П., Ишмярова Г.Р. и др. там же, С.79.
99. Швоева О.П., Кучава Г.П., Курбакова И.В. и др. *Ж.аналит. химии*, 1986, Т.41, Вып.12, С.2186.
100. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1988, С.147.
101. Мясоедова Г.В., Антокольская И.И., Данилова Ф.И. и др. *Ж.аналит. химии*, 1982, Т.37, Вып.9, С.1578.
102. Мясоедова Г.В., Швоева О.П., Антокольская И.И., Саввин С.Б. В кн.: Аналитическая химия редких элементов. М.: Наука, 1988, С.147.
103. Парамонова В.И., и др. *Геохимия*, 1987, н.6, С.890.

104. Пашкова Е.А., Данилова Е.А., Жук. Л.И. Физ.хим.мех. лиофильность дисперсионных систем, Киев, Наукова Думка, 1985, № 17, с.91.
105. Schiller P., Cook G.B. Anal. Chim. Acta, 1971, Vol.54, N.2, P.364.
106. Schiller P., Cook G.B., Beswick C.K. Mikrochim. Acta, 1971, N.3, P.420.
107. McHugh John B. Atom.spectrosc., 1982, Vol.4, P.66.
108. Боровицкий В.П., Миллер А.Д., Шемякин В.Н. Геохимия, 1966, N.3, С.371.
109. Soichiro M., Yoshihisa T. Bunseki Kagaku, 1975, Vol.24, N.7, P.395.
110. May S., Piccot D., Pinte G. J. Radional Chem., 1973, vol.17, p.153.
111. Schiller P., Cook G.B. Nukl.Tech.Minер.Exploit, Proc. Panal. 1969, P.137.
112. Alexandrov S. Talanta, 1976, Vol.23, N.9, P.684.
113. Степанов В.М., Артемьев О.И. Изв.АН КазССР, сер.физ.-мат. наук, 1977, N.4, С.657.
114. Malofeeva G.I., Myasoedova G.V., Volynets M.P. et al. Mikrochim. Acta, 1978, Vol.1, N.3-4, P.391.
115. Nakata R., Okazaki S., Hori T., Fujinaga T. Anal. Chim. Acta, 1983, Vol.149, P.67.
116. Yukio T., Naoichi O. Bunseki Kagaku, 1979, Vol.28, N.11, P.666.
117. Перцов Н.В., Ульберг З.Р., Марочко Л.Г. и др. А.с.948897 (СССР), БИ, 1982, №29, с.96.
118. Sharma N.N. Indian J. Mar. Sci., 1972, Vol.1, P.151.

Рукопись поступила в издательский отдел
II мая 1990 года.

Шишкина Т.В., Дмитриев С.Н.
Золото в природных водах. Формы нахождения
и методы концентрирования

12-90-325

Рассмотрены и критически проанализированы литературные данные по формам нахождения и методам концентрирования золота в природных водах различного типа /пресные поверхностные; морские; термальные минерализованные; воды, приуроченные к золотым месторождениям/. Отмечается преобладающая роль комплексообразования золота с фульвокислотами в пресных поверхностных водах с повышенным содержанием гумусовых веществ. Указывается, что в термальных минерализованных водах также возможно образование комплексов золота с органическими кислотами. Формы нахождения золота в водах, приуроченных к золоторудным месторождениям, определяются, в основном, типом месторождения. Подчеркивается, что наиболее дискуссионным остается вопрос о валентном состоянии золота в природных водах /I или III/. Среди методов концентрирования особое внимание уделено методикам, позволяющим проводить предварительное выделение золота непосредственно на месте пробоотбора, что важно для развития гидрогеохимических методов поиска новых месторождений золота.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1990

Перевод авторов

Shishkina T.V., Dmitriev S.N.
Gold in Natural Waters. Speciation and Preconcentration Methods.

12-90-325

The authors review and make the critical analysis of the literature data on the chemical speciation and preconcentration methods of gold in natural waters of various types (surface freshwaters, seawater, thermal mineral waters, the waters connected with auriferous deposits). The predominant role of gold complexing with fulvic acids in surface freshwaters with a high content of humic substances is outlined. It has been noticed that gold forms complexes with organic acids also in thermal mineral waters. The chemical forms of gold in the waters connected with auriferous deposits depend, in general, on the type of deposit. It is emphasized that the oxidation state of gold (I or III) in natural waters is the most disputable question. Among the preconcentration methods particular attention is given to the techniques which permit preliminary recovery of gold directly on the site of sampling, that is important for developing hydrogeochemical prospecting for new deposits of gold.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1990