

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО КАК ФОРМИРУЮЩИЙ И ТРАНСПОРТИРУЮЩИЙ АГЕНТ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕНОСА ЭПГ И ЗОЛОТА

© 2022 г. И. В. Кубракова^а, *, С. Н. Набиуллина^а, Д. В. Пряжников^а, М. С. Киселева^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kubrakova@geokhi.ru

Поступила в редакцию 20.09.2021 г.

После доработки 23.11.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

С целью экспериментального исследования переноса и накопления элементов платиновой группы (ЭПГ) золота и моделирования их геохимического поведения в природных органических (углеводородных) средах синтезированы наноразмерные частицы (НЧ) благородных металлов (БМНЧ). По данным методов спектрофотометрии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и динамического рассеяния света, размер полученных AuНЧ составляет 30–50 нм, PdНЧ – 5–7 нм (ПЭМ). На примере золота экспериментально подтверждено образование БМНЧ в результате перераспределения хлоридных форм между солевыми водными растворами и несмешивающейся с ними органической фазой и последующего восстановления металлов при температуре $\geq 160^\circ\text{C}$. Показана возможность отдельного определения комплексных и наноразмерных форм в органических системах путем их хроматографического разделения и спектрометрического детектирования. Полученные результаты позволяют рассматривать комплексные соединения БМ с органическими лигандами и наноразмерные БМ в качестве форм переноса БМ в составе углеродсодержащих флюидов, а углеводороды – в качестве возможного транспортирующего агента.

Ключевые слова: благородные металлы, комплексные и наноразмерные формы, распределение между водной и органической фазами, перенос углеводородными средами

DOI: 10.31857/S0016752522080039

Перенос рудного вещества от его источника до зоны рудоотложения может быть осуществлен с участием различных миграционных форм элементов и флюидов различного состава. В качестве основного механизма чаще всего рассматривается гидротермальный перенос растворенных (молекулярных или ионных) форм водными флюидами. В случае ЭПГ и золота это хлоридные и сульфидные формы, транспортируемые слабокислыми солевыми флюидами на основе хлорида натрия (Tagirov et al., 2013, 2019a, 2019b). Такая модель, однако, исчерпывающе описывает процессы переноса и накопления рудообразующих элементов не во всех случаях. В частности, наблюдаемую ассоциацию восстановленных форм ЭПГ и золота с тонкодисперсным углеродом или графитом объясняют формированием элементоорганических соединений (Слободской, 1981; Буслаева, Новгородова, 1989), сохраняющих устойчивость в условиях высокотемпературных гидротермальных флюидов, или образованием комплексных форм ЭПГ с гуминовым веществом (Варшал и др., 1988), которые могут существовать в водных растворах до 200°C в широком диапазоне pH. Ком-

плексообразующие свойства растворенных гуминовых веществ (фульвокислот) по отношению к ЭПГ и золоту, устойчивость, миграционная способность координационных соединений БМ, их поведение при контакте с природными сорбционными фазами описаны, в частности, в работе (Кубракова и др., 2017). Показано, что ЭПГ и золото образуют прочные соединения ($K_{\text{уст}} 10^6\text{--}10^8$) с N-, O-, S-содержащими группами природных органических лигандов и могут рассматриваться в качестве миграционной формы БМ в водных средах.

В качестве альтернативных жидких сред, которые могут обеспечить транспорт и последующее концентрирование металлов, рассматривают “сухие” флюиды на основе CO_2 (Симакин и др., 2019; Simakin et al., 2021), а также флюиды, содержащие различные количества углеводородов (УВ) (Бескровный, 1967; Зубков, Развозжаева, 2012). В реальных геологических условиях УВ продуцируются как мантийными, так и коровыми источниками и вовлекаются в магматическую и гидротермальную деятельность на разных уровнях глубинности. Индикаторами наличия УВ во флюидах и водно-соле-

вых растворах, помимо их собственных фаз (которые, за исключением метана, определяют во включениях чрезвычайно редко (Прокофьев и др., 2020)), является твердый углерод, присутствующий в различных минеральных формах, и битумоиды различных типов; в составе газовой фазы расплавных включений обнаружены и полициклические ароматические углеводороды. Данные об устойчивости таких высокомолекулярных соединений в условиях высоких давлений и температур приведены, например, в работах (Каминский и др., 1985; Буслаева, Новгородова, 1989; Зубков, 2003).

Глубинные углеродсодержащие флюидные потоки часто обогащены примесями рудогенных элементов, привносимых в УВ фазу путем растворения. Этот процесс экспериментально исследован (на примере золота) в работе (Williams-Jones et al., 2009). Позднее (Migdisov et al., 2017) приведены первые результаты экспериментального определения объемной растворимости золота и других металлов в нефтях при температурах 300°C и данные стендовых экспериментов, имитирующих опосредованное углеводородами повторное осаждение цинка при температуре 25–200°C. Показано, что концентрации металлов, полученные в экспериментах по растворимости, находятся в диапазоне концентраций, которые обычно считаются достаточными для образования рудных тел с участием водных флюидов.

Вывод о способности природных нефтей мобилизовывать металлы, присутствующие в ассоциированных с УВ вмещающих породах, и транспортировать их в концентрациях, достаточных для участия в рудообразующих процессах, подтвержден также недавними экспериментами (Crede et al., 2019a). В них получены прямые доказательства преимущественного перераспределения растворенных хлоридных форм золота из водных модельных кислых растворов в органическую фазу и возможность транспорта этих форм углеводородами. В химии БМ переход комплексных ионов этих элементов в органическую фазу хорошо известен. Этот процесс широко используется в химии и технологии для селективного экстракционного извлечения БМ органическими соединениями с электронодонорными группами из кислых водных сред, в том числе высокосолевого; распространенным экстрагентом для извлечения золота и некоторых ЭПГ являются т.н. нефтяные сульфиды (Ванифатова и др., 1980; Торгов и др., 2009).

Достаточно предсказуемо, что при наличии у органического соединения комплексообразующих и восстановительных свойств под воздействием кинетических факторов (увеличением времени и/или повышением температуры) в жидкой среде или на границе раздела фаз будет происходить восстановление БМ, в первую очередь золо-

та, с образованием Me^0 , кластеров и наноразмерных частиц. Их размерность, форма и устойчивость определяются свойствами и концентрацией восстанавливающего и стабилизирующего агентов, в качестве которых могут выступать, например, органическое вещество или неорганические сульфиды (Mikhlin et al., 2009). Возможность образования высокодисперсных ЭПГ и золота, стабилизированных природным органическим веществом, в водных системах показана в работах (Bratskaya et al., 2009; Авраменко др., 2012; Kubrakova et al., 2016; Кубракова и др., 2017).

Образование наноразмерных частиц характерно для природных геологических систем и играет важную роль в рассеянии и концентрации БМ (Моисеенко, 2007; Середин, 2007; Немеров и др., 2009; Васильева и др., 2018). В частности, концепция о роли коллоидного золота в формировании гидротермальных месторождений, предложенная достаточно давно, в последнее время получила “второе дыхание” благодаря новым аналитическим технологиям, лабораторным экспериментам, новым находкам и открытию новых эпitherмальных месторождений (Saunders et al., 2017; Liu et al., 2019; Прокофьев и др., 2019; Crede, 2019a).

Сказанное выше позволяет рассматривать органическое вещество как формирующий и транспортирующий агент, играющий важную роль в переносе БМ в геологических условиях. Данные, полученные для упрощенных модельных систем на примере золота, свидетельствуют, что УВ и другие органические соединения различной структуры и состава, присутствующие в природных флюидах, способствуют переносу галлоидных форм БМ из водной фазы в органическую, сосуществующую во флюиде с водной фазой, образуют прочные мобильные комплексные соединения с повышенной растворимостью, участвуют в формировании и стабилизации наноразмерных частиц ЭПГ, служат миграционной средой. В связи с недостатком данных о подобных системах представляется важным продолжить эти исследования и подробнее рассмотреть условия образования и существования и других БМНЧ, изучить их физико-химические свойства и особенности переноса в органическую (УВ) фазу. Несмотря на ряд приближений, такое моделирование позволяет на качественном уровне прогнозировать характер транспорта и накопления БМ.

Способы получения некоторых модельных наноразмерных веществ и примеры их использования в геохимических исследованиях рассмотрены нами ранее (Kubrakova, Kiseleva, 2016; Кубракова и др., 2017). В этих работах для изучения роли различных форм БМ в процессах переноса металлов в водной среде были получены и исследованы высокодисперсные формы золота, палладия и платины, стабилизированные природными органи-

ческими веществами; в частности, впервые были синтезированы НЧ платины и палладия, стабилизированные фульвокислотами (ФК). В сорбционных экспериментах изучено поведение БМНЧ при их контакте с оксигидроксидами железа и гумусовыми веществами — основными компонентами геохимических барьеров. Установлено, в частности, что наноразмерные золото и палладий, стабилизированные ФК, более сорбционно-активны по сравнению с растворенными (ионными) формами этих металлов.

Несмотря на то, что по синтезу НЧ, в первую очередь золотых, опубликовано большое число работ, лишь немногие из них, как следует из обзоров (Saldan et al., 2015; Дыкман, Хлебцов, 2019), посвящены получению этих НЧ в органических, особенно неполярных, средах. В геохимических работах в качестве моделей использованы в основном AuНЧ, сформированные с использованием низкомолекулярных органических соединений — цитрат-иона (Liu et al., 2019) и додекантиола (Crede et al., 2018b). Нашей задачей было получение частиц золота и палладия, стабильных в органических (полностью неводных) средах, путем модифицирования НЧ высокомолекулярными соединениями (асфальтенами), характерными для природных условий. В работе синтезированы и охарактеризованы БМНЧ, сформированные в присутствии природных асфальтенов в УВ среде, изучена их температурная и временная устойчивость, исследовано распределение хлоридных форм БМ между водной и органической фазами и предложен способ хроматографического разделения комплексных и наноразмерных форм с целью геохимического моделирования процессов переноса и накопления ЭПГ и золота.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения БМНЧ в УВ средах использовали видоизмененный вариант двухфазного синтеза, кратко описанного в работах (Brust et al., 1994; Jiang et al., 2007). Способ заключается в переводе хлоридных форм БМ из водного раствора в органическую фазу с использованием соединения-переносчика и последующем получении наноразмерных частиц металлов восстановлением в присутствии стабилизирующих агентов. В качестве переносчика золота и палладия в толуол использовали бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ, СТАВ) (Merck, Германия); поверхность НЧ, образующихся в органической фазе, модифицировали ЦТАБ (Kubrakova et al., 2020), который затем замещали природными асфальтенами, выделенными из нефти по стандартным методикам.

Основные условия синтеза были отработаны на примере AuНЧ, легко идентифицируемых по спектрам плазмонного резонанса в видимой области. На первом этапе хлоридные формы золота

переводили в толуол в виде комплексного (координационного) соединения с ЦТАБ. Затем восстановлением этих форм тетрагидроборатом натрия в растворе NaOH получали AuНЧ в диапазоне концентраций 0.4–4 мМ. Синтез PdНЧ проводили аналогичным путем из комплексного хлорида палладия. В качестве первичного модифицирующего агента использовали ЦТАБ в смеси толуола и дихлорметана (1 : 1). В обоих случаях ЦТАБ впоследствии замещали асфальтенами, используя их раствор в толуоле.

Асфальтены способны формировать прочные ковалентные связи и организованные структуры на поверхности НЧ и являются эффективным стабилизатором БМНЧ, поскольку состоят из полициклических структур с большим количеством периферийных O-, N-, S-содержащих групп. Использованные в работе образцы асфальтенов выделены по стандартной методике ASTM D 6560 (IP 143) из тяжелой нефти Ашальчинского месторождения и охарактеризованы валовым содержанием макрокомпонентов (S, N, O, H, C), ванадия и никеля, а также структурными параметрами молекул асфальтенов и их наноагрегатов (рентгеноструктурные, ЯМР-исследования, ИК-спектроскопия) (Панюкова и др., 2021).

При изучении перераспределения комплексных форм золота между солевыми водными растворами и несмешивающимися с ними органическими жидкостями использовали солянокислые водные растворы хлорида золота в отсутствие и в присутствии хлорида натрия, которые приводили в контакт с октанолом в статических условиях при комнатной температуре. Водные растворы содержали от 0 до 10% NaCl в 0.1Н–1Н HCl и золото с концентрацией 6–20 нг/мл; соотношение водной и органической фаз 5 : 1. После разделения фаз проводили определение золота в органической фазе.

Возможность восстановления соединений БМ с органическими лигандами (сопровождающегося образованием НЧ) в органических средах изучали на примере превращений золота в растворах после экстракции хлоридных форм этого металла октанолом. Эксперименты проводили при нагревании реакционной смеси в закрытых сосудах в течение 20–60 мин в диапазоне температур 20–170°C, для чего использовали лабораторную микроволновую систему Discover SP-D (SEM Corp., США) (2.45 ГГц, 300 Вт), предназначенную для контролируемого нагрева образцов с возможностью программирования и контроля текущих параметров: температуры и скорости её подъёма, давления, времени и мощности. Система оснащена температурным ИК-датчиком для работы при атмосферном и повышенном давлении. Спектры поглощения НЧ регистрировали спектрофотометрически (UV1800, Shimadzu, Япония).

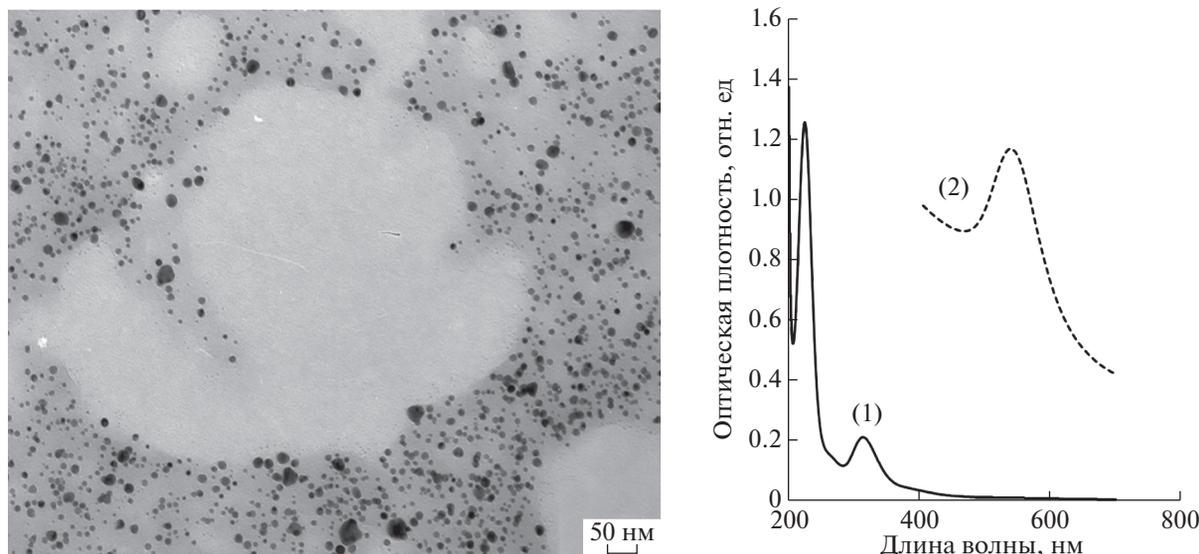


Рис. 1. Изображение (ТЕМ) и спектры поглощения молекулярных (1) и стабилизированных асфальтенами наноразмерных (2) форм золота.

Размер частиц определяли методами ПЭМ, ТЕМ (JEM-100CX, Jeol, Япония) и динамического рассеяния света (ДРС, DLS) (АРН-2, Россия).

Для нормально-фазного разделения молекулярных и наноразмерных форм БМ (на примере золота) использовали высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ, HPLC) со спектрофотометрическим детектированием (LC-20 Prominence, Shimadzu Corp., Япония). Колонки Zorbax CN, зерно сорбента 5 мкм, геометрические размеры колонки 50 × 4.6 мм. Подвижная фаза – гексан : ацетон; градиент от 0 до 70% ацетона за 25 мин. Детектирование спектрофотометрическое ($\lambda = 530$ нм для AuНЧ и 320 нм для AuCl₄), скорость потока 0.5 мл/мин, колонка не термостатировалась.

Содержания металлов в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ЭТААС, ETAAS) (Solaar MQZ, Thermo Elemental, USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение и характеристика БМНЧ. Путем варьирования условий синтеза (выбора концентраций и соотношений реагентов, восстановителя, модифицирующего агента) установлено, что AuНЧ образуются в широком диапазоне концентраций ЦТАБ (0.77–2.8 мг/мл); максимальный выход достигается при концентрации ЦТАБ 1.4 мг/мл. AuНЧ, стабилизированные природными асфальтенами, получили путем замещения ими цетилтриметиламмония в оболочке НЧ. Полученный золь золота устойчив в смеси толуола и дихлорметана (1 : 1) в течение 7–14 дней. Размер НЧ соответствует длине волны поглощения 528.5 нм и со-

ставляет 35–50 нм (рис. 1). Таким образом, одним из путей формирования частиц может быть перевод ионов металла из хлоридного водного раствора в органическую среду с последующим восстановлением комплексных форм и образованием НЧ, стабилизированных природными органическими веществами. Такой механизм (при участии подходящих веществ-восстановителей) вполне вероятен и для природных условий.

Выявленные закономерности получения AuНЧ использованы для синтеза частиц палладия (PdНЧ), что является более трудной задачей. Проблема заключается как в сложности формирования НЧ, так и в трудности их идентификации из-за совпадения оптических характеристик исходных комплексных соединений палладия (222–234 нм), PdНЧ (230 нм) и природных органических веществ (190–280 нм) в УФ-области (рис. 2). Конечный интенсивно окрашенный (по отношению к исходным компонентам) коллоидный раствор содержал 18 мкг/мл (0.17 мМ) палладия.

Методом ПЭМ установлено, что PdНЧ представляют собой одиночные НЧ, имеющие размер от 5–7 нм (рис. 2). Устойчивость частиц в системе оценивали по изменению во времени оптической плотности взвеси. Установлено, что PdНЧ в органической среде устойчивы не менее трех недель. Интересно, что различие в размерах золота и ЭПГ экспериментально установлено и для реальных условий, например, для черносланцевых пород Сухого Лога (Васильева, 2018).

Сопоставление свойств НЧ, стабилизированных низко- и высокомолекулярными модельными и природными лигандами, показало (метод спектрофотометрии), что наиболее устойчивые частицы образуются в присутствии т.н. “геополи-

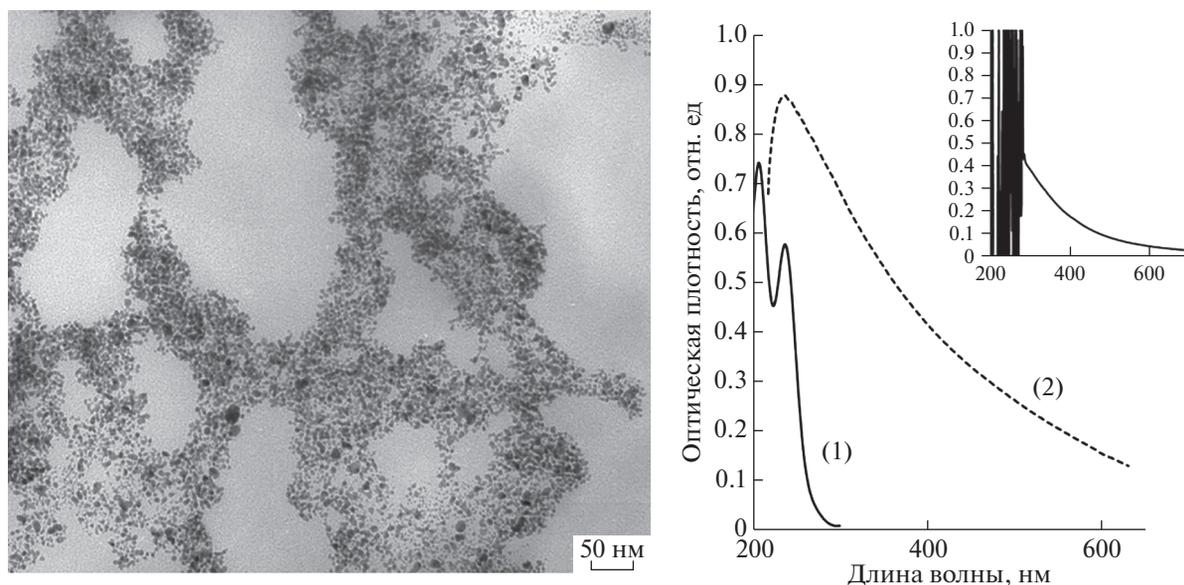


Рис. 2. Изображение (ПЭМ) и спектры поглощения молекулярных (1) и стабилизированных асфальтенами наноразмерных (2) форм палладия. Вставка – спектр асфальтенов.

меров” – асфальтенов, концентрирующих ЭПГ и золото в природных условиях. Это обусловлено полидентатным связыванием асфальтенов поверхностью НЧ, и совпадает с данными, полученными ранее для водных сред. Так, в работе (Кубракова и др., 2017) было установлено, что коллоидная устойчивость AuНЧ, полученных в присутствии водорастворимого высокомолекулярного полифункционального лиганда (фульвокислот), выше по сравнению с частицами, модифицированными низкомолекулярным цитрат-ионом.

Исследование температурной устойчивости НЧ, полученных в присутствии природных асфальтенов, по изменению оптической плотности коллоидных систем позволило установить, что они стабильны до температур по крайней мере 200°C.

Таким образом, полученные наноразмерные формы БМ (палладия и золота) обладают достаточной временной и температурной устойчивостью, что позволяет предполагать существование этих форм в природных условиях. С другой стороны, это обеспечивает возможность их использования в качестве модельных фаз при экспериментальном моделировании переноса БМ УВ жидкостями, входящими в состав мантийных флюидов.

Характер распределения хлоридных форм БМ между водной и органической фазами. Как отмечено выше, гидротермальный перенос хлоридных форм ЭПГ и золота кислыми солевыми флюидами на основе хлорида натрия наиболее часто рассматривается в качестве основного механизма транспорта растворенных форм этих элементов. Если в системе присутствуют органические вещества (фазы), комплексные хлориды БМ могут взаимодействовать с ними, образуя формы, раствори-

мые в органических средах. Такие превращения особенно характерны для перехода хлоридных форм в неполярные среды в присутствии низкомолекулярных веществ (кетонов, аминов, органических сульфидов). Мы проверили эту возможность на примере взаимодействия октанола – растворителя с длинной УВ цепочкой, использованного в качестве упрощенной модели природной УВ среды, – с водными растворами, содержащими хлоридные формы золота.

При исследовании перераспределения комплексных форм золота между солевыми растворами и несмешивающимися с ними органическими жидкостями методом ЭТААС зафиксирован переход значительных количеств (не менее половины) золота из водной фазы в органическую независимо от присутствия NaCl в исходном растворе. Сигнал атомного поглощения золота после его перехода в октанол-1 приведен на рис. 3. Сопоставление этих данных с результатами, полученными в работах (Crede et al., 2018; Crede et al., 2019b), указывает на то, что переход БМ в УВ среду и последующий их транспорт наиболее вероятен в присутствии соединений, содержащих N-, O-, S-группы и взаимодействующих с неорганическими комплексами металлов путем внедрения во внутреннюю координационную сферу. В природных условиях такими соединениями являются в первую очередь полифункциональные “геополимеры” – асфальтены, а также мономерные N-, O-, или S-содержащие соединения.

Влияние температурных условий на состояние БМ в органических растворах. Образование частиц. В благоприятных физико-химических условиях, например, при повышении температуры,

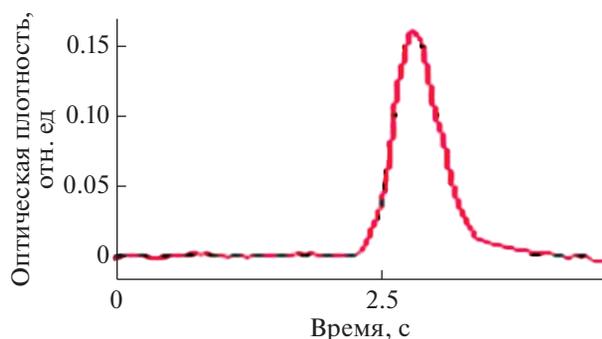


Рис. 3. Сигнал атомного поглощения золота ($\lambda = 242.8$ нм) в октаноле.

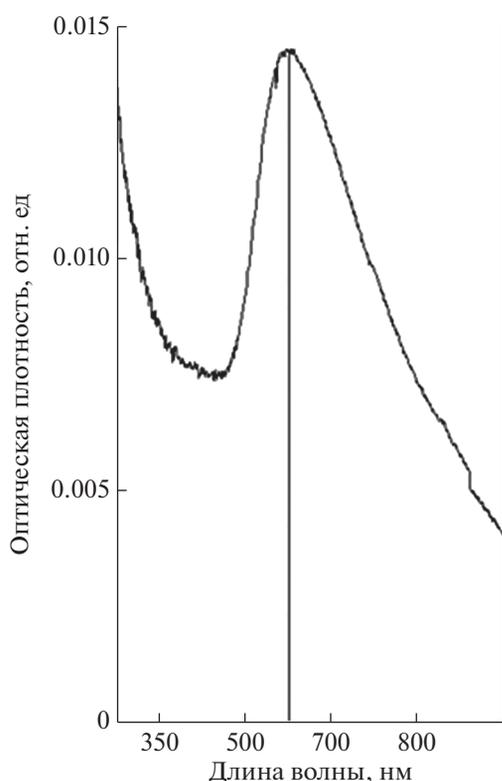


Рис. 4. Спектр поглощения AuНЧ, полученных после экстракции хлоридных форм золота октаноле-1 и выдерживания при температуре 160°C.

органические соединения, включая указанные выше, могут обладать и восстановительными свойствами. Следствием образования восстановленных форм металлов является их агрегация, формирование и стабилизация НЧ (по аналогии с процессами, описанными в предыдущем разделе) и возможность существования НЧ в УВ среде.

При исследовании возможности восстановления соединений БМ с органическими лигандами (сопровождающегося образованием НЧ) в органических средах обнаружено, что в условиях эксперимента (160°C, 20 мин) появляется характерное розовое окрашивание органической фазы,

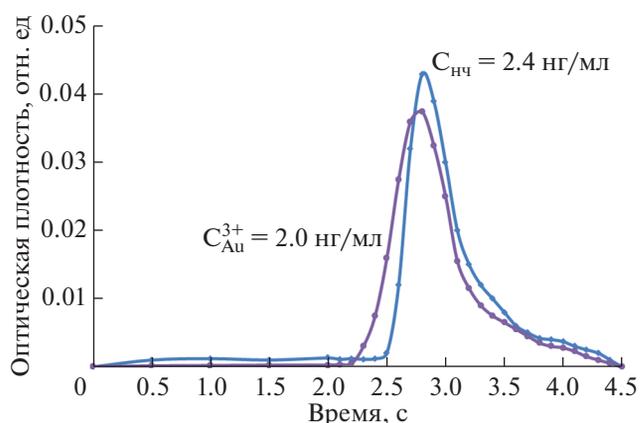


Рис. 5. Изменение времени появления абсорбционных сигналов в зависимости от формы нахождения золота в растворе: растворенные ($C_{Au^{3+}} = 2.0$ нг/мл) и наноразмерные ($C_{НЧ} = 2.4$ нг/мл) формы.

что, в соответствии со спектрами плазмонного резонанса (рис. 4), указывает на появление НЧ. Аналогичный спектр AuНЧ, полученных в других условиях, приведен на рис. 1. Эти эксперименты качественно подтверждают важный вывод об образовании в органических средах БМНЧ и возможности переноса углеводородами как растворенных форм металлов (их комплексных или металлорганических соединений), так и наноразмерных форм. В природных условиях кинетика процесса и соотношение форм будут определяться температурой, а также реакционной способностью органических соединений природного флюида и возможностью стабилизации ими наночастиц.

Раздельное определение растворенных и наноразмерных форм в растворах. Для моделирования геохимического поведения молекулярных и наноразмерных форм БМ полезна оценка изменения вклада индивидуальных форм в зависимости от состава среды и условий переноса металлов. В то же время методы инструментального определения элементов в растворах чаще всего используются для определения общего содержания элементов. При определении форм элементов (speciation) используют два подхода. Первый основан на зависимости характеристик аналитического сигнала элемента от формы его нахождения в растворе, второй – на предварительном разделении сосуществующих форм и независимом определении содержания каждой из них.

Возможности первого подхода хорошо иллюстрирует метод ЭТААС, основанный на регистрации изменения сигнала поглощения атомного пара при испарении аналита с поверхности графита при нагревании в инертной атмосфере. В этом случае происходит смещение времени появления сигнала с увеличением размера частиц. Сигналы, полученные нами для растворенных и наноразмерных форм, показаны на рис. 5.

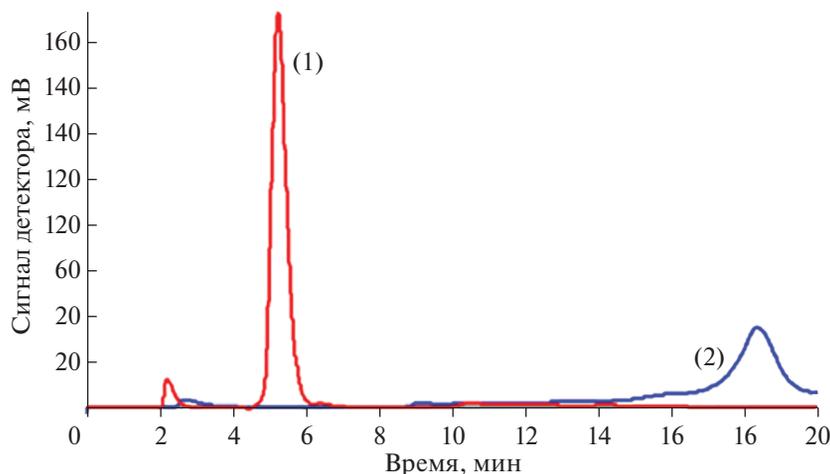


Рис. 6. Хроматограммы НЧ золота (1) и AuCl_4 (2), полученные на нормально-фазовой ВЭЖХ-колонке (с цианофазой) в градиентном режиме.

Несмотря на то, что этому направлению посвящен целый ряд работ, в которых демонстрируется возможность различить в водных растворах растворенные формы и частицы разных размеров (Panyabut et al., 2018; Brandt et al., 2020; Feichtmeier, Leopold, 2014), нужно признать, что в случае смеси форм идентифицировать их по времени появления сигнала и тем более определить количественно достаточно сложно.

Второй подход предусматривает предварительное разделение форм и их последующее количественное определение. Для разделения наноразмерных и молекулярных форм металлов (равно как и для фракционирования полидисперсных образцов НЧ на более узкие фракции) могут быть задействованы многочисленные варианты разделения частиц в потоке: сюда можно отнести хроматографические и электрофоретические методики, а также методы проточного фракционирования, рассмотренные, в частности, в работе (Пряжников, Кубракова, 2021). Возможность хроматографического разделения НЧ (в том числе и БМНЧ) основана главным образом на эксклюзионном эффекте — различии скоростей диффузии объектов различной величины (простых молекул, надмолекулярных образований, НЧ) внутри пор стационарной фазы, имеющих строго определенные размеры.

Хроматографические системы, основанные на эксклюзионном механизме выделения НЧ, описаны в ряде обобщающих публикаций, например, (Malejko et al., 2018). Рассмотрены преимущественно водные системы; хроматографическое поведение НЧ в органических средах исследовано в единичных работах (Jimenez et al., 2003). В связи с этим на примере AuНЧ нами изучены системы, перспективные для разделения НЧ в органических средах.

С целью выбора состава подвижной фазы получены спектры (400–700 нм) для AuНЧ в толуоле

(спектры аналогичны приведенным на рис. 1) в смеси с другими органическими растворителями. Измерения спектров проводили в динамике (в течение 30 мин каждые 5 мин). Из сопоставления интенсивности сигналов сделан вывод о наибольшей устойчивости AuНЧ в гексане и ацетоне; в этих растворителях не отмечено увеличения значения λ_{max} , что говорит об отсутствии агрегации НЧ в ходе эксперимента. Дальнейшие ВЭЖХ-опыты проводили в градиентном режиме с варьированием состава элюента от 60–100% гексана до 0–40% гексана за 10–30 мин (рис. 6).

Наличие золота во фракциях, соответствующим хроматографическим пикам, приписываемым AuCl_4^- и AuНЧ , подтверждено методом ЭТААС. Несмотря на полностью достигнутое ВЭЖХ-разделение молекулярных и наноразмерных форм золота, данные метода ЭТААС носят качественный характер. Это может быть обусловлено сорбцией части золота на внутренних коммуникациях хроматографической системы и требует доработки условий эксперимента.

ВЫВОДЫ

1. На примере золота и палладия подтверждена возможность образования наноразмерных БМ в УФ средах и разработан способ синтеза БМНЧ. Показано, что наиболее устойчивые частицы образуются в присутствии “геополимеров” (асфальтенов), концентрирующих ЭПГ и золото в природных условиях. Полученные НЧ стабильны до температуры по крайней мере 200°C.

2. На основании исследования характера распределения хлоридных форм золота между солевыми водными растворами и несмешивающейся с ними органической фазой установлена возможность перехода этих форм в слабополярную сре-

ду, что подтверждает высокую вероятность последующего транспорта растворенных форм БМ углеводородами.

3. Установлено, что в определенных физико-химических условиях (температура $>150^{\circ}\text{C}$, присутствие веществ-восстановителей) происходит восстановление молекулярных форм БМ в УВ-среде с образованием НЧ, которые могут служить формой переноса этих элементов природными углеводородсодержащими флюидами. При этом очевидно, что массоперенос БМ в виде НЧ более эффективен, чем перенос молекулярных форм, ограничиваемый их низкой растворимостью.

4. Показана принципиальная возможность хроматографического разделения (в нормально-фазовом режиме) комплексных и наноразмерных форм БМ в органической среде, что позволяет (в сочетании со спектрометрическими методами детектирования) оценить вклад индивидуальных форм БМ в характер распределения этих металлов между водной и УВ фазами и выявить изменения этого вклада в зависимости от среды и условий переноса.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности образования наноразмерных форм ЭПГ и золота в природных условиях и обеспечивают проведение экспериментального моделирования переноса этих элементов УВ жидкостями, входящими в состав мантийных флюидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Авраменко В.А., Братская С.Ю., Якушевич А.С., Войт А.В., Иванов В.В., Иванников С.И. (2012) Гуминовые кислоты бурых углей юга дальнего востока России: общая характеристика и особенности взаимодействия с благородными металлами. *Геохимия*. (5), 483-493.
- Avramenko V.A., Bratskaya S.Y., Yakushevich A.S., Voit A.V., Ivanov V.V., Ivannikov S.I. (2012) Humic acids in brown coals from the southern Russian far east: general characteristics and interactions with precious metals. *Geochem. Int.* **50**(5), 437-446.
- Буслаева Е.Ю., Новгородова М.И. (1989) *Элементоорганические соединения в проблеме миграции рудного вещества*. М.: Наука, 152 с.
- Бескровный Н.С. (1967) *Нефтяные битумы и углеводородные газы как спутники гидротермальной деятельности*. Л.: Недра, 209 с.
- Ванифатова Н.Г., Серякова И.В., Золотов Ю.А. (1980) *Экстракция металлов нейтральными серосодержащими соединениями*. М.: Наука, 104 с.
- Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечеева И.Я., Кубракова И.В., Баранова Н.Н. (1988) *Комплексообразование благородных металлов с фульвокислотами природных вод и геохимическая роль этих процессов. Аналитическая химия редких элементов (Отв. ред. Ермаков А.Н.)*. М.: Наука, 112-145.
- Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Горячева Е.М., Соцкая О.Т., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А. (2018) Благородные металлы в образцах черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь) по данным метода сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии. *Геология и геофизика*. **59**(8), 1238-1253.
- Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г. (2019) Методы химического синтеза коллоидного золота. *Успехи химии*. **88**(3), 229-247.
- Зубков В.С., Развозжаева Э.А. (2012) Рудная минерализация в нафтидах и проблемы ее генезиса. *Геохимия*. (4), 339-349.
- Zubkov V.S., Razvozzhaeva E.A. (2012) Ore mineralization in naphthides and problems of its genesis. *Geochem. Int.* **50**(4), 309-318.
- Зубков В.С. (2003) Тяжелые углеводороды в мантийном флюиде Земли. Дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Иркутск: Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 414 с.
- Каминский Ф.В., Кулакова И.И., Оглоблина А.И. (1985) О полициклических ароматических углеводородах в карбонадо и алмазе. *ДАН СССР*. **283**(4), 985-988.
- Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н., Бычинский В.А. (1998) Римейк термодинамической модели системы С-Н Э.Б. Чекалюка. *ДАН*. **358**(2), 222-225.
- Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Кошечеева И.Я., Садагов А.Ю., Набиуллина С.Н. (2017) Миграционное поведение платиновых металлов в природно-техногенных системах. *Геохимия*. (1), 68-85.
- Kubrakova I.V., Tyutyunnik O.A., Koshcheeva I.Y., Nabiullina S.N., Sadagov A.Y. (2017) Migration behavior of platinum group elements in natural and technogeneuous systems. *Geochem. Int.* **55**(1), 108-124.
- Моисеенко В.Г. (2007) От атомов золота через кластеры, нано- и микроскопические частицы до самородков благородного металла. Благовещенск: Ин-т геологии и природопользования РАН, 187 с.
- Немеров В.К., Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. (2009) Нанодисперсное состояние металлов и их миграция в углеродистых природных средах. *ДАН*. **425**(2), 233-236.
- Панюкова Д.И., Магомедов Р.Н., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А. (2021) Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов на свойства тяжелого нефтяного сырья на примере тяжелой нефти Ашальчинского месторождения и двух образцов гудронов. *Нефтехимия*. **61**(3), 1-9.
- Прокофьев В.Ю., Banks D.A., Лобанов К.В., Селектор С.Л., Миличко В.А., Luders V., Акинфиев Н.Н., Боровиков А.А., Чичеров М.В. (2019) Богатые золотом среднекорковые флюиды с наночастицами золота из золотоносного интервала Кольской сверхглубокой скважины. Материалы Всероссийской конференции "Физико-химические факторы петро- и рудогенеза: Новые рубежи (ИГЕМ РАН, Москва, 7-9 октября 2019 г.)", посвященной 120-летию со дня рождения выдающегося российского ученого академика Д.С. Коржинского. М.: ИГЕМ РАН, С. 163.
- Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф. (2020) Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов мезозойских золоторудных месторождений. *Геохимия*. **65**(2), 123-144.
- Prokofiev V.Y., Naumov V.B., Mironova O.F. (2020) Physicochemical parameters and geochemical features of fluids at Mesozoic gold deposits. *Geochem. Int.* **58**(2), 128-150.
- Пряжников Д.В., Кубракова И.В. (2021) Магнитные наноразмерные материалы с модифицированной поверхностью: получение и исследование структуры, состава и свойств. *Журнал аналитической химии*. **76**(6), 496-521.

- Середин В.В. (2007) Распределение и условия формирования благороднометалльного оруденения в угленосных впадинах. *Геология рудных месторождений*. **49**(1), 36.
- Симакин А.Г., Салова Т.П., Габитов Р.И., Когарко Л.Н., Тютюнник О.А. (2019) Растворимость золота в восстановленном углеродсодержащем флюиде. *Геохимия*. **64**(4), 387-394.
- Simakin A.G., Salova T.P., Gabitov R.I., Kogarko L.N., Tyutyunnik O.A. (2019) Gold solubility in reduced carbon-bearing fluid. *Geochem. Int.* **57**(4), 400-406.
- Слободской Р.М. (1981) *Элементоорганические соединения в магматогенных и рудообразующих процессах*. Новосибирск: Наука, 134 с.
- Торгов В.Г., Корда Т.М., Демидова М.Г., Гуськова Е.А., Бухбиндер Г.Л. (2009) Экстракционно-реэкстракционное концентрирование в системе на основе *n*-алкиланилина и сульфидов нефти для определения платиновых металлов и золота методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. *Журнал аналитической химии*. **64**(9), 901-909.
- Brandt A., Kees K., Leopold K. (2020) Characterization of various metal nanoparticles by graphite furnace atomic absorption spectrometry: possibilities and limitations with regard to size and shape. *J. Anal. At. Spectrom.* **35**(11), 2536-2544.
- Bratskaya S.Yu., Solk V.A., Ivanov V.V., Ustinov A.Yu., Barinov N.N., Avramenko V.A. (2009) A new approach to precious metals recovery from brown coals: Correlation of recovery efficacy with the mechanism of metal-humic interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **73**, 3301-3310.
- Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D.J. and Whyman R. (1994) Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801.
- Crede L.-S., Rempel K.U., Hu S.-Y., Evans K.A. (2018) An experimental method for gold partitioning between two immiscible fluids: Brine and *n*-dodecane. *Chemical Geology*. **501**, 35-50.
- Crede L.-S., Liu W., Evans K.A., Rempel K.U., Testemale D., Brugger J. (2019a) Crude oils as ore fluids: An experimental in-situ XAS study of gold partitioning between brine and organic fluid from 25 to 250 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **244**, 352-365.
- Crede L.-S., Evans K.A., Rempel K.U., Grice K., Sugiyama I. (2019b) Gold partitioning between 1-dodecanethiol and brine at elevated temperatures: Implications of Au transport in hydrocarbons for oil-brine ore systems. *Chemical Geology*. **504**, 28-37.
- Feichtmeier N.S., Leopold K. (2014) Detection of silver nanoparticles in parsley by solid sampling high-resolution-continuum source atomic absorption spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **406**, 3887-3894.
- Jiang G., Wang L. and Chen W. (2007) Studies on the preparation and characterization of gold nanoparticles protected by dendrons. *Mater. Lett.* **61**, 278.
- Jimenez V.L., Leopold M.C., Mazzitelli C., Jorgenson J.W., and Murray R.W. (2003) HPLC of Monolayer-Protected Gold Nanoclusters. *Anal. Chem.* **75**, 199-206.
- Kubrakova I.V., Kiseleva M.S. (2016) Microwave synthesis of nanosized model substances and sorption materials. Application to geochemical research. *Geochem. Int.* **54**(13), 1261-1269.
- Kubrakova I.V., Nabiullina S.N., Tyutyunnik O.A. (2020) Noble metal nanoparticles functionalized by natural asphaltene as model phases for geochemical research. *Mendelev Commun.* **30**, 815-816.
- Liu W., Chen M., Yang Yi., Mei Yu., Etschmann B., Brugger J., Johannessen B. (2019) Colloidal gold in sulphur and citrate-bearing hydrothermal fluids: An experimental study. *Ore Geology Reviews*. **114**, 103142.
- Malejko J., Świerżewska N., Bajguz A., Godlewska-Żyłkiewicz B. (2018) Method development for speciation analysis of nanoparticle and ionic forms of gold in biological samples by high performance liquid chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*. **142**, 1-7.
- Migdisov A.A., Guo X., Xu H., Williams-Jones A.E., Sun C.J., Vasyukova O., Sugiyama I., Fuchs S., Pearce K., Roback R. (2017) Hydrocarbons as ore fluids. *Geochem. Persp. Lett.* **5**, 47-52.
- Mikhlin Yu., Likhatski M., Karacharov A., Zaikovski V., Krylov A. (2009) Formation of gold and gold sulfide nanoparticles and mesoscale intermediate structures in the reactions of aqueous H₂AuCl₄ with sulfide and citrate ions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**(26), 5445-5454.
- Panyabut T., Sirirat N., Siripinyanond A. (2018) Use of electrothermal atomic absorption spectrometry for size profiling of gold and silver nanoparticles. *Anal. Chim. Acta* **1000**, 75-84.
- Saldan I., Semenyuk Y., Marchuk I., Reshetnyak O. (2015) Chemical synthesis and application of palladium nanoparticles. *J. Mater. Sci.* **50**(36), 2337-2354.
- Saunders J.A., Burke M. (2017) Formation and Aggregation of Gold (Electrum) Nanoparticles in Epithermal Ores (Review). *Minerals* **7**(163), 11.
- Simakin A., Salova T., Borisova A.Y., Pokrovski G.S., Shaposhnikova O., Tyutyunnik O., Bondarenko G., Nekrasov A., Isaenko S.I. (2021) Experimental study of Pt solubility in the CO-CO₂ fluid at low *f*_{O₂} and subsolidus conditions of the ultramafic-mafic intrusions. *Minerals*. **11**(2), 225.
- Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Akinfiev N.N., Polotnyanko N.A., Shikina N.D., Koroleva L.A., Shvarov Yu.V., Bastrakov E.N. (2013) The speciation and transport of palladium in hydrothermal fluids: Experimental modeling and thermodynamic constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **117**, 348-373.
- Tagirov B.R., Trigub A.L., Filimonova O.N., Kvashnina K.O., Nickolsky M.S., Lafuerza S., Chareev D.A. (2019a) Gold transport in hydrothermal chloride-bearing fluids: insights from in-situ X-ray absorption spectroscopy and ab initio molecular dynamics. *ACS Earth and Space Chemistry*. **3**(2), 240-261.
- Tagirov B.R., Filimonova O.N., Trigub A.L., Akinfiev N.N., Nickolsky M.S., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Zotov A.V. (2019b) Platinum transport in hydrothermal chloride-bearing fluids and melts: insights from in-situ X-ray absorption spectroscopy and thermodynamic modelling. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **254**, 86-101.
- Williams-Jones A.E., Bowell R.J., Migdisov A.A. (2009) Gold in solution. *Elements*. **5**(5), 28-287.