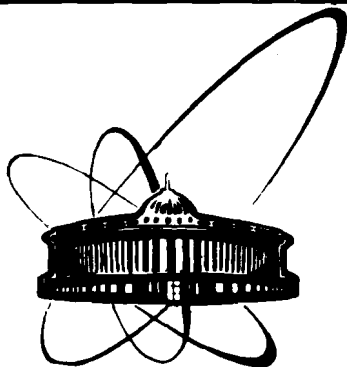


89-775



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

M 991

P12-89-775

А.Г.Мяконький, С.Н.Дмитриев

О ПРИРОДЕ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА И РТУТИ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ
В ТЕРМАЛЬНЫХ РАССОЛАХ ПОЛУОСТРОВА
ЧЕЛЕКЕН

Направлено в журнал "Геохимия"

1989

Определяющее влияние комплексообразования золота и ртути с фульвокислотами на их миграцию в пресных поверхностных высокоцветных водах показано в работах^{/1-4/}. Ранее в^{/5/} было установлено, что в термальных высокоминерализованных водах золото и ртуть находятся в виде соединений с органическими веществами. Исследовались рассолы полуострова Челекен /Юго-Восточный Каспий/: общая минерализация ~250 г/л /Na, Ca, MgCl₂/, температура на устье скважины 70 - 80°С, pH 6, содержание органических соединений 10 мг/л, концентрация золота и ртути соответственно 0,01 и 0,2 мкг/л.

Заклучение о нахождении золота и ртути в рассолах в виде органометаллических соединений было сделано на основе изучения их поведения в различных сорбционных и экстракционных системах. При этом предполагалось, что подобно пресным поверхностным водам наиболее вероятно взаимодействие с веществами гумусовой природы. Фракционирование выделенных из рассола органических веществ на активированном угле БАУ по методике, предложенной в^{/6/}, позволяло предполагать, что ответственной за комплексообразование с золотом и ртутью является фракция, полученная при элюировании БАУ 0,1н раствором NaOH, то есть фракция, в которой согласно Форситу^{/6/} могли концентрироваться фульвокислоты. Возможность миграции золота в термальных водах в виде фульватных комплексов указывалась также авторами^{/3/}, однако нельзя было исключить и взаимодействия золота и ртути с нафтеновыми кислотами, так как район залегания рассола нефтегазоносен. С целью уточнения природы органических соединений золота и ртути в настоящей работе проведено ИК-спектроскопическое исследование выделенных из рассола органических фракций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Концентрирование органических компонент из рассола проводили на устье скважины Э-III сорбцией на активированном угле БАУ: через колонку с 1 кг БАУ /в воздушно-сухом состоянии/ пропускали 15 л/мин рассола в течение ~120 часов. Дальнейшие эксперименты выполняли в условиях стационарной лаборатории.

Выделение органических соединений с БАУ и их последующее фракционирование проводили по методике, аналогичной предло-

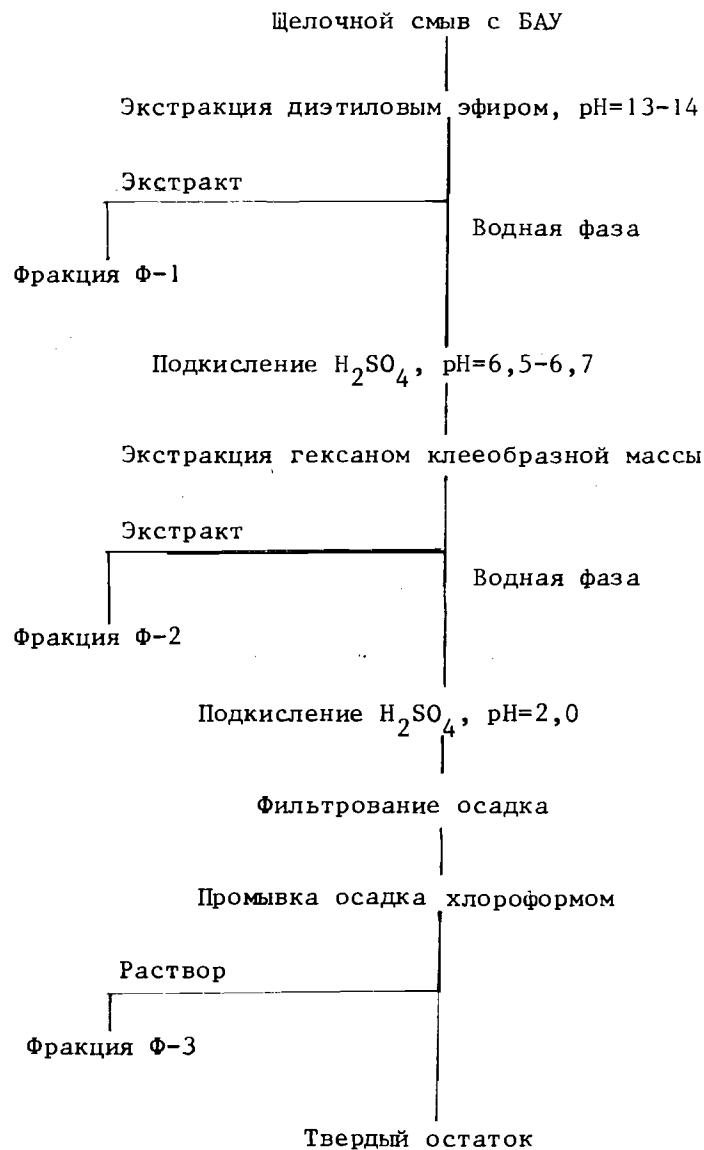


Рис.1. Схема разделения органического вещества челекенских рассолов.

женной в работе [7] /см.рис.1/. Активированный уголь (~1 кг/ обрабатывали в статическом режиме 0,1н раствором КОН /соотношение твердой /Т/ и жидкой /Ж/ фаз Т:Ж = 1:10, температура 70-80°C, время перемешивания ~5 часов/. По окончании фазы разделяли и из раствора экстракцией диэтиловым эфиром выделяли

фракцию жирных неомыляемых соединений /ЖНС/. Экстракцию проводили в режиме эмульгирования при соотношении водной /В/ и органической /О/ фаз В:О = 10:1, время контакта фаз ~15 мин. В указанных условиях полное выделение ЖНС происходило после четырехкратного контактирования исследуемого щелочного раствора со свежими порциями эфира. Полноту извлечения ЖНС контролировали визуально по интенсивности окрашивания экстрагента в желтый цвет. Упаренный до удаления эфира объединенный экстракт обозначен как фракция Ф-1.

После выделения ЖНС водный щелочной раствор подкисляли серной кислотой до pH = 6,5, при этом происходило образование коричневой клееобразной массы, всплывающей на поверхность при отстаивании системы. Для ее удаления раствор трижды контактировали с гексаном в условиях, аналогичных описанным выше, для экстракции диэтиловым эфиром. Упаренный до удаления гексана объединенный экстракт обозначен как фракция Ф-2.

Водный раствор после выделения фракции Ф-2 подкисляли до pH = 2. Выпавший желтоватый осадок промывали на фильтре хлороформом до прекращения его окрашивания в желтый цвет. Промывной раствор /~30 мл/ упаривали до исчезновения запаха хлороформа. Концентрат обозначен как фракция Ф-3.

При изучении поведения золота и ртути в экстракционных системах использовали радиоизотопы ^{195}Au и ^{203}Hg в виде нитратов, излучение которых регистрировали сцинтилляционным счетчиком с кристаллом NaJ. Экстракцию проводили в следующих условиях: водная фаза - раствор NaCl (200 г/л), pH = 8; 8,7; органическая фаза - раствор фаз Ф-1, Ф-2, Ф-3 в хлороформе (0,01 г/л); соотношение фаз О:В = 1:2; растворы эмульгировали на магнитной мешалке при комнатной температуре, время контакта фаз - 40 мин.

ИК-спектроскопические исследования выделенных фракций и их соединений со ртутью проводили на спектрометре UR-20 с признаками KBr и NaCl в области $400-2000\text{ см}^{-1}$ и LiF в области $2600-4000\text{ см}^{-1}$. Твердые образцы готовили в виде таблеток KBr /соотношение веса исследуемого вещества и KBr 1:100/, жидкие - в виде тонких слоев.

Рентгенофлуоресцентный анализ /РФА/ соединений ртути с органическими компонентами проводили на спектрометре с Si(Li)-детектором с разрешением на линии $\text{Fe}_{K\alpha}$ /6,4 кэВ/ 190 эВ. Для возбуждения рентгеновской флуоресценции применяли стандартные радиоизотопные источники ^{109}Cd /22,16 кэВ/. При анализе регистрировали характеристическое излучение L_{α} линии ртути /9,9 кэВ/.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все выделенные органические фракции представляют собой густые маслянистые прозрачные жидкости желтого цвета, хорошо растворимые в хлороформе.

Результаты экспериментов по экстракции золота и ртути из раствора NaCl (200 г/л), моделирующего челекенский рассол, приведены в табл.1.

Таблица 1

Экстракция ^{195}Au , ^{203}Hg органическими компонентами челекенского рассола

№№	Фракция	Степень экстракции, %	
		Au, pH = 8,7	Hg, pH = 8,0
1	-	~1,5	~2
2	Ф-1	18,8	30,1
3	Ф-2	~3	~2
4	Ф-3	24,0	39,9

Можно видеть, что извлечение золота и ртути из хлоридных растворов происходит при использовании в качестве экстрагентов фракций Ф-1 и Ф-3. Для фракции Ф-2 степень экстракции составляет 2-3%, что сопоставимо с аналогичной величиной для чистого хлороформа и может быть объяснено взаимным захватом фаз. Для фракций Ф-1 и Ф-3 при одинаковых условиях экстракции значения степени извлечения металлов близки. На основании этого факта и найденного содержания фракций Ф-1 и Ф-3 в щелочном смыве с БАУ /соответственно 0,17 и 1,73 г/, а также предполагая, что в процессе сорбции-десорбции на БАУ не происходит фракционирования органики, можно заключить, что в челекенском рассоле золото и ртуть находятся в основном в соединении с веществами, содержащимися во фракции Ф-3.

ИК-спектр фракции Ф-3 представлен на рис.2. Одна из наиболее интенсивных полос поглощения лежит в области $1500-1800\text{ см}^{-1}$ с максимумом 1710 см^{-1} , она обусловлена валентными асимметричными колебаниями неионизированных карбоксильных групп, что указывает на кислотный характер исследуемого вещества. Полосы 1420 и 1455 см^{-1} характерны для циклоалкилкарбоновых кислот /ЦАКК/, которые, соответственно, можно отнести к колебаниям CH_2 -групп в циклах и под влиянием CO -связи^{/8/}. Ряд особенностей спектра позволяет сделать заключение о принадлежности ве-

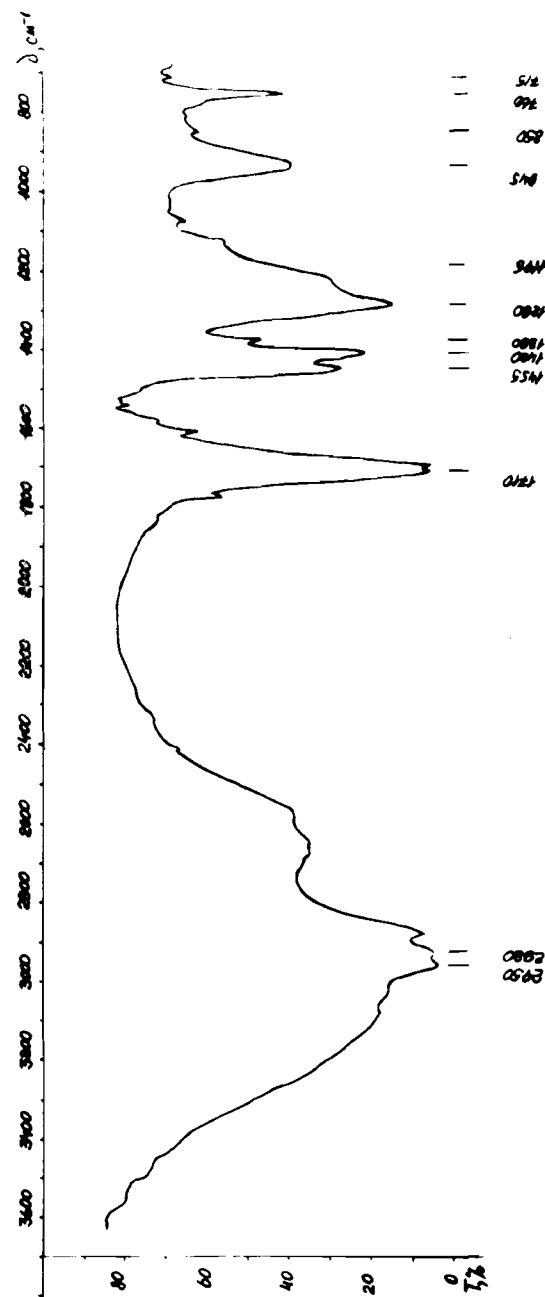
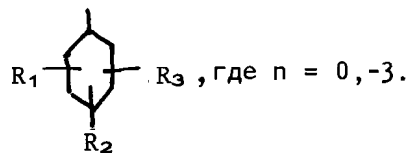
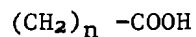
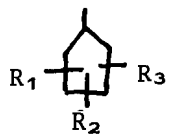
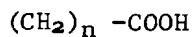


Рис.2. ИК-спектр фракции Ф-3.

щества фракции в основном к ряду циклопентанкарбоновых кислот /ЦПКК/. Так, для ЦПКК интенсивность полосы при 1420 см^{-1} больше, чем при 1455 см^{-1} /8/. В случае циклогексанкарбоновых кислот /ЦГКК/ наблюдается обратная картина. Различить ЦАКК позволяет также положение полосы в области $2900-2960 \text{ см}^{-1}$. Для метиленовых групп ЦПКК характерно поглощение при 2945 см^{-1} , для ЦГКК происходит сдвиг этой полосы в область 2920 см^{-1} /9/. Тот факт, что в спектре наблюдаются обе полосы, свидетельствует о присутствии в составе фракции некоторого количества ЦГКК.

Полосы поглощения $715, 760, 850 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к ЦАКК изостроения/7/, а полосу 1380 см^{-1} - к колебаниям CH_3 -группы метилзамещенных ЦАКК/8/. Широкие полосы в областях $2500-3000, 900-1000 \text{ см}^{-1}$ характерны для молекул кислот, связанных в димеры/10/. Отсутствие в спектре интенсивных полос в области $1500-1600 \text{ см}^{-1}$ и 705 см^{-1} показывает, что в исследуемой органике нет ароматических соединений.

В работе/11/ сообщается о масс-спектрометрическом изучении карбоновых кислот йодобромных термальных вод полуострова Челекен. Результаты экспериментов показали, что среди них преобладают моноциклические кислоты с 9-10 атомами углерода в скелете. С учетом этих фактов, а также информации, полученной при анализе ИК-спектра фракции Ф-3, можно предложить возможные общие структурные формулы преобладающих кислот:



Таким структурам удовлетворяют следующие кислоты:

- 1/ триметилциклопентилкарбоновая;
- 2/ метилизопропилциклопентилкарбоновая;
- 3/ метилэтилциклопропилкарбоновая;
- 4/ диметилциклопентилуксусная;
- 5/ метилциклопентилпропионовая;
- 6/ циклопентилмасляная;
- 7/ диметилциклогексалкарбоновая;
- 8/ метилциклогексилуксусная;
- 9/ триметилциклогексилкарбоновая;
- 10/ метилэтилциклогексилкарбоновая;
- 11/ диметилциклогексилуксусная;
- 12/ метилциклогексилпропионовая;
- 13/ циклогексилмасляная.

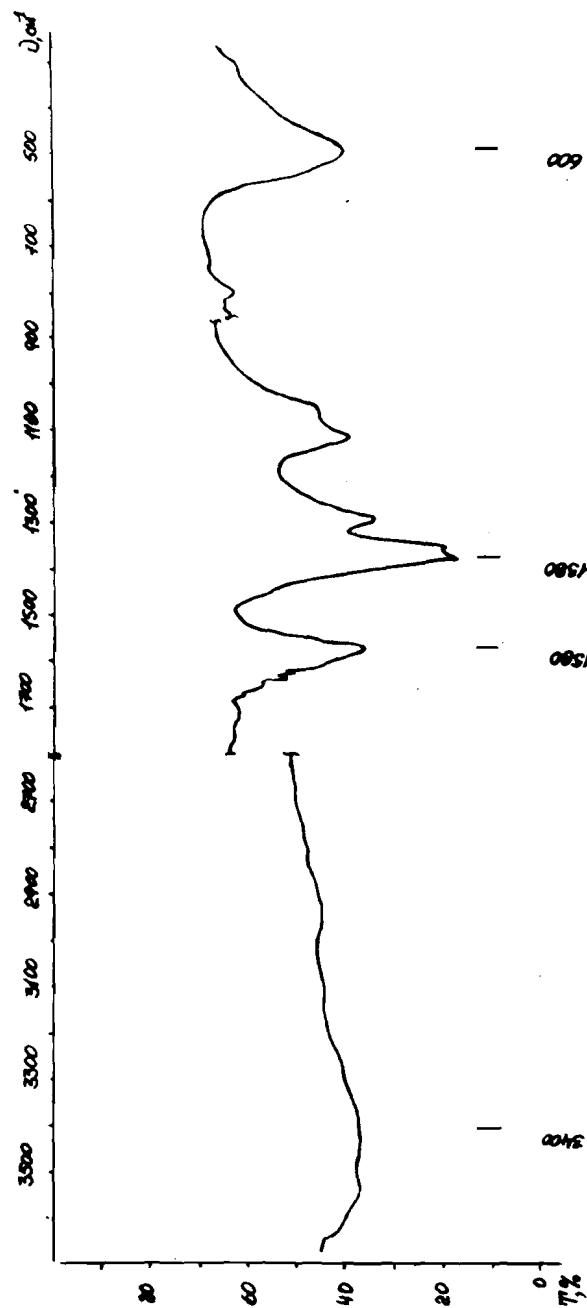


Рис. 3. ИК-спектр продукта взаимодействия нитрата ртути с фракцией Ф-3.

Продукт взаимодействия ртути и фракции Ф-3 представляет плохо растворимый в воде и хлороформе белый порошок без запаха. Отделение продукта от нитрата ртути и нафтеновых кислот проводили, используя их различную растворимость в указанных растворителях.

На рис.3 представлен ИК-спектр исследуемого продукта. При его анализе следует отметить, что вместо полосы 1710 см^{-1} , соответствующей карбоксильной группе, появляются полосы в области $1300-1700\text{ см}^{-1}$ с максимумами при $1380, 1580\text{ см}^{-1}$, отвечающими симметричным и асимметричным валентным колебаниям ионизированных карбоксильных групп^{/10/}. Об образовании связи металл - кислород свидетельствует появление интенсивной полосы с максимумом при 600 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям этой связи^{/12,13/}. О присутствии ртути в составе исследуемого продукта свидетельствует также характеристическое рентгеновское излучение с энергией $9,9\text{ кэВ}$, соответствующее L_{α} -линии ртути, зарегистрированное при РФА.

Широкую полосу $3000-3650\text{ см}^{-1}$ с максимумом 3400 см^{-1} можно объяснить валентными колебаниями ОН-группы с сильными связями^{/9/}. В структуре исследуемого продукта, по-видимому, нет изолированных ОН-групп, в противном случае в спектре проявилась бы узкая и интенсивная полоса 3710 см^{-1} . Полученные факты позволяют предположить, что полученное соединение является основной солью ртути и ЦАКК и, возможно, образует димерные или более сложные комплексы.

На рис.4 представлен ИК-спектр фракции Ф-1. Как видно, в состав фракции входят карбоновые кислоты - полоса 1710 см^{-1} , в том числе ЦПКК и ЦГКК, о чем свидетельствуют полосы $1455, 1420, 1280\text{ см}^{-1}$. Наряду с простейшими нафтеновыми кислотами фракция содержит длинноцепочные структуры с 6-12 и более атомами углерода, что отражено в спектре прогрессией полос в области $1040-1200\text{ см}^{-1}$, причем полоса 1040 см^{-1} может принадлежать к циклогексану^{/14/}. Более простые жирные соединения, в том числе изостроения, характеризуются полосами $710, 755, 855, 887\text{ см}^{-1}$ ^{/7/}. Интенсивные полосы 2870 и 2950 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям СН-связей метиленовых групп алкилов и циклогексилов. Полоса $3000-3700\text{ см}^{-1}$ отвечает слабо связанным молекулам воды. Таким образом, проанализировав ИК-спектр фракции Ф-1, можно предположить, что она содержит легкие и тяжелые карбоновые кислоты нафтенового ряда, а также предельные соединения с более чем шестью атомами углерода. Сравнивая соотношение интенсивностей полосы 1710 и полос в области 1100 см^{-1} в спектрах фракций Ф-3, можно заключить, что в последнем случае концентрация соединений кислотного характера в образце существенно ниже.

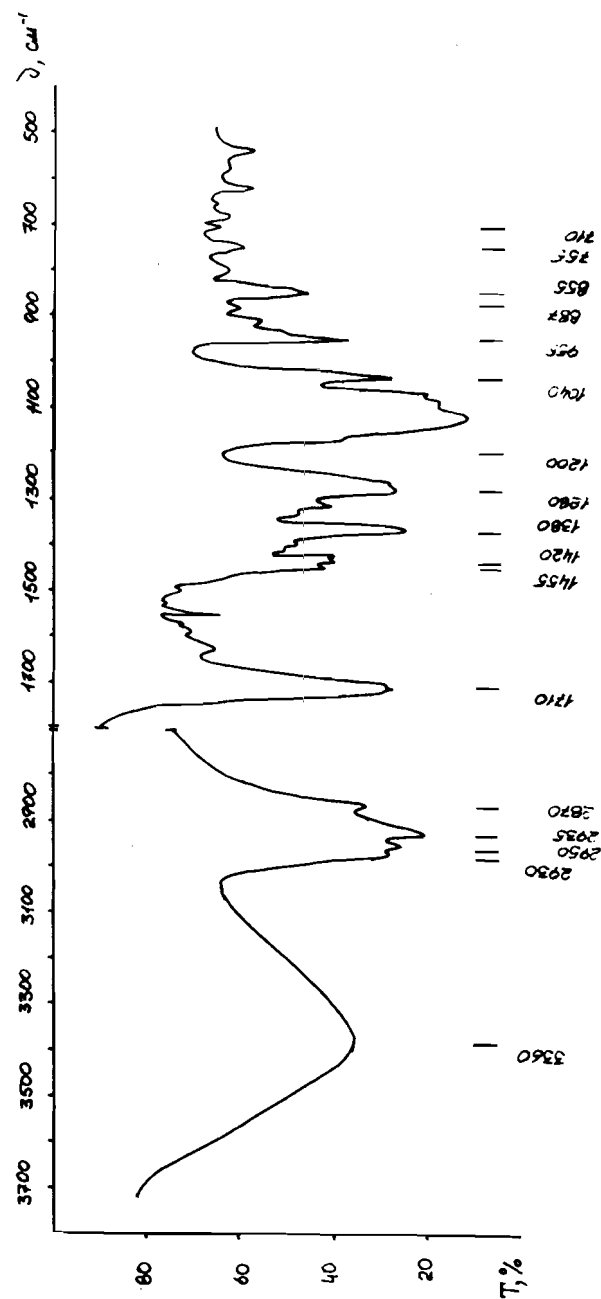


Рис.4. ИК-спектр фракции Ф-1.

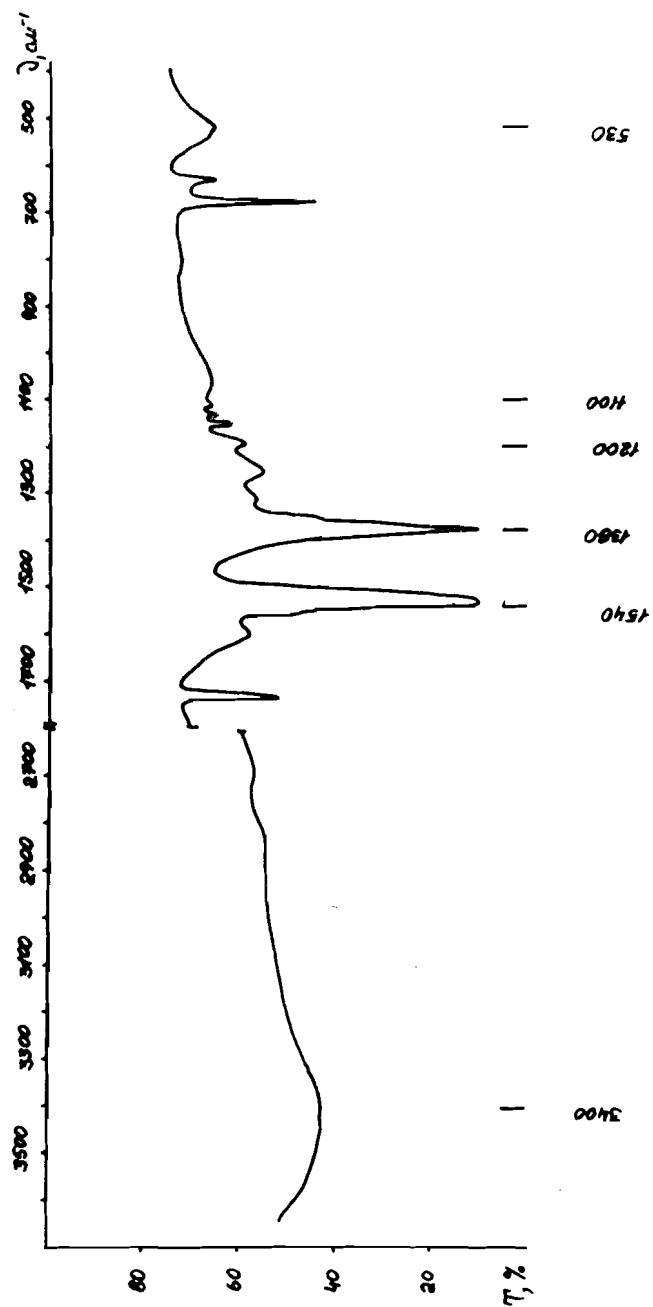


Рис.5. ИК-спектр продукта взаимодействия нитрата ртути с фракцией Ф-1.

В спектре продукта взаимодействия вещества фракции Ф-1 с нитратом ртути наблюдаются изменения, аналогичные описанным выше для фракции Ф-3 /исчезновение полосы 1710 см^{-1} и появление полос 1380 , 1580 и полос в области 600 см^{-1} /. При этом в спектре сохраняется прогрессия полос, характерная для алифатических радикалов с 6-12 и более атомами углерода /см.рис.5/. На образование нафтенатов ртути указывают также результаты РФА.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что экстракционно-сорбционные свойства золота и ртути в челякских рассолах определяются их взаимодействием с нафтенowymi кислотами. Возможность такого взаимодействия необходимо учитывать и при изучении миграции золота и ртути в термальных водах, залегающих в нефтегазоносных районах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н. - Геохимия, 1984, № 3, с.413.
2. Велюханова Т.К. и др. - В сб.: Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1988, с.74.
3. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н. - Геохимия, 1984, № 2, с.279.
4. Варшал Г.М. и др. - В сб.: Аналитическая химия редких элементов. М.: Наука, 1988, с.112.
5. Дмитриев С.Н. и др. - Препринт ОИЯИ, 12-88-401, ОИЯИ, 1988.
6. Forsyth W.G. - Biochim.J., 1947, v.41, p.176.
7. Ниязов А.Н., Вахабова Х.Д., Ниязбердыева Е.Ф. - Изв. АН ТССР, сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1978, № 5, с.69.
8. Ниязов А.Н. и др. - Изв. АН ТССР, сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1969, № 5, с.95.
9. Francis B. - Anal. Chem., 1952, v.24, p.604.
10. Наканиси К. - Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с.174.
11. Ниязов А.Н. и др. - В кн.: Броморганические соединения антипирена. НИИТЭХИМ., ВНИИ йодобромной промышленности, М., 1988.
12. Накомото К. - Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.
13. Ишанкулиева Д. и др. - Изв.АН ТССР, сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1984, № 4, с.75.
14. Беллами Л. - Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963.

Рукопись поступила в издательский отдел
16 ноября 1989 года.