

УДК 552.124.4

ПОВЕДЕНИЕ КАТИОНОВ Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРКОВ ПОДНЯТИЯ МАРКУС-УЭЙК (ТИХИЙ ОКЕАН) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

© 2016 г. Г. В. Новиков¹, О. Ю. Богданова¹, М. Е. Мельников², Н. В. Лобус¹,
А. Н. Дроздова¹, Н. А. Шульга¹

¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва

²ГНЦ ФГУПП “Южморгеология”, Геленджик

e-mail: gnovikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.05.2015 г.

Экспериментально изучено поведение катионов тяжелых металлов рудных минералов кобальтоносных железомарганцевых корок поднятия Маркус-Уэйк в водных растворах солей металлов. Катионы Zn^{2+} и Cd^{2+} проявляют высокую, а катионы Ba^{2+} и Pb^{2+} – низкую реакционную способность. Установлено, что в составе рудных минералов катионы Zn^{2+} и Cd^{2+} находятся в основном в сорбированной (до 66%), а катионы Pb^{2+} и Ba^{2+} – в химически связанной формах (до 70%). Рудные минералы корок обладают сорбционными свойствами и характеризуются высокой ионообменной емкостью по данным катионам металлов – 1.94–2.62 мг-экв/г. Значения емкости рудных минералов корок, расположенных в различных частях поднятия Маркус-Уэйк, по катионам тяжелых металлов близки между собой.

DOI: 10.7868/S0030157416010147

ВВЕДЕНИЕ

При изучении химического состава железомарганцевых отложений подводных поднятий океана – кобальтоносных марганцевых корок (КМК), корково-конкреционных образований (ККО), конкреций – основное внимание уделяется кобальту, никелю, марганцу и меди. Именно этими металлами определяется практическая значимость данных образований (в первую очередь, корок) – в настоящее время разработаны схемы их переработки с получением чистых металлов. Кроме того, на примере образцов корок с отдельных гайотов Магеллановых гор, Мид Пасифик, Маркус-Неккер экспериментально было установлено, что корки являются природным высокоселективным сорбентом на катионы тяжелых металлов [1–3]. В результате исследований были определены, в частности, различные химические формы нахождения катионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} в рудных минералах корок и установлены высокие значения обменной емкости данных минералов по отношению к указанным металлам.

Целью настоящей статьи является изучение поведения катионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} рудных минералов корок поднятия Маркус-Уэйк при взаимодействии с водно-солевыми растворами металлов и установление сорбционной активности данных минералов по отношению к катионам тяжелых металлов.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Валообразное поднятие Маркус-Уэйк представляет собой западную ветвь обширной субширотной системы Маркус-Неккер. Гайоты, с которых были отобраны кобальтоносные железомарганцевые корки и корково-конкреционные образования, находятся в пределах вулканотектонических массивов Даттон-Лаури, Хемлер и Батиса. Гайоты Даттон (ст. 12Д215, корки), Лаури (ст. 12Д247, корки) и Хемлер (ст. 12Д263, ККО) располагаются в юго-западной, а гайот Батисса (станции 12Д298, 12Д301, корки) – в южной части поднятия Маркус-Уэйк.

Основными рудными минералами всех изученных корок и ККО являются Fe-вернадит и Mn-ферроксицит. В меньших количествах присутствуют также достаточно хорошо окристаллизованный вернадит и гетит, количество смешанослойного с неупорядоченной структурой асблан-бузерита оценивается не более 3–4%. Содержание перечисленных минералов в рудной компоненте корок и ККО составляет ~95–97%.

Исходя из значений марганцевого модуля, Mn/Fe, изменяющегося в пределах 1.50–1.86 (табл. 1), корки и ККО поднятия Маркус-Уэйк являются типичными гидрогенными образованиями. Среднее содержание (далее содержание, мас. %) катионов тяжелых и литогенных металлов в них достаточно стабильно и изменяется в срав-

Таблица 1. Среднее содержание (мас. %) элементов в железомарганцевых корках поднятия Маркус-Уэйк до и после сорбции

Fe	Mn _{общ}	Mn ²⁺	Zn	Cd	Ba	Pb	Ca	Mg	Na	K	Mn/Fe
гайот Даттон, КМК, станция 12Д215, n = 13											
10.55	19.58	0.34	0.062	2.3	0.17	0.17	2.25	0.93	1.16	0.28	1.86
после сорбции		6.80	6.93	11.9	17.3	26.1	0.03	0.47	0.02	0.02	
коэф-т обогащ.		19.0	111	51 740	101	153					
гайот Лаури, КМК, станция 12Д247, n = 11											
12.33	21.04	0.41	0.054	3.2	0.19	0.18	1.66	0.82	1.22	0.27	1.70
после сорбции		7.23	7.41	12.7	18.0	27.3	0.02	0.52	0.02	0.02	
коэф-т обогащ.		16.6	136	39 687	94.7	150					
гайот Хемлер, ККО, станция 12Д263, n = 5											
12.54	18.77	0.52	0.048	2.8	0.19	0.18	2.20	0.84	0.88	0.24	1.50
после сорбции		6.71	6.40	11.0	16.5	25.5	0.03	0.48	0.02	0.02	
коэф-т обогащ.		11.9	132	39 285	87.0	141					
гайот Батисса, КМК, станция 12Д298, n = 10											
11.16	20.34	0.44	0.064	3.0	0.20	0.16	2.36	0.92	1.36	0.26	1.82
после сорбции		7.12	7.20	12.2	17.6	25.8	0.02	0.50	0.02	0.02	
коэф-т обогащ.		15.2	112	40 666	88.2	161					
гайот Батисса, КМК, станция 12Д301, n = 24											
10.84	19.85	0.36	0.057	2.7	0.17	0.18	2.30	0.87	1.18	0.31	1.83
после сорбции		6.90	7.00	12.0	17.5	26.8	0.03	0.48	0.02	0.02	
коэф-т обогащ.		18.2	122	44 444	102	168					

Примечание. * – Содержание Cd в n × 10⁻⁴ мас. %; n – количество проанализированных образцов.

нительно небольших интервалах: Zn²⁺ – 0.048–0.064; Cd²⁺ – (2.3–3.2) × 10⁻⁴; Ba²⁺ – 0.17–0.20; Pb²⁺ – 0.16–0.19; Ca²⁺ – 1.66–2.42; Mg²⁺ – 0.82–0.93; Na⁺ – 0.88–1.36; K⁺ – 0.24–0.31 (табл. 1).

Экспериментальные исследования проводились при тех же условиях, что и при изучении ионообменных свойств корок Магеллановых гор [3]. В экспериментах использовались 0.5 М хлоридные и нитратные растворы солей щелочных и тяжелых металлов. Крупность железомарганцевых корок и ККО составляла 0.50–0.25 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие корок и ККО с водными растворами NaCl и KCl (0.5 М) практически не приводит к переходу в раствор Zn²⁺, Cd²⁺, Ba²⁺ и Pb²⁺ рудных минералов. Степень извлечения первых двух катионов составляет 5–7%, двух вторых – 2–3%. Вместе с тем, реакции сопровождаются полным эквивалентным обменом между катионами

щелочных металлов рудных минералов и растворов, то есть: Na_{p-p}⁺ → K_{КМК}⁺ или K_{p-p}⁺ → Na_{КМК}⁺, а также вытеснением в растворы катионов Ca²⁺, Mg²⁺ и Mn²⁺, степень извлечения которых составляет соответственно ~18.0, ~5.0 и 10.0%.

При взаимодействии 0.5 М хлоридных растворов солей тяжелых металлов с рудными минералами корок и ККО сохраняется не только высокая реакционная способность катионов Na⁺ и K⁺, но и значительно возрастает реакционная активность катионов Ca²⁺, Mg²⁺ и Mn²⁺ (табл. 1). Извлечение Ca²⁺ при поглощении рудными минералами катионов Zn²⁺ и Cd²⁺ составляет 87.0–91.7%, при сорбции катионов Ba²⁺ и Pb²⁺ – 95.5–98.8%.

При поглощении рудными минералами катионов тяжелых металлов реакционная способность Mg²⁺ возрастает более чем в 10 раз по сравнению с обменными реакциями для щелочных металлов (табл. 1). При сорбции катионов Pb²⁺, Ba²⁺ и Zn²⁺,

Таблица 2. Средние значения обменной емкости (мг-экв/г) рудных минералов железомарганцевых корок поднятия Маркус-Уэйк по катионам тяжелых металлов

Гайот, № станции	MnO ₂ , мас. %	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Mn ²⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺
Даттон, 12Д215	30.45	2.10	2.12	2.35	2.50	2.52
Лаури, 12Д247	32.63	2.25	2.26	2.50	2.60	2.62
Хемлер, 12Д263	28.87	1.94	1.96	2.25	2.38	2.44
Батисса, 12Д298	31.48	2.18	2.18	2.43	2.54	2.57
Батисса, 12Д301	30.85	2.14	2.17	2.38	2.52	2.56

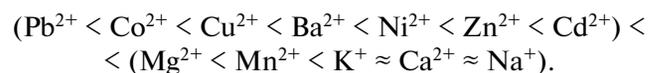
Cd²⁺ извлечение катионов Mg²⁺ составляет соответственно 52.3–56.5 и 34.7–35.3%.

Характер извлечения Mn²⁺ из рудных минералов корок и ККО аналогичен поведению Mg²⁺ и зависит от поглощаемых катионов тяжелых металлов. Катионы Ba²⁺ и Pb²⁺ максимально обмениваются с Mn²⁺, степень извлечения которых в растворы составляет 94.4–99.3%. Обменные реакции с участием Zn²⁺ и Cd²⁺ сопровождаются меньшим переходом в растворы катионов Mn²⁺, степень извлечения которых составляет 80.8–84.3%.

Среди изученных катионов тяжелых металлов рудных минералов корок и ККО наибольшей реакционной способностью обладает Cd²⁺, степень извлечения которого при сорбции Pb²⁺ и Ba²⁺ составляет 8–10%. Наименьшей реакционной способностью характеризуется Pb²⁺, степень извле-

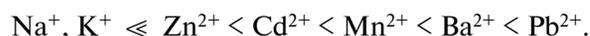
чения не превышает 1.5–2.0%. В то же время поглощение минералами Zn²⁺, Cd²⁺ и Ba²⁺ практически не сказывается на переходе в раствор основных рудных катионов металлов – Co²⁺, Ni²⁺ и Cu²⁺, суммарная степень извлечения которых составляет не более 3% и, только, сорбция катионов Pb²⁺ способствует повышенному (5–7%) извлечению Ni²⁺.

Совокупность полученных данных позволяет составить следующий ряд возрастания реакционной способности катионов металлов рудных минералов корок и ККО:



Значительное извлечение катионов щелочных, щелочно-земельных металлов и Mn²⁺ из рудных минералов сопровождается очень интенсивной сорбцией Pb²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺ и Cd²⁺, содержание которых в минералах возрастает до целых процентов (табл. 1). В результате обменных реакций корки обогащаются Ba, Zn и Pb в 87.0–168 раз, Cd – от ~ 40000 до более чем в 51000 раз (табл. 1).

Обменная емкость рудных минералов корок и ККО по катионам тяжелых металлов находится в пределах 1.94 (Zn²⁺)–2.62 (Pb²⁺) мг-экв/г (табл. 2). По сравнению с ними емкость минералов по катионам Na⁺ и K⁺ значительно меньше – 0.43–0.60 (в среднем 0.54) мг-экв/г. Полученные данные позволяют составить следующий ряд возрастания обменной емкости рудных минералов к изученному спектру катионов металлов:



Результаты рассмотренных реакций свидетельствуют, что обменный комплекс рудных минералов корок и ККО постоянен и состоит из двух (условно) групп катионов металлов – основных и второстепенных. К первой группе относятся катионы Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и Mn²⁺, суммарный вклад которых в емкость минералов составляет 99.0–99.5%, среди них наибольшую долю вносят катионы Ca²⁺ и Na⁺. Ко второй группе относятся Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ и другие катионы тяжелых металлов, вклад которых в емкость минералов составляет, как правило, не более 0.5%.

В результате исследований установлено, что обменная емкость рудных минералов по катионам тяжелых металлов возрастает одинаковым образом при увеличении содержания в корках MnO₂ (рис. 1). При этом между данными величинами наблюдается зависимость, близкая к прямой.

Для корок различных гайотов поднятия Маркус-Уэйк значения обменной емкости рудных минералов по катионам тяжелых металлов близки между собой и изменяются в очень узком диа-

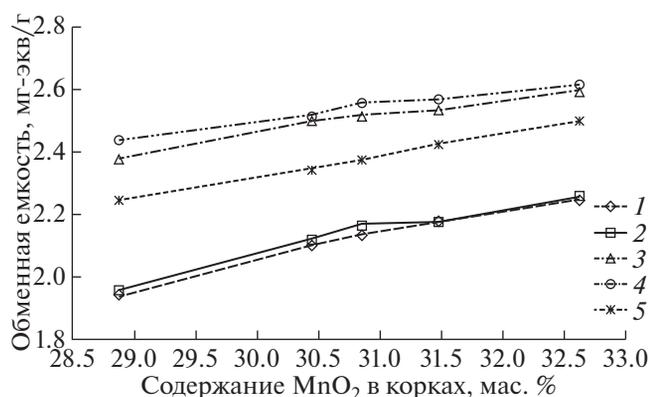


Рис. 1. Зависимость обменной емкости рудных минералов по катионам тяжелых металлов от содержания в корках MnO₂. 1 – Zn; 2 – Cd; 3 – Ba; 4 – Pb; 5 – Mn.

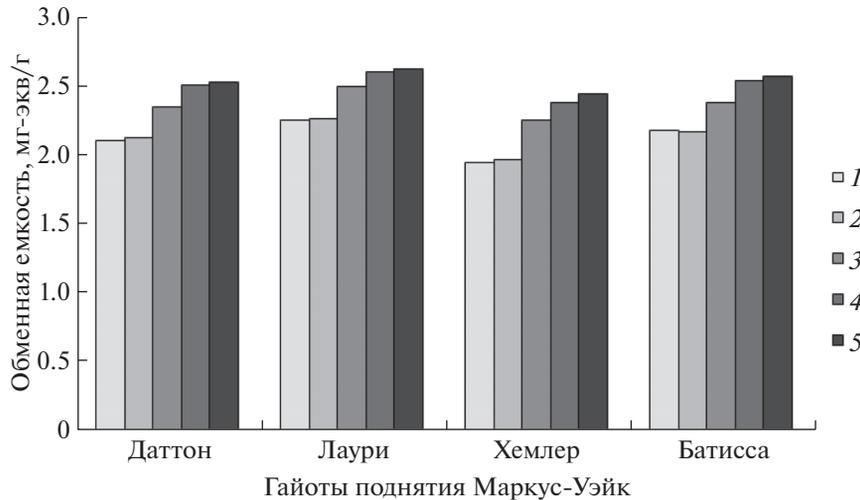


Рис. 2. Обменная емкость рудных минералов корок поднятия Маркус-Уэйк по катионам тяжелых металлов. 1 – Zn; 2 – Cd; 3 – Mn; 4 – Ba; 5 – Pb.

пазоне (рис. 2). Это свидетельствует, по-видимому, о том, что ионообменные свойства рудных минералов зависят от физико-химических и биогеохимических процессов, протекающих в водной толще около и на поверхности гайотов, а их непосредственное географическое расположение не оказывает влияние на данный процесс. Важным аспектом исследований являлось изучение реакционной способности сорбированных катионов тяжелых металлов. Для этого Zn-, Cd- и Pb-формы рудных минералов корок гайотов Даттон (ст. 12Д215), Батисса (станции 12Д298, 12Д301) и корково-конкреционные образования Хемлер (ст. 12Д263) взаимодействовали с водными растворами солей металлов при тех же условиях, что и при их получении. Катионы Na^+ и K^+ (0.5 М хлоридные растворы) незначительно переводят в растворы сорбированные катионы тяжелых металлов – степень извлечения Zn^{2+} и Cd^{2+} составляет 10.1–13.6%, Pb^{2+} – 2.53–3.56% (табл. 3).

По сравнению с катионами щелочных металлов растворов реакционная способность сорбированных катионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} существенно меняется как при взаимном обмене, так и с другими катионами тяжелых металлов (табл. 3). Реакции ионного обмена $Ni^{2+}(Co^{2+})_{p-p} \rightarrow Zn^{2+}(Cd^{2+})_{КМК}$ приводят к извлечению из минералов до 43.7–48.8% катионов Zn^{2+} и Cd^{2+} . В аналогичных реакциях с участием катионов Cu_{p-p}^{2+} и Pb_{p-p}^{2+} извлечение Zn^{2+} и Cd^{2+} возрастает почти в 1.5 раза и составляет соответственно 58.6–63.9 и 61.2–66.1%. Извлечение катионов Zn^{2+} и Cd^{2+} при их взаимном обмене, т.е. в реакциях $Zn_{p-p}^{2+} \rightarrow Cd_{КМК}^{2+}$ и $Cd_{p-p}^{2+} \rightarrow Zn_{КМК}^{2+}$, практически совпа-

дает и составляет 35.8–39.3%. Реакционная способность сорбированных катионов Pb^{2+} значительно ниже – при обмене на катионы Ni^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} степень извлечения составляет 3.90–5.17%, при обмене на катионы Co^{2+} и Cu^{2+} она возрастает до 13.8–15.1 и 23.7–25.8% соответственно. Установленное разное поведение катионов тяжелых металлов является, по-видимому, их характерным свойством, поскольку катионы Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} одинаково извлекаются как из корок и ККО, сложенных Fe-вернадитом и вернадитом (станции 12Д215, 12Д301, 12Д263), так и из корок состава Fe-вернадит, вернадит, асболан-бузерит (ст. 12Д298). Следовательно, минеральный состав корок и ККО не оказывает влияние на извлечение данных катионов тяжелых металлов.

Результаты исследований позволяют говорить о двух характеристиках, от которых зависит поведение катионов тяжелых металлов – это структурные позиции, которые они занимают в рудных минералах, и селективность последних к тому или иному катиону металла.

Поскольку в настоящее время известны только модели структур рудных минералов корок, прежде всего вернадита, асболан-бузерита и ферроксигита [5], то можно предположить, что катионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Ba^{2+} заселяют различные позиции в минералах. Это, в свою очередь, коррелирует с другой характеристикой – химической формой нахождения данных катионов металлов в соответствующем (-их) минерале (-ах). Большая часть (до 66% от валового количества в минералах) катионов Zn^{2+} и Cd^{2+} в составе рудных минералов корок и ККО находится в сорбированной форме, остальная их часть – в химически связанной. Для катионов Pb^{2+} и Ba^{2+} наблюдается обрат-

Таблица 3. Извлечение сорбированных катионов тяжелых металлов из рудных минералов корок поднятия Маркус-Уйэк водными растворами солей металлов

Катионная форма рудных минералов	Содержание катионов M^{2+} в М-форме, мас. %	Степень извлечения M^{2+} из минералов, %						
		0.5 М NaCl (KCl)	0.5 М растворы $M(NO_3)_2$					
			Ni	Co	Cu	Zn	Cd	Pb
Станция 12Д215 (гайот Датгон)								
Zn	6.93	10.4	46.1	45.8	58.6	—	35.8	61.2
Cd	11.9	10.1	46.8	46.6	62.4	39.3	—	64.8
Pb	26.1	2.53	4.25	13.8	23.7	5.07	4.13	—
Станция 12Д263 (гайот Хемлер)								
Zn	6.40	12.6	44.2	46.6	60.4	—	36.7	64.3
Cd	11.0	12.4	45.5	47.4	61.2	38.6	—	65.6
Pb	25.5	3.56	4.67	15.1	24.3	4.67	5.17	—
Станция 12Д298 (гайот Батисса)								
Zn	7.20	11.4	45.3	46.4	59.5	—	36.1	62.6
Cd	12.2	10.5	45.8	45.2	61.6	37.4	—	65.2
Pb	25.8	2.87	3.77	14.2	25.3	4.25	4.47	—
Станция 12Д301 (гайот Батисса)								
Zn	7.00	13.6	46.6	47.1	63.2	—	37.3	63.7
Cd	12.0	12.8	48.8	43.7	63.9	36.0	—	66.1
Pb	26.8	3.05	3.90	14.6	25.8	4.05	4.37	—

Примечание. Температура растворов – 22°C, Ж : Т = 100, прочерк – элемент не определялся.

ная закономерность – приблизительно 70% находится в химически связанной форме, тогда как в сорбированной форме содержится не более 30%. Данный вывод основан для случая взаимодействия корок с водными растворами солей металлов. Однако в корках доля химических форм катионов металлов рудных минералов может претерпевать изменения в щелочных и, особенно, кислых растворах [3, 4].

Из полученных данных вытекает, что рудные минералы корок и ККО при их взаимодействии с растворами солей тяжелых металлов проявляют повышенную селективность к катионам Pb^{2+} , пониженную – к катионам Zn^{2+} и Cd^{2+} , а при взаимодействии с растворами солей щелочных металлов – ко всем катионам тяжелых металлов.

ВЫВОДЫ

Катионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Ba^{2+} рудных минералов корок и ККО проявляют различное поведение в водных растворах солей металлов. Наибольшую реакционную способность проявляют катионы Zn^{2+} и Cd^{2+} , наименьшую – катионы Pb^{2+} и Ba^{2+} . В свою очередь, селективность рудных ми-

нералов к изученным металлам возрастает в обратной последовательности.

Для катионов тяжелых металлов рудных минералов корок характерны две химические формы: для Zn^{2+} и Cd^{2+} в основном сорбированная (до 66%), для Pb^{2+} и Ba^{2+} – химически связанная (до 70%).

Рудные минералы корок и ККО характеризуются высокими значениями обменной емкости к изученному спектру металлов – 1.94–2.62 мг-экв/г. При этом емкость минералов по каждому катиону металлов возрастает практически прямолинейно при увеличении содержания в корках MnO_2 . Значения емкости рудных минералов корок, расположенных в различных частях поднятия Маркус-Уйэк, по катионам тяжелых металлов близки между собой.

Часть работы, связанная с определением минерального и химического состава образцов железомарганцевых корок поднятия Маркус-Уйэк, выполнена по государственному заказу № 0149-2014-0030, часть работы, связанная с экспериментальными исследованиями свойств корок, выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 14-50-00095).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков Г.В., Батулин Г.Н. Сорбционная активность океанских и морских железомарганцевых конкреций и корок различного химического и минерального составов // Океанология. 1997. Т. 37. № 4. С. 525–531.
2. Новиков Г.В., Скорнякова Н.С. Сорбционные особенности океанских железомарганцевых конкреций и корок // Геохимия. 1998. № 5. С. 505–517.
3. Новиков Г.В., Яшина С.В., Мельников М.Е. и др. Природа кобальтоносных железомарганцевых корок Магеллановых гор Тихого океана. Сообщение 2. Ионобменные свойства рудных минералов // Литология и полезные ископаемые. 2014. № 2. С. 137–164.
4. Челищев Н.Ф., Грибанова Н.К., Новиков Г.В. Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. М.: Недра, 1992. 317 с.
5. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.

Behavior of the Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} and Pb^{2+} Cations of Ferromanganese Crusts from the Markus-Wake Seamount (Pacific Ocean) in Aqueous Salt Solutions

G. V. Novikov, O. Yu. Bogdanova, M. E. Melnikov, N. V. Lobus,
A. N. Drozdova, N. A. Shulga

Heavy metal cation behavior of ore minerals of cobalt-rich ferromanganese crusts from the Markus-Wake Seamount in aqueous solutions of metal salts was investigated. Zn^{2+} and Cd^{2+} demonstrate high reactivity, while the one of the Ba^{2+} and Pb^{2+} cations is lower. It was found that the Zn^{2+} и Cd^{2+} cations present mainly in absorbed form (66%), on the contrary, Pb^{2+} и Ba^{2+} cations are chemically bonded (70%). Ore minerals crusts are characterized by a high ion exchange capacity, which in case of the above cations was estimated as 1.94–2.62 mg-eq/g. Capacitance values of ore minerals of the crusts located in different parts of the Marcus Wake Seamount were found to be close to each other.