

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского  
Биология. Химия. Том 9 (75). 2023. № 2. С. 251–258.

**УДК 544.723. 622.772**

**DOI 10.29039/2413-1725-2023-9-2-251-258**

## **УСТОЙЧИВОСТЬ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ПРИ СОРБЦИИ ЗОЛОТА ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH**

*Белова Т. П., Хижко З. И.*

*Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения  
Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский, Россия  
E-mail: tpbel@yandex.ru*

Проведены экспериментальные исследования устойчивости природных цеолитов Ягоднинского месторождения Камчатского края (образец № 1) и Середочного месторождения Хабаровского края (образец № 2) в агрессивных средах. Показано, что под действием 1 М соляной кислоты в раствор переходят не только обменные катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , но происходит и dealюминирование, значит, претерпевает изменение алюмосиликатный каркас. Под действием 1 М раствора гидроксида натрия dealюминирование выражено слабее – на порядок в случае образца № 1 и в 4 раза ниже у образца № 2. Наибольшее значение сорбционной емкости по золоту получено при  $\text{pH}=4,0$ . Применение изученных цеолитов для сорбции золота рекомендовано из нейтральных и слабокислых сред.

**Ключевые слова:** природные цеолиты, золото, сорбционная емкость, обменные катионы, dealюминирование.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Огромная роль золота как ювелирного и инвестиционного металла известна с давних времен. Но в современном мире использование золота дополняется применением в химической промышленности, медицине, электронике, космической отрасли и так далее. Вместе с тем доля запасов богатых месторождений все время сокращается, и этот факт вынуждает золотодобывающие предприятия переходить на переработку труднообогатяемого сырья. По некоторым оценкам [1], доля технологически упорных руд составляет примерно 30–40 % от общих мировых запасов золота в недрах земли. Наиболее сложной задачей извлечения золота является переработка упорных золотосодержащих руд. Ультратонкие частицы золота в этом случае находятся в кристаллической решетке и не освобождаются даже при очень мелкой крупности помола [2]. Упорное золото в рудах сульфидных месторождений инкапсулировано в сульфидах меди, а также в пирите и арсенопирите, либо находится в них в виде твердых растворов. В этом случае

используется окисление сульфидных минералов путем обжига, биоокисления или окисления под давлением [3]. Также помимо природных ресурсов золота, в современном мире стоит говорить о техногенных золотосодержащих отходах. Золото и другие драгметаллы содержатся в твердых бытовых отходах, отработанном электронном оборудовании, транспортных средствах с истекшим сроком службы и др. [4].

Наиболее эффективной технологией переработки упорных золотосодержащих руд является цианирование [5]. К основным недостаткам цианирования следует отнести накопление твердых отходов [6] с высоким содержанием цианидов, тиоцианатов, ионов тяжелых металлов и цианидных комплексов золота при недостаточно полном извлечении последних из цианистых пульп. Под воздействием атмосферной влаги и окисления кислородом воздуха происходит миграция загрязняющих веществ, а вместе с ними и ценных компонентов гидрологическую сеть [7].

Процессы сорбции применяют для доочистки сточных вод ввиду простой технологии и низкой стоимости. Важными параметрами в выборе сорбентов являются пористость, удельная площадь поверхности, количество доступных сорбирующих центров, устойчивость в агрессивных средах. Сорбенты подразделяются на природные и синтетические. Природные делятся на органические (угли, торфы) и неорганические (различные минералы). Среди природных сорбентов необходимо выделить цеолиты, которые обладают высокой удельной поверхностью и высокой катионообменной способностью по сравнению с другими природными минеральными микропористыми материалами. Из минусов природных сорбентов можно выделить невысокую механическую прочность, а также неправильную форму зерен и их полидисперсность. Безусловным плюсом же является низкая стоимость по сравнению с синтетическими сорбентами.

Сорбция благородных металлов и их извлечение из растворов сложного состава с преобладанием щелочных, щелочноземельных, цветных металлов и железа изучена недостаточно. В научной литературе имеются сведения о модификации природных сорбентов с целью улучшения их сорбционных свойств. Например, при модификации бентонита тиомочевинной и моноэтанолмином значительно возрастает адсорбция серебра [8]. Ионообменные смолы, используемые при тиоцианатном выщелачивании, прекрасно справляются с сорбцией золота. В числе их преимуществ: быстрая адсорбция, высокая способность поглощать золото, одновременное элюирование и регенерация смолы при комнатной температуре [9]. Сорбент на основе хитозана с добавлением азелаиновой кислоты сорбирует и золото, и серебро, производится из отходов морских биомасс (панцири крабов, креветок) [10]. Угольный сорбент, модифицированный серо- и фосфорсодержащими соединениями, повышает процент извлечения золота при флотационно-сорбционном обогащении [11].

**Целью настоящей работы** является исследование влияния агрессивных сред на силикатный каркас природных минеральных сорбентов и определение оптимального значения рН при сорбции золота из модельных растворов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования взаимодействия твердой фазы с водой, растворами кислот и щелочей проводили в статическом режиме. Для этого навески цеолитов приводили в контакт с дистиллированной водой, с 1 М раствором соляной кислоты и 1 М раствором гидроксида натрия или модельными золотосодержащими растворами при периодическом перемешивании. Исследование сорбции золота из модельных растворов проводили при трех различных значениях pH – 2,0; 4,0, 10,0. Через 24 часа отделяли твердую фазу от раствора фильтрованием. В фильтрах определяли содержание химических элементов с использованием эмиссионного спектрометра параллельного действия с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000 («Shimadzu», Япония). Для построения градуировочных графиков использовали мультистандарт (Multi Element Standard IV, Германия) и государственный стандартный образец (ГСО 8429-2003, Россия) с концентрацией золота 1,0 мг/мл, фон соляная кислота.

В работе использовали цеолитовые туфы двух месторождений Дальнего Востока. Минеральный состав цеолитового туфа Ягоднинского месторождения Камчатского края (образец № 1) представлен клиноптилолитом (около 70 %) и морденитом (около 10 %), кремнеземистый модуль  $Si/Al=5,25$ ;  $Ca/(Na+K)=0,89/4,97$ . Цеолитовый туф Середочного месторождения Хабаровского края (образец № 2) на 65–70 % состоит из клиноптилолита и изоструктурного ему гейландита и имеет соотношение  $Si/Al=3,15$ ;  $Ca/(Na+K)=2,86/4,10$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из главных характеристик, определяющих область применения минеральных сорбентов, является их устойчивость в агрессивных средах. В таблице 1 приведены данные, отражающие количество вещества (мг-экв.) химических элементов, извлекаемых из единицы массы твердой фазы сорбента в раствор, в зависимости от состава раствора. Как видно из таблицы, в раствор переходят не только обменные катионы  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , но происходит и деалюминирование. Таким образом, претерпевает изменение алюмосиликатный каркас. Так, под действием 1М раствора соляной кислоты, за 24 часа из 1 г твердой фазы образца № 1 извлекается 0,507–0,578 мг-экв. алюминия. В результате контакта с 1М раствором гидроксида натрия из образца № 1 извлекается 0,0478–0,0667 мг-экв. алюминия, увеличение коррелирует с размерами частиц, в соответствии с законами химической кинетики: меньшие значения соответствуют более крупной фракции. При контакте образца № 2 с соляной кислотой извлекается 0,480–0,609 мг-экв. алюминия, при контакте образца № 2 с гидроксидом натрия – 0,129–0,133 мг-экв. алюминия. Причем в случае образца № 2 отсутствует зависимость извлечения от размеров частиц твердой фазы. Авторы это связывают с неравномерностью распределения гейландита, клиноптилолита и глинистых минералов по фракциям при рассеивании ввиду различающихся физико-механических свойств. При контакте с водой в раствор переходят незначительные количества алюминия, и в первом, и во втором случаях.

Таблица 1

Извлечение количества вещества (мг-экв.) химических элементов из 1 кг твердой фазы цеолитов под действием воды и агрессивных сред

Элемент	Фракция	Цеолит Ягоднинского месторождения			Цеолит Середочного месторождения		
		H <sub>2</sub> O	HCl	NaOH	H <sub>2</sub> O	HCl	NaOH
Al	-0,5 – +0,25	0,30	578	66,7	0,25	609	131
	-1,0 – +0,5	0,25	546	58,9	<0,01	480	129
	-2,0 – +1,0	0,10	507	47,8	<0,01	536	133
Ba	-0,5 – +0,25	<0,01	1,55	0,05	<0,01	2,20	<0,01
	-1,0 – +0,5	<0,01	1,40	0,05	<0,01	1,75	<0,01
	-2,0 – +1,0	<0,01	1,30	0,05	<0,01	2,00	<0,01
Ca	-0,5 – +0,25	1,15	194	26,2	1,64	216	29,9
	-1,0 – +0,5	1,55	184	29,5	1,75	179	26,7
	-2,0 – +1,0	1,25	180	27,2	1,20	190	29,5
Fe	-0,5 – +0,25	0,05	1,25	0,05	0,05	7,85	0,05
	-1,0 – +0,5	0,1	1,00	<0,01	<0,01	6,94	0,15
	-2,0 – +1,0	0,05	0,90	0,05	<0,01	5,30	0,05
K	-0,5 – +0,25	0,40	170	234	0,85	107	133
	-1,0 – +0,5	0,45	161	232	0,90	83,9	137
	-2,0 – +1,0	0,45	149	196	0,75	97,1	151
Mg	-0,5 – +0,25	0,55	40,5	0,10	0,80	92,3	0,25
	-1,0 – +0,5	0,70	38,2	0,15	0,90	75,4	0,45
	-2,0 – +1,0	0,60	36,7	0,10	0,60	75,1	0,10
Mn	-0,5 – +0,25	<0,01	0,95	<0,01	<0,01	1,60	<0,01
	-1,0 – +0,5	<0,01	0,80	<0,01	<0,01	1,20	<0,01
	-2,0 – +1,0	<0,01	0,60	<0,01	<0,01	1,40	<0,01
Na	-0,5 – +0,25	2,45	480	–	1,90	15,9	–
	-1,0 – +0,5	2,35	473	–	1,85	11,9	–
	-2,0 – +1,0	2,05	449	–	2,20	14,8	–
Sr	-0,5 – +0,25	<0,01	0,35	0,05	<0,01	3,35	0,25
	-1,0 – +0,5	<0,01	0,35	0,05	<0,01	2,65	0,25
	-2,0 – +1,0	<0,01	0,30	0,05	<0,01	3,05	0,25
Zn	-0,5 – +0,25	<0,01	0,20	0,20	<0,01	0,25	0,35
	-1,0 – +0,5	<0,01	0,15	0,20	<0,01	0,25	0,15
	-2,0 – +1,0	<0,01	0,15	0,20	<0,01	0,20	0,20

Извлечение обменных катионов различается в зависимости от реагента и типа образца. В кислой среде количество извлекаемых обменных катионов из

образца № 1 располагается в ряд:  $Mg^{2+} < K^+ < Ca^{2+} < Na^+$ , тогда как в щелочной среде извлечение калия опережает извлечение кальция  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < K^+$ . Усредненная сумма обменных катионов составляет, мг-экв./г: 0,850 и 0,247, в кислой и щелочной среде соответственно. В кислой среде извлечение обменных катионов из образца № 2 располагается в ряд  $Na^+ < Mg^{2+} < K^+ < Ca^{2+}$ , в щелочной –  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < K^+$ . Усредненная сумма обменных катионов составляет, мг-экв./г: 0,385 и 0,169 в кислой и щелочной среде соответственно.

Во время контакта цеолитов с модельными растворами происходит поглощение ионов золота твердой фазой и вытеснение из твердой фазы обменных катионов и алюминия из силикатного каркаса (табл. 2).

На графике (рис. 1) представлена зависимость сорбционной емкости образцов цеолитов № 1 и № 2 в зависимости от рН. Анализ данных показывает, что наибольшая сорбционная емкость цеолитов по золоту достигнута при рН=4,0, ее значения составляют мг/г: 0,126 и 0,143 для образцов № 1 и № 2 соответственно.

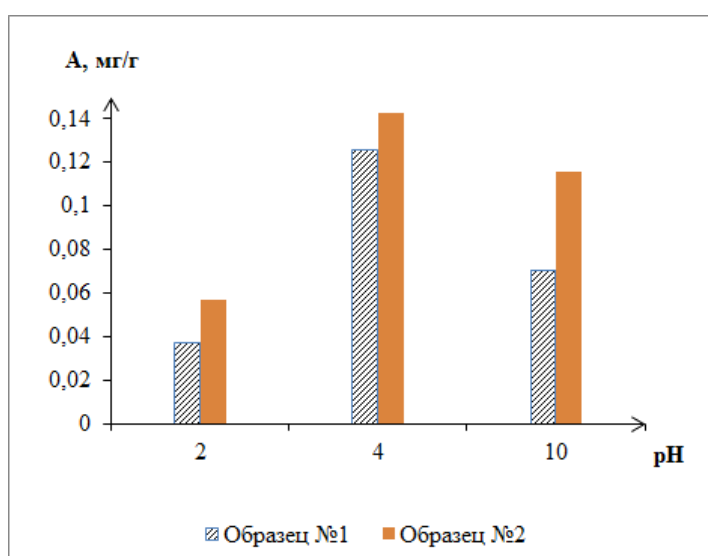


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости цеолитов Ягоднинского месторождения (образец № 1) и Середочного месторождения (образец № 2) от рН.

При понижении рН до 2,0 значения сорбционной емкости уменьшаются в три раза для образцов № 1 и № 2. При повышении рН до 10,0 наблюдается снижение сорбционной емкости почти в 2 раза для образца № 1 и на 20 % для образца № 2. На основании полученных данных рекомендуется использовать изученные образцы цеолитов в нейтральных и слабокислых средах.

Наибольшее количество ионов металлов извлекается при рН=2,0 за счет обменных процессов между ионами гидроксония  $H_3O^+$  и катионами  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ . Участие в обмене ионов натрия оценить не представляется возможным, так как раствор гидроксида натрия использовали для установления рН модельных

растворов. Тем не менее, при pH=10,0 наблюдается увеличение извлечения из твердой фазы ионов кальция при уменьшении сорбционной емкости по золоту. Авторы связывают этот факт с обменом кальция на ионы натрия. В то же время не происходит увеличение извлечения ионов калия и магния.

Таблица 2

**Извлечение катионов из цеолитов при сорбции золота из модельных растворов при различных значениях pH**

Условия проведения эксперимента	pH	Извлечение, мг-экв./кг				
		Al	Ca	Fe	K	Mg
Образец № 1	2	177	139	0,11	21,9	27,7
	4	0,86	44,4	0,04	18,9	16,3
	10	<0,01	60,8	<0,01	21,9	15,4
Образец № 2	2	180	175	0,20	38,2	77,7
	4	2,07	47,5	0,12	37,7	29,4
	10	2,80	54,7	0,08	34,7	26,3

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Цеолитовые туфы Ягоднинского месторождения Камчатского края и Середочного месторождения Хабаровского края устойчивы в агрессивных средах и могут быть использованы для извлечения золота из сточных вод золотоизвлекательных фабрик.
2. Наибольшую сорбционную емкость изученные цеолитовые туфы проявляют в нейтральных и слабокислых средах.

**Список литературы**

1. Мухамадиев В. Ф. Химическая перфорация упорных золотосодержащих руд / В. Ф. Мухамадиев, Л. Р. Усманова, К. Ю. Прочухан [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2012. – Т.17, №2. – С. 898–901.
2. Лаврик А. В. Результаты извлечения золота с субмикронными инкапсулированными формами нахождения из упорной руды месторождения Делькен / А. В. Лаврик, Т. Г. Конарева, А. В. Рассказова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2021. – № 12-1. – С. 121–128. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2021\_121\_0\_121.
3. Зайцев П. В. Разработка автоклавной технологии переработки медно-золотого сырья / П. В. Зайцев, М. А. Плешков, Я. М. Шнеерсон [и др.] // Золото и технологии. – 2016. – № 1 (31). – С. 62–68.
4. Ahmadreza Golnaraghi Ghomi. Biosorption for sustainable recovery of precious metals from wastewater / Ahmadreza Golnaraghi Ghomi, Neda Asasian-Kolur, Seyedmehdi Sharifian, [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – Vol. 8, Issue 4. – P. 103996. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103996>.

5. Рубцов Ю. И. Интенсификация извлечения дисперсного и тонко-вкрапленного серебра при цианидном кучном выщелачивании золота / Ю. И. Рубцов, А. И. Трубачев, Е. Т. Воронов [и др.] // Вестник ЗабГУ. – 2020. – Т. 26, № 8. – С. 40–48. DOI: 10.21209/2227-9245-2020-26-8-40-48.
6. Сидорина Е. А. Извлечение золота цианированием / Е. А. Сидорина // Актуальные научные исследования в современном мире. – 2017. – № 12-1 (32). – С. 52–54.
7. Белова Т. П. Лабораторное моделирование состава дренажных вод при хранении отходов цианидного выщелачивания золота / Белова Т. П. // Успехи современного естествознания. – 2023. – №4. – С. 96–101. DOI: 10.17513/use.38030
8. Крымова В. В. Сорбционное извлечение ионов серебра (I) из растворов модифицированными бентонитами / В. В. Крымова // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. – 2014. – Т. 27 (66), №4. – С. 109–116.
9. Atefeh Azizitorghabeh. Selective gold recovery from pregnant thiocyanate leach solution using ion exchange resins / Atefeh Azizitorghabeh, Harshit Mahandra, Juliana Ramsay [et al.] // Hydrometallurgy. – 2023. – Vol. 218. – P. 106055. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106055>.
10. Julia Radwan-Pragłowska. Ecofriendly chitosan-based super sorbent obtained under microwave radiation for valuable metals recovery from wastewater / Julia Radwan-Pragłowska, Lukasz Janus, Aleksandra Sierakowska [et al.] // Polymer Testing. – 2022. – Vol. 112. – P. 107629. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107629>.
11. Chanturia V. A. Investigation of modified coal sorbents for additional recovery of fine gold in the process of flotation enrichment / Chanturia V. A., Ivanova T. A., Zimbovsky I. G. [et al.] // Ore and Metals. – 2017. – № 9. – P. 28–34. <http://dx.doi.org/10.17580/tsm.2017.09.04>.

## STABILITY OF NATURAL ZEOLITES IN SORPTION OF GOLD FROM MODEL SOLUTIONS AT DIFFERENT PH VALUES

*Belova T. P., Khizhko Z. I.*

*Research Geotechnological Center of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,  
Petropavlovsk-Kamchatsky, Russian Federation  
E-mail: tpbel@yandex.ru*

Experimental studies of stability of natural zeolites from the Yagodninskoe deposit in Kamchatka (sample № 1) and the Seredochnoe deposit in Khabarovsk Krai (sample № 2) in aggressive media are carried out. It is shown that under the influence of 1M hydrochloric acid not only exchangeable cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  transfer into solution, but dealumination takes place as well. Under the action of 1M sodium hydroxide solution the process of dealumination is less pronounced: by an order of magnitude in the case of sample № 1 and 4 times weaker in the case of sample № 2.

The extraction of exchangeable cations differs depending on the reagent and the type of the sample. In an acidic environment the amount of extracted exchangeable cations from sample №1 is arranged as follows:  $\text{Mg}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+$ , where as in an alkaline environment the extraction of potassium is a head of the calcium extraction:  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+$ . The average sum of exchangeable cations is, meq/g: 0.850 in acidic and 0.247 in alkaline media, respectively.

In the acidic medium the extraction of exchangeable cations from the sample № 2 is arranged in the series  $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+}$ , while in the alkaline medium it is

$Mg^{2+} < Ca^{2+} < K^{+}$ . The average sum of exchangeable cations is, meq/g: 0.385 and 0.169 in acidic and alkaline environments, respectively.

The highest value of sorption capacity for gold has been obtained at pH=4.0. It is recommended to use the studied zeolites for sorption of gold from neutral and weakly acidic media.

**Keywords:** natural zeolites, gold, sorption capacity, exchangeable cations, dealumination.

### References

1. Mukhamadiev V. F., Usmanova L. R., Prochukhan Yu. A., Prochukhan K. Yu., Chemical perforation of resistant gold-bearing ores, *Bulletin-bsu*, **17** (2), 898 (2012). (in Russ.).
2. Lavrik A. V., Konareva T. G., Rasskazova A. V., Recovery of submicron encapsulated gold from rebellious ore of Delken deposit, *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.*, 12-1, 121 (2021). (in Russ.). DOI: 10.25018/0236\_1493\_2021\_121\_0\_121.
3. Zaitsev P. V., Pleshkov M. A., Schneerson Y. M., Haakana T., Tiihonen J., Juopperi P., Development of autoclave technology for processing copper-gold raw materials, *Gold and technology*, 1, 62 (2016). (in Russ.)
4. Ahmadreza Golnaraghi Ghomi, Neda Asasian-Kolur, Seyedmehdi Sharifian, Alireza Golnaraghi, Biosorption for sustainable recovery of precious metals from wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8** (4), 103996 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103996>.
5. Rubtsov Yu., Trubachev A., Voronov E., Lavrov A., Intensification of dispersed and fine-grained silver extraction in cyanide heap leaching of gold, *Bulletin of ZabGU*, **26** (8), 40 (2020). (in Russ.). DOI: 10.21209/2227-9245-2020-26-8-40-48.
6. Sidorina E. A., Extraction of gold by cyaning, *Scientific researches in the modern world*, 12-1, 52 (2017). (in Russ.).
7. Belova T. P., Laboratory modelling of drainage water composition when storing gold cyanidation wastes, *The successes of modern natural science*, 4, 96 (2023). (in Russ.). DOI: 10.17513/use.38030
8. Krymova V. V., Sorption of silver(I) ions from aqueous solutions by modified bentonites, *Scientific Notes of V.I. Vernadsky Crimean Federal University*, **27** (4), 109 (2014). (in Russ.).
9. Atefeh Azizitorghabe, Harshit Mahandra, Juliana Ramsay, Ahmad Ghahreman, Selective gold recovery from pregnant thiocyanate leach solution using ion exchange resins, *Hydrometallurgy*, 218, 106055 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106055>.
10. Julia Radwan-Pragłowska, Lukasz Janus, Aleksandra Sierakowska, Marek Piatkowski, Tomasz Galek, Ernest Szajna, Mirosław Tupaj, Piotr Radomski, Dariusz Bogdat, Ecofriendly chitosan-based super sorbent obtained under microwave radiation for valuable metals recovery from wastewater, *Polymer Testing*, 112, 107629 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107629>.
11. Chanturia V. A., Ivanova T. A., Zimbovsky I. G., Kopolulina E. V., Investigation of modified coal sorbents for additional recovery of fine gold in the process of flotation enrichment, *Ore and Metals*. 9, 28 (2017). <http://dx.doi.org/10.17580/tsm.2017.09.04>.