



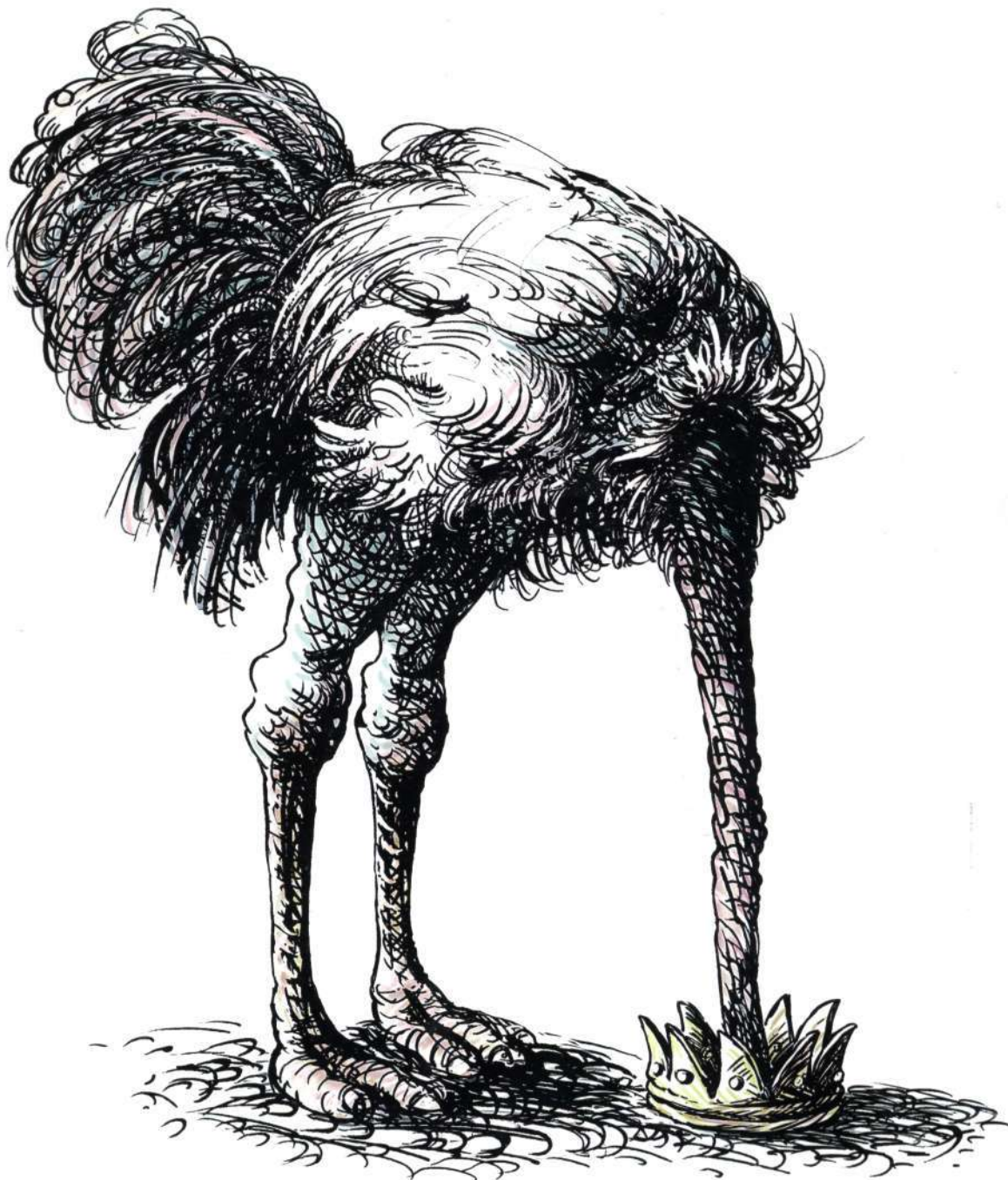
XXI век

₴

5

2012

ЖИЗНЬ И ВРЕМЯ



Германий из золы

Доктор
геолого-минералогических наук
Л. Я. Кизильштейн



ТЕХНОЛОГИИ

Германий по геохимической классификации — рассеянный химический элемент. Рассеянные элементы, как правило, не образуют самостоятельных минералов, а входят в виде примесей в состав других. Этот металл, без сомнения, причисляют сегодня и к потенциально дефицитным (см. «Химию и жизнь», 2012, № 3), поскольку его используют во многих новейших технологиях и устройствах.

Германий все же образует самостоятельные минералы — абсолютный чемпион среди них германит $Cu_3(Ge, Fe, Ga)(S, As)_4$, в котором содержание германия доходит до 6,2—10,2%. Но он и ему подобные минералы встречаются настолько редко, что германий добывают из побочных продуктов переработки полиметаллических руд (0,001—0,1% германия), а также из золы каменных и бурых углей.

Уголь в основном состоит из углерода, кислорода и водорода, это около 90% его массы. Кроме них, в угле есть кальций, кремний, магний, железо, сера и некоторые другие элементы (5—10%). Имеются и так называемые элементы-примеси (всего их порядка 60), концентрация которых составляет десятые, сотые и даже тысячные доли процента. Некоторые из них очень ценны, например германий, уран, галлий, ванадий.

Тот факт, что химических элементов (в том числе металлов) в ископаемых углях существенно больше, чем в живых растениях, из которых образовался уголь, стал очевидным, как только появились достаточно чувствительные аналитические методы исследований. Впервые на это обратил внимание знаменитый немецкий ученый Виктор Мориц Гольдшмидт (1888—1947), которого считают родоначальником угольной геохимии. Обнаружили в углях и германий. Позже, когда этот элемент приобрел стратегическое значение, была разработана технология его извлечения, а также организованы обширные геологические работы для поиска месторождений германийносных углей. Одновременно в научных институтах и производственных лабораториях искали ответ на вопрос: почему угли вообще содержат германий, откуда он в них взялся?

Среднее содержание германия в осадочных породах земной коры — 1,4 г/т, а среднее содержание его в углях — 2,3 г/т, что вполне сопоставимо. Но в углях некоторых месторождений германия столько, что это представляет интерес для промышленного извлечения. Такой пограничной концентрацией считают более 50 г германия на тонну золы сжигания, или примерно 10 г на тонну угля. Впрочем, бывает и больше: достоверно установленный рекорд — более 5 кг на одну тонну угля. Между тем среднее содержание германия в растениях и почвах значительно ниже, чем в осадочных породах. Почему?

Известно, что торф — геологический предшественник углей. Он, в свою очередь, образуется из остатков растений, скопившихся в болотах. В результате тектонических движений земной коры торфяные залежи или разрушались (при подъеме местности), или оказывались погребенными под толщей минеральных осадков (при опускании). В последнем случае, который, собственно, нам и интересен, торф переходит в ископаемое состояние, и с этого момента начинается его

геологическая история. При погружении на торфяные залежи давят покрывающие их массы горных пород, кроме того, растет температура недр. В результате органическое вещество торфа изменяется, геологи называют это метаморфизмом (греч. *metamorpho mai* — преобразование).

Все стадии таких изменений углей хорошо известны: сначала образуются бурые, потом каменные угли, затем антрациты. Бурые угли еще мало отличаются от торфа как по физическим, так и по химическим свойствам. В процессе дальнейшего преобразования в каменных углях и антрацитах изменяется химическая структура (см. «Химию и жизнь», 2006, № 2) и свойства органического вещества углей — и именно это имеет важные последствия для концентрирования элементов.

Реконструировать химические взаимодействия природных органических веществ с неорганическими, растворенными в природных водах, довольно трудно. Ведь у природных органических веществ сложный и разнообразный состав, кроме того, они меняются с изменением окружающих физико-химических условий, а также под влиянием метаморфизма. Да и состав взаимодействующих с ними неорганических ионов сильно варьирует. Тем не менее эти процессы изучены и смоделированы довольно хорошо, и как раз на примере германия, важного стратегического элемента.

Германия в углях может оказаться много по простой причине: этот элемент способен образовывать комплексные соединения с гумусовыми кислотами, содержащимися в торфе и буром угле. Надо отметить, что гумусовые кислоты вообще имеют свойство образовывать прочные комплексные соединения, особенно с металлами.

Известно, что в молекулярную структуру гумусовых кислот входят бензольные ядра с карбоксильными и гидроксильными группами — именно с ними связывается германий. Лабораторные эксперименты, моделирующие природные геохимические условия, привели к заключению, что связывать металл способны преимущественно функциональные группы, которые находятся в орто-положении, то есть ориентированные перпендикулярно к плоскости бензольного кольца. Группы, расположенные в других положениях, существенно менее активны, из-за чего концентрация германия соответствует не суммарному количеству функциональных групп, а только 7% от их количества. Как писал известный отечественный ученый Э. Я. Юдович: «В конечном счете глобальный геохимический феномен (концентрирование германия в органическом веществе углей. — *Примеч. автора статьи*) получает удовлетворительное истолкование только в терминах квантовой химии — электронной структуры химических связей!». С гумусовыми кислотами могут связываться и другие металлы, с самыми разными химическими свойствами: алюминий, кальций, железо, калий, натрий, магний, свинец, олово, цинк, уран.

Чтобы произошло концентрирование германия гумусовыми кислотами, должно выполняться еще одно условие: необходима его повышенная концентрация в поверхностных или подземных водах, которые контактируют с органическим веществом угля. А это, в свою очередь, зависит от состава