

Н.Ф.Челищев
Н.К.Грибанова
Г.В.Новиков

СОРБЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА
ОКЕАНИЧЕСКИХ
ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ
КОНКРЕЦИЙ И КОРОК

Институт минералогии,
геохимии и кристаллохимии редких элементов

Н.Ф.Челищев
Н.К.Грибанова
Г.В.Новиков

СОРБЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА
ОКЕАНИЧЕСКИХ
ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ
КОНКРЕЦИЙ И КОРОК



МОСКВА "НЕДРА" 1992

Н.Ф. Челищев, Н.К. Грибанова, Г.В. Новиков. Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. — М.: Недра, 1992. — 317 с.: ил. — ISBN 5-247-03055-9

Впервые океанические железомарганцевые конкреции и корки рассмотрены как неорганические сорбенты. Показана важная роль ионного обмена при глубоководном океаническом минералообразовании. С качественно новых позиций решены вопросы форм нахождения цветных и редких металлов в минералах железомарганцевых конкреций и корок.

Для специалистов, занимающихся железомарганцевым рудообразованием в Мировом океане, технологией переработки минерального сырья и охраной окружающей среды.

Табл. 99, ил. 84, список лит. — 197 назв.

Выпущено по заказу Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов

N.F. Chelishchev, N.K. Gribanova, G.V. Novikov. Sorption properties of oceanic ferromanganese nodules and crusts. — Moscow: Nedra, 1992. — 317 p.: il. — ISBN 5-247-03055-9

The main role of ion-exchange for deep-sea oceanic mineralization is shown. The method of exchange reactions allowed a new approach to solution of problems concerning pattern of occurrence of non-ferrous and rare metals in ferromanganese nodules and crusts minerals, genesis diagenetic transformations, texture-structural peculiarities of manganese minerals in nodules and crusts. The whole complex of the results in investigation of sorption and physical chemical properties of nodules together with their mineralogical features dictated development of new direction of investigation — preparation of highly selective sorbents for individual metals and groups of metals on the basis of nodules and crusts.

The book is interesting for investigators engaged in research on ferromanganese mineralization in the World Ocean, as well as for specialists in the field of adaptable technological mineralogy, methods of mineral resources processing and environmental protection.

Il. 84, Tables 96, Bibl. 197.

1804070000—259
043(01) — 92

Заказное

© Н.Ф. Челищев, Н.К. Грибанова,
Г.В. Новиков, 1992

ISBN 5-247-03055-9

К началу XXI в. потребности в цветных, редких, редкоземельных и других металлах будут существенным образом возрастать, что потребует значительного расширения минерально-сырьевой базы. Запасы континентальных руд ограничены, многие месторождения уже практически выработаны, а разрабатываемые в настоящее время интенсивно истощаются. Это ставит перед человечеством поиск новых нетрадиционных видов минерального сырья. В связи с этим все более актуальной становится проблема изучения и вовлечения в промышленную сферу деятельности человека природных богатств Мирового океана. Среди последних наибольший практический интерес вызывают океанические железомарганцевые конкреции и корки (ЖМК).

С момента открытия глубоководных железомарганцевых конкреций прошло более 120 лет. Длительное время они не изучались и считались природной экзотикой, хотя и типичной для океанской среды. Положение коренным образом изменилось со второй половины пятидесятих годов, когда были расширены представления о пространственном размещении, фациальных условиях формирования, геохимии и минералогии железомарганцевых конкреций. По мере накопления фактического материала отдельные вопросы конкрециеобразования постепенно переросли в глобальную проблему железомарганцевого рудного процесса в Мировом океане. Именно в этот период было установлено, что конкреции содержат повышенные концентрации меди, никеля и кобальта (прежде всего первых двух металлов), которые в несколько раз превышали содержания этих металлов в разрабатываемых континентальных рудах.

В настоящее время океанические железомарганцевые конкреции и корки рассматриваются как комплексные руды черных, цветных и редких металлов. При этом с экономической точки зрения конкреции, по-видимому, будут разрабатываться как медно-никелево-кобальтовые, а корки — как кобальтовые руды, что соответствует двум геохимическим типам железомарганцевых образований.

Уверенность в том, что ЖМК являются сырьем ближайшего будущего, основывается на их запасах, которые по оценкам различных авторов составляют от нескольких сот миллиардов до первых триллионов тонн. Площадное распространение с высокой продуктивностью (более 10 кг/м²) и высокой суммой содержаний меди, никеля и кобальта (более 2,5%) на дне Мирового океана неравномерно. Однако если учитывать только поля конкреций с указанными характеристиками, то запасы руд составят приблизительно 340 млрд т, а содержания в них

металлов (в млрд т) следующие: марганца – 71, никеля – 2,3, меди – 1,5 и кобальта – 1 [34]. Что касается корок подводных гор, то подсчет запасов в настоящее время еще не проводился, хотя отмечается огромное их количество. Характерной особенностью корок является обогащенность кобальтом, содержания которого превышают концентрации его не только в конкрециях, но и во всех открытых месторождениях на суше. Только в корках, расположенных на склонах Гавайского архипелага в пределах 200-мильной экономической зоны США содержится (в млн т): кобальта – 10, никеля – 6, меди – 1 и марганца – 300 [34]. Исходя из сопоставления приведенных данных, следует ожидать, что запасы металлов в корках будут значительно превосходить запасы в конкрециях. Таким образом, значительные запасы самих железомарганцевых руд и содержащихся в них металлов позволили перейти к детальному исследованию и оценке ЖМК как объектов перспективного промышленного освоения.

Практическое использование ЖМК возможно только после детального изучения их свойств. Работы ведутся в различных направлениях, но наибольшее значение, о чем свидетельствуют многочисленные публикации в зарубежной и отечественной литературе, получили исследования двух основных направлений:

1) минералого-геохимические исследования, направленные на изучение вещественного (химического и минерального) состава ЖМК, определение форм нахождения цветных и редких металлов, концентрирующихся в минералах марганца и железа, фазовые превращения минералов при прокаливании конкреций и корок и др.;

2) исследования в области технологии переработки железомарганцевых конкреций с целью получения ценных компонентов и в первую очередь меди, никеля, кобальта и марганца.

Отсутствие аналогов ЖМК на суше (условно к ним можно отнести окисленные никелевые и марганцево-оксидные руды) привело к тому, что для металлургической переработки данного сырья невозможно применить ни одну из имеющихся технологических схем. Это явилось причиной создания к началу 90-х годов более 100 различных методов их переработки. В настоящее время из большого числа патентов выбраны и отрабатываются у нас в стране и за рубежом базовые технологические схемы (некоторые из них прошли полупромышленные испытания), по которым, по-видимому, в недалеком будущем будут перерабатываться ЖМК. При этом, в технико-экономическом плане приоритет будет отдан тем из них, которые обеспечат комплексное использование этого нового минерального сырья и экологическую безопасность при его добыче и переработке.

До недавнего времени конкреции и корки рассматривались только как сырье на цветные металлы и марганец. Однако к такому нетрадиционному минеральному сырью, каким являются океанические ЖМК,

необходим комплексный подход для более полного раскрытия их свойств. Нетрадиционность океанических железомарганцевых руд заключается в проявлении ими сорбционных свойств к целому ряду металлов и, прежде всего, к цветным и редким, т. е. ЖМК обладают еще одним очень важным технологическим свойством.

Анализ литературного материала показал, что по сравнению с вопросами геохимии, минералогии и технологии переработки сорбционные свойства конкреций и корок изучены недостаточно. В большинстве своем работы носят ограниченный характер, условия проведения экспериментов в них неадекватны, что приводит к неоднозначной интерпретации полученных результатов, не рассматривается взаимосвязь сорбционных свойств с кристаллохимическими особенностями минералов конкреций, и в первую очередь, оксигидроксидов марганца и железа. Совокупность указанных причин позволила авторам обобщить накопленный литературный материал и представить собственные оригинальные разработки по изучению сорбционных свойств океанических железомарганцевых конкреций и корок.

В настоящей книге океанические железомарганцевые конкреции и корки рассмотрены как неорганические сорбенты. Впервые в исследовательской практике ЖМК в сочетании с современными физико-химическими и минералогическими методами широко использован метод ионообменных реакций. Установлены основные сорбционные характеристики ЖМК: емкость, селективность, кинетические факторы сорбции ионов металлов, зависимость емкости от pH, температуры растворов, концентрации поглощаемых ионов металлов, гранулометрического состава. Сочетание указанных методов позволило не только изучить сорбционные свойства конкреций и корок, но и с качественно новых позиций подойти к решению вопросов генезиса, диагенетических преобразований конкреций, текстурно-структурных особенностей марганцевых минералов, форм нахождения цветных и редких металлов в них.

В книге представлены обобщенные данные экспериментальных систематических исследований сорбционных свойств, химической и термической устойчивости основных рудных минералов конкреций и корок. Совокупность результатов изучения последних двух свойств позволила создать новое направление исследований океанических ЖМК. С помощью различных химических методов модифицирования и исходных конкреций и корок получены новые высокоселективные сорбенты на отдельные металлы или группы металлов и изучены их сорбционные свойства. Результаты изучения процесса кислотного декатионирования позволяют рекомендовать ЖМК и продукты их модифицирования в качестве селективного сорбента многоазового использования для концентрирования и разделения цветных и редких металлов из растворов различного солевого состава.

В отдельном разделе книги освещаются вопросы практического использования ЖМК в качестве сорбентов. Показана возможность их одноразового использования для сорбционного концентрирования металлов из технологических растворов, сбросных вод промышленных предприятий с последующей переработкой обогащенного продукта совместно с основной железомарганцевой рудой. Применение океанических ЖМК, продуктов их модифицирования и переработки в качестве сорбентов позволит решить ряд актуальных технологических и экологических проблем, что существенно повысит эффективность их использования.

Авторы далеки от мнения, что все аспекты изучения сорбционных свойств океанических конкреций и корок раскрыты полностью. Отнюдь нет. Учитывая возрастающий интерес к рассматриваемой проблеме специалистов различного профиля, мы считаем своей главной задачей отразить в книге как общие вопросы, так и характерные особенности сорбции металлов конкрециями и корками, показать важную роль ионного обмена при глубоководном океаническом минералообразовании.

Мы признательны И.О. Мурдмаа и Н.С. Скорниковой, Ю.А. Богданову за введение в проблему конкреционного рудообразования в океане и представление для исследований отдельных образцов конкреций и корок, А.И. Горшкову, О.Г. Сметанниковой и Н.С. Шацкой за помощь при изучении фазового состава ЖМК и продуктов их модифицирования, без которой невозможно было написание соответствующих разделов книги, Н.Ф. Куклиной, А.В. Михайлову и Т.Н. Романовой за помощь в проведении экспериментальных исследований, а также Н.А. Пугачевой за техническую подготовку рукописи к изданию.

Глава 1

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ ОКЕАНИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ И КОРОК

Океанические железомарганцевые конкреции и корки содержат более восьмидесяти химических элементов, формирующих минеральные фазы, которые, в свою очередь, образуют единый агрегат различных минералов. Конкреции и корки характеризуются значительной изменчивостью химического и минерального составов, текстурно-структурными особенностями. Однако это не исключает возможность типизации ЖМК в первую очередь по относительному содержанию марганца и железа, а также по содержанию цветных металлов. Для конкреций различных районов каждого океана установлена геохимическая специализация, которая определяется прежде всего содержанием марганца и которая достаточно четко коррелирует с минеральным составом этих образований. Исследования последних лет показывают, что наиболее существенной является минералогическая типизация, основанная на определении ведущего марганцевого минерала конкреций и корок. Диагностика минерального состава важна и с точки зрения изучения сорбционных свойств океанических ЖМК, поскольку в данном случае будет известна минеральная фаза, ответственная за аккумуляцию металлов в процессе их поглощения из водных растворов электролитов.

1.1. ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ

В настоящее время вещественный состав ЖМК, под которым авторы этой книги понимают совокупность данных по химии и минералогии, их неразрывную взаимосвязь, изучен достаточно детально. Поэтому в данном разделе отметим основные, с нашей точки зрения, моменты, характеризующие конкреции и корки, которые будут важны для понимания сорбционных процессов, протекающих с участием этих минеральных образований.

Минеральный состав. Океанические конкреции и корки представляют собой продукт чрезвычайно тонкосросшихся аутигенных оксигидроксидов марганца и железа, многочисленных алюмосиликатов как аутигенного, так и терригенного происхождения, карбонатов, фосфатов, а также органического материала. Содержание каждой группы минералов зависит от той обстановки, в которой происходит образование и рост конкреции (корки) как единого вещества. Форми-

рование отдельных минеральных фаз конкреций зависит от целого ряда факторов: физико-химических условий и в первую очередь от pH и окислительно-восстановительного потенциала среды (Eh), природы ассоциирующихся осадков, от скоростей осаждения Fe^{3+} на поверхности субстрата и окисления ионов Mn^{2+} до Mn^{4+} с последующим образованием MnO_2 -фазы.

Органогенный материал конкреций представлен костными остатками рыб и акул, кремнистым и карбонатным детритом. В редких образцах конкреций обнаружены микрообразования сульфидов меди, никеля и железа, происхождение которых связывают с локальным воздействием микроорганизмов.

Терригенная составляющая конкреций представлена различными минералами — кварцем, полевым шпатом, глинистыми минералами, цеолитами (в основном филлипситом аутигенного происхождения), апатитом, слюдой, амфиболом, кальцитом, шпинелями и др. Среди перечисленных минералов практически всегда в конкрециях присутствуют кварц и полевой шпат, очень часто встречаются глинистые минералы (монтмориллонит и нонтронит), а в корках и конкрециях подводных гор нередко присутствует апатит. Как правило, эти минералы образуют тончайшие прослои или выполняют межглобулярные или междендритовые пространства в железомарганцевой составляющей конкреций. Содержание терригенного материала ЖМК колеблется в широких пределах, например, для тихоокеанских конкреций пелагических областей оно составляет 15–30%, а для тех же конкреций гемипелагических районов содержание достигает 60–70% [30]. Минералы терригенной и органогенной составляющих конкреций хорошо изучены и в связи с отсутствием в них ценных компонентов не представляют интереса в промышленном отношении.

Основное внимание при изучении минерального состава конкреций и корок уделяется оксигидроксидам железа и марганца, концентрирующим промышленноценные металлы — медь, кобальт, никель, молибден, редкоземельные элементы. После выхода в свет значительных работ Р. и В. Бёрнс [103, 105–107], Р. Джюваньоли [130–132], Д. Кронена [39] и, особенно многочисленных публикаций, обобщенных в дальнейшем в монографию коллектива советских ученых под руководством Ф. В. Чухрова [89], нет необходимости подробно останавливаться на всей проблеме в целом. С точки зрения сорбционных свойств конкреций и корок наиболее важны и информативны знания о кристаллохимической природе данных образований, а также вопросы диагностики минералов, поэтому ниже охарактеризуем минералы железа и марганца именно с этих позиций.

Минералы железа присутствуют в конкрециях различных областей океана и подстилающих их осадков и характеризуются малыми размерами зерен, несовершенством кристаллических структур и

тесной ассоциацией с минералами марганцевыми. В океанических конкрециях установлено присутствие различных полиморфных модификаций гидроксида железа $FeO(OH)$: гётит (α - $FeO(OH)$); ферроксигит (δ - $FeO(OH)$); акаганеит (β - $FeO(OH)$); лепидокрокит (γ - $FeO(OH)$); а также магнетит (Fe_3O_4) и маггемит (γ - Fe_2O_3). Гётит (гидрогётит) является наиболее распространенным минералом железа в конкрециях, а Mn-ферроксигит образует ультратонкие сростания с Fe-вернадитом в конкрециях зон разломов и возвышенностей. Некоторые оксидные соединения железа и марганца изоструктурны, за счет чего они могут образовывать твердые растворы и эпитаксические прорастания [170]. Это достаточно четко просматривается на примере ферроксигита и его марганцевой разновидности — Mn-ферроксигита.

Электроннограммы агрегатов ферроксигита содержат кольцевые базисные отражения 100 ($d \approx 0,25$ нм) и 110 ($d \approx 0,14$ нм), а также пространственные рефлексы 101 ($d \approx 0,22$ нм) и 102 ($d \approx 0,17$ нм) [89]. Идеальную модель структуры минерала составляют расположенные по закону гексагональной плотнейшей упаковки O и OH, в половине октаэдрических положений которой статистически распределены атомы Fe^{3+} . Структурная модель Mn-ферроксигита [89] выглядит следующим образом: анионы O и OH составляют гексагональную плотнейшую упаковку, приблизительно половина октаэдрических положений которой заселена атомами Mn^{4+} и Fe^{3+} ; предполагается, что в структуре минерала катионы Mn и Fe имеют разный характер распределения, т. е. в единой анионной упаковке эти катионы образуют кластеры разного состава. В железосодержащих кластерах катионы распределены статистически равномерно по доступным октаэдрическим позициям и имеют состав, близкий в $FeO(OH)$, тогда как в марганецсодержащих кластерах катионы стремятся к послойной сегрегации при составе MnO_2 .

По данным Е. Ф. Шнюкова и др. [90], в процессе конкрециеобразования железо обособляется в виде рентгеноаморфной фазы; гидроксиды железа образуют иногда отдельные участки неправильной формы либо тонкие прерывистые полоски в общей слоистой текстуре.

Валентное состояние железа в конкрециях, установленное с помощью мёссбауэровской спектроскопии, оказалось равным Fe^{3+} [129, 149, 189], хотя имеются сообщения о присутствии Fe^{2+} [112, 146]. Основываясь на результатах, полученных этим методом, Р. и В. Бёрнс [103] предположили, что преобладающей фазой железа в конкрециях является полимер оксигидроксида трехвалентного железа. Наибольший интерес исследователи проявляют к марганцевым минералам конкреций и корок. Специфические свойства этих минералов (высокая дисперсность, часто слабая окристаллизованность, ультратонкие сростания с железистыми минералами, что затрудняет выделение мономинеральных фракций, и значительное непостоянство состава)

вызывают трудности, возникающие при диагностике и изучении кристаллохимических особенностей традиционными методами рентгеноструктурного анализа. До начала 80-х годов основным методом, используемым для характеристики минерального состава конкреций, являлась порошковая рентгеновская дифрактометрия. На основании данных этого метода В. Бузер и А. Груттер [109] впервые провели идентификацию марганцевых минералов океанических конкреций и установили существенно различающиеся степенью кристалличности три фазы — 1 нм манганит, 0,7 нм манганит и δ -MnO₂. В дальнейшем 0,7 нм фазу назвали бёрнесситом, а δ -MnO₂ — вернадитом.

Острая дискуссия развернулась вокруг диагностики 1 нм марганцевой фазы океанических конкреций. Это объясняется тем, что рентгеновская дифракционная картина бузерита-I, асболан-бузерита, тодорокита и других 1 нм минералов характеризуется одинаковым набором рефлексов с d , равными 0,96–0,98; 0,48–0,49; 0,242 и 0,142 нм. Таким образом, классический рентгеноструктурный анализ может лишь использоваться в качественном методе определения в пробе конкреций 1 нм фазы. Перечисленные выше особенности марганцевых минералов, с одной стороны, и невозможность использования для диагностики традиционных рентгеноструктурных методов, с другой стороны, приводят к противоречивым данным и неоднозначности интерпретации при оценке минерального состава океанических ЖМК у различных авторов.

Новый уровень в изучении тонкодисперсных марганцевых минералов ЖМК был достигнут благодаря разработке методик их изучения с применением современного комплекса физических методов: рентгеновской дифрактометрии, аналитической просвечивающей электронной микроскопии (прежде всего микродифракция электронов в сочетании с энергодисперсионным химическим анализом), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термогравиметрии, ИК-спектроскопии. Наибольший вклад в решение этой проблемы внесли Р. и В. Бёрнс [103], П. Хальбах и др. [143], А. И. Горшков и В. А. Дриц [24], В. А. Дриц и Б. А. Сахаров [29], В. Ф. Чухров с соавторами [89], А. Мансо и др. [154–156]. Весьма плодотворным оказалось сочетание различных методов анализа. Результатом этих исследований явилось создание моделей структур всех основных марганцевых минералов океанических конкреций и корок, однако реальные структуры этих образований до конца еще не раскрыты. Работы над их уточнением и усовершенствованием продолжаются и в настоящее время, прежде всего это относится к псевдослоистому вернадиту и туннельному тодорокиту. При этом необходимо учитывать, что локальный метод микродифракции электронов не позволяет количественно определить содержание различных минералов в конкрециях и корках.

В последние годы установлено, что фазовый состав океанических

конкреций и корок отличается широким спектром минеральных разновидностей. Наиболее распространенные в ЖМК марганцевые минералы представлены в табл. 1. Ниже приводится краткая кристаллохимическая характеристика тех минералов, которые были диагностированы в образцах ЖМК, использованных для исследования их сорбционных свойств.

Вернадит в конкрециях и корках очень часто плохо окристаллизован. Дифракционные картины и электронограммы содержат только два характерных рефлекса с d , равными 0,242 и 0,142 нм, к которым иногда добавляется еще одно диффузное отражение с $d \sim 0,22$ нм [89]. Минерал обладает несовершенной, рыхлой структурой. Основа ее представляет собой двухслойную анионную гексагональную упаковку атомов кислорода и молекул воды, в которой октаэдры статистически меньше чем на половину заполнены Mn⁴⁺, остальные могут быть заняты Mn²⁺, Mn³⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Ca²⁺ и другими катионами [89]. Кроме того, Ф.В. Чухров и др. [89] считают, что небольшое количество содержащихся в минерале крупных катионов K⁺, Ca²⁺, Mn³⁺ является причиной структурных искажений, которые ухудшают степень окристаллизованности вернадита.

Структурная модель вернадита отличается от сходных по составу минералов марганца тем, что последние имеют либо слоистую, либо каркасную структуру. В природных вернадитах катионный состав может быть представлен не только Mn, но и заметным содержанием Fe. В совместной работе советских и зарубежных ученых [89] изучены образцы Fe-вернадита из железомарганцевых конкреций и корок, результаты которых подтвердили ранее полученные данные о разрабатываемой модели структуры вернадита.

Вернадит структурно близок к ферроксигиту (δ' -FeOОН), с которым находится в тесных сростаниях [89]. Структурное отличие состоит в том, что в структуре последнего анионы упакованы преимущественно по гексагональному закону, а катионы Fe статистически расположены только в октаэдрических позициях.

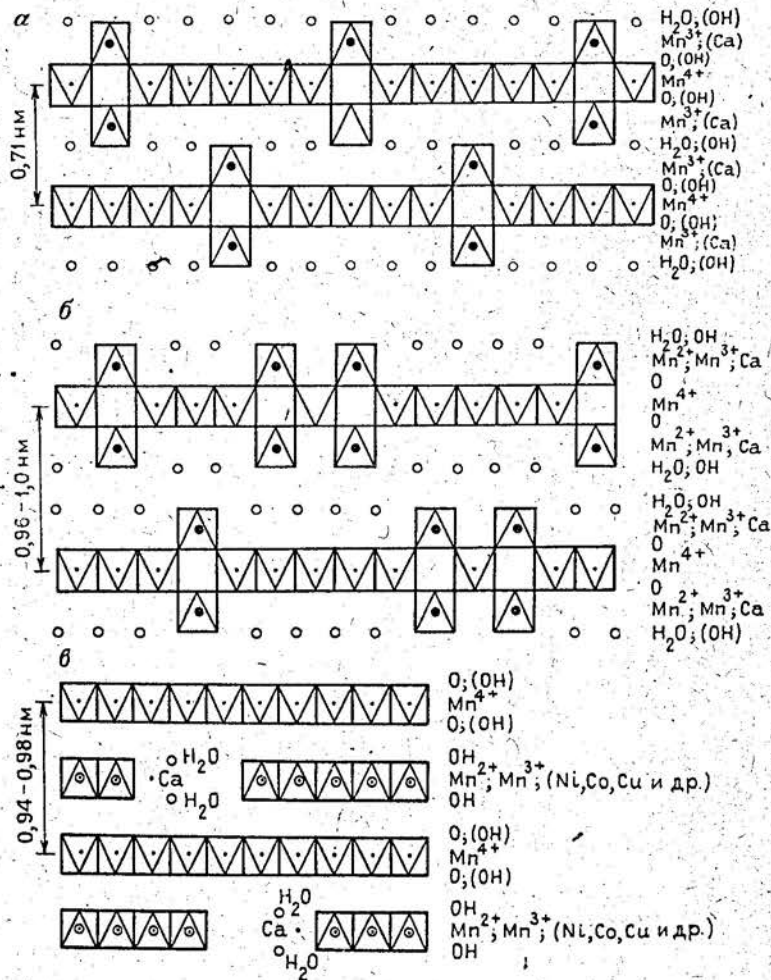
Бёрнессит. Рентгеновская дифрактограмма минерала содержит четыре линии с d , равными 0,7–0,72; 0,35–0,36; 0,242 и 0,142 нм. Из оксидов марганца океанических конкреций наиболее проста и однозначна диагностика бёрнессита. Даже в смеси с 1 нм минералом (минералами) бёрнессит надежно диагностируется в исходной ненагретой пробе конкреций методом рентгенографии по базальным отражениям с d около 0,72 и 0,36 нм.

В океанических конкрециях обнаружены две разновидности данного минерала — бёрнессит-I и II, различающиеся базальным рефлексом первого порядка 001 с $d = 0,71$ –0,72 и 0,75 нм, соответственно. В исследуемых образцах присутствовала только первая разновидность минерала.

Название	Кристаллохимическая формула	Краткая характеристика структур		
		Тип	Сингония	Параметры элементарной ячейки, нм
Тодорокит	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Mn}^{2+})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}, \text{Co})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Туннельный	Ромбическая	$a = 0,975, b = 0,284, c = 0,959$ Возможны разновидности с $a = 0,488; 1,467; 1,956; 2,438$
Бузерит-I и II	$\text{Mn}^{4+}_{1-x} \{(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_x (\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_{2x}\} \text{O}_2(1-x)$, где x — количество вакантных октаэдров	Слоистый	Гексагональная	Структура построена из октаэдров MnO_6 $a = 0,284, c = 0,97$
Асболан	$[\text{Mn}^{4+}\text{O}_2-x]^{x+} [\text{R}_1^{2+}(\text{OH})_2-2y-x]^{y-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где R^{2+} — двухвалентные катионы Ni, Co, Ca; $y, x < 1$	Слоистый	Гексагональная	$a = 0,2823, c = 0,96$
Неупорядоченный смешанослойный асболан-бузерит	Катионы Mn, Ca (мало), Cu и Co не обнаружены	Слоистый	Гексагональная	$c \approx 1,0$
Неупорядоченный смешанослойный бузерит-I — "дефектный" лигнофорит	Неупорядоченное чередование бузеритоподобных ($\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$) и лигнофоритоподобных $\text{R}(\text{OH})_2$, где R — Mg, Al, Ni) пакетов	Слоистый	Гексагональная	Структура построена из октаэдрических слоев различного состава. Слой $[\text{MnO}_6]$ — сплошные, $\text{R}(\text{OH})_2$ — дефектные (островковые)
Неупорядоченный смешанослойный бузерит-I — бузерит-II	Неупорядоченное переслаивание пакетов бузерита-I (в вакууме — бёрнессита) и бузерита-II	Слоистый	Гексагональная	Структура характеризуется чередованием асболановых и бузеритовых пакетов
Бёрнессит	$\text{R}_2\text{O}_x [\text{Mn}_{1-x}(\text{O}, \text{OH})]^{x-} (\text{O}, \text{H}_2\text{O})_{6x}$, где R — Mn, Na, Ca и др.; x — количество вакантных октаэдров	Слоистый	Гексагональная	$a = 0,283 - 0,287,$ $c = 0,708 - 0,731$
Вернадит	$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{R}_2\text{O}, \text{RO}, \text{R}_2\text{O}_3)$, где R — Na, Ca, Co, Fe, Mn	Слоистый	Гексагональная	Структура построена из слоев $[\text{MnO}_6]$ октаэдров. Межслоевые промежутки заняты $\text{Mn}^{2+}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$ (в октаэдрической координации) и водой $a = 0,286, c = 0,470$

Реальная структура минерала не установлена. Предложена модель структуры, представляющая собой плотную упаковку из анионов O, OH, октаэдры заняты Mn^{2+} меньше чем наполовину, остальные — Na, K, Ca, Mg, Co и др.

Бёрнессит-I. Основным структурным элементом минерала является двумерная сетка из соединенных боковыми ребрами октаэдров (рис. 1,а), в которых статистически распределены дефектные (пустые) октаэдры [43, 89]. Над и под ними располагаются межслоевые катионы Mn^{3+} , Na, K, Ca, имеющие также октаэдрическую координацию.



Они координируются со стороны Mn^{4+} — слоев атомами кислорода пустых октаэдров, а с противоположной стороны — молекулами H_2O и группами OH, которые располагаются над (или под) атомами кислорода смежных слоев, образуя вместе с ними пустые призмы.

Наибольшую трудность вызывает идентификация 1 нм марганце-

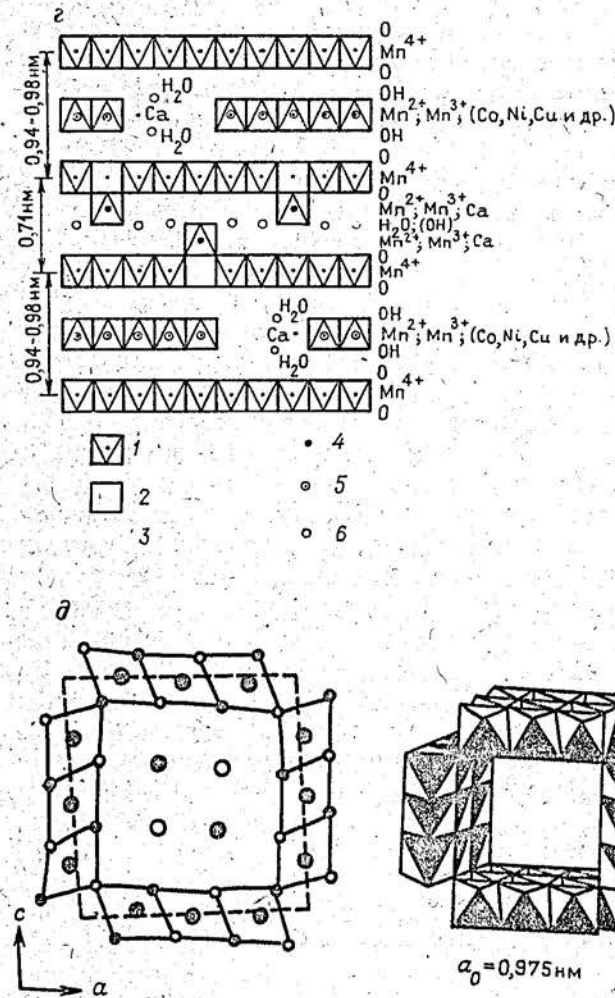


Рис. 1. Схемы структур марганцевых минералов оксидных конкреций [89]:

а — бёрнессит; б — бузерит; в — асболан; г — неупорядоченный смешанослойный асболан-бузерит; д — тодорокит. 1 — октаэдрическая сетка; 2 — вакантные октаэдры; 3 — катионы Mn^{4+} ; 4 — катионы Mn^{2+} , Mn^{3+} , Co, Ni, Cu; 5 — катионы Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ca, Ni; 6 — молекулы H_2O

вого минерала. В настоящее время эта фаза, которую ранее отождествляли с тодорокитом [30, 88, 90, 106] или с искусственной 1 нм марганцевой фазой [133], в действительности может соответствовать по крайней мере шести различным минералам: тодорокиту [89, 106, 107, 130], бузериту-I и II [89], асболану [89], неупорядоченным смешанослойным: асболан-бузериту [89], бузериту-I - бузериту-II [89], бузериту-I - "дефектному" литиофориту [89]. Сложность диагностики этих минералов заключается в том, что они, как правило, слабо окристаллизованы, тонкодисперсны и дают ультратонкие эпитактические прорастания между собой и гидроксидами железа. Это делает практически невозможным на современном этапе исследований выделение мономинеральных фракций из рудной массы конкреций. Кроме того, рентгеновская дифрактометрия, как указывалось выше, не позволяет диагностировать эти минералы из-за их одинаковых дифракционных картин. Поэтому единственно надежным методом идентификации этих минералов является микродифракция электронов или сочетание указанных выше методов.

Бузерит вначале был получен искусственным путем [134], а затем был обнаружен в океанических конкрециях Р. Джованоли и П. Бюрки [133]. Ф. В. Чухров с соавторами [89] выделил две разновидности этого минерала - бузерита-I и II. С. И. Андреев и др. [2], О. Г. Сметанникова с соавторами [65] установили еще одну разновидность данного минерала - неустойчивый бузерит, который характеризуется после нагревания до 100°C отсутствием на дифракционной картине базальных рефлексов (~ 1 и 0,48 нм) и наличием рефлексов общего положения - 100 (0,242 нм) и 110 (0,142 нм).

Бузерит - I - слоистый, скрытокристаллический минерал. По Ф. В. Чухрову с соавторами [89] бузерит-I является гидратированным аналогом бёрнессита, на что указывает легкий переход бузерита-I в бёрнессит в вакууме электронного микроскопа или при высушивании в воздушной среде при температуре 105°C в течение 2 ч. Главное отличие структур бузерита-I и бёрнессита состоит в дополнительном количестве слабо связанной молекулярной воды в межслоевом промежутке первого минерала (см. рис. 1,б). Дополнительные молекулы H₂O, располагающиеся в межслоевом пространстве, по-видимому, образуют вместе с анионами структуры гексагональную упаковку и делают бузерит-I неустойчивым, легкопереходящим при удалении воды в бёрнессит, что и подтвердили данные ИК-спектроскопии [182]. Таким образом, структуру бузерита-I составляют октаэдрические Mn⁴⁺-слои с вакансиями, которые создают отрицательный заряд, компенсирующийся межслоевыми катионами Mn²⁺, Mn³⁺, Cu²⁺, Na⁺ и другими, имеющими октаэдрическое окружение.

Асболаны являются индивидуальными марганцевыми минералами и относятся к упорядоченным смешанослойным гибридным

минералам с несоизмерными слоями [43, 89]. Важная особенность, отличающая асболаны от других минералов, состоит в том, что двумернонепрерывные Mn⁴⁺-слои одного типа чередуются с дефектными (островковыми) слоями другого типа. Установлены две структурные группы асболанов: в одной из них катионы в обоих типах чередующихся слоев имеют октаэдрическую координацию, а в другой - катионы, относящиеся к разным слоям, имеют разное катионное окружение - октаэдрическое и тетраэдрическое. Характерной особенностью всех асболанов является дефектность R(OH)₂-слоев, их островковое прерывистое строение. Пространство между этими слоями заполнено молекулами воды. Между слоями различного типа существуют как электростатические, так и водородные связи за счет взаимодействия атомов кислорода Mn⁴⁺-слоев с гидроксильными группами R-слоев.

В океанических конкрециях обнаружены асболаны только первой разновидности, в структурах которых октаэдрические Mn⁴⁺-слои идеального состава MnO₂ упорядоченно чередуются с октаэдрическими R-слоями идеального состава R(OH)₂, где R - Mn²⁺, Ni²⁺, Fe (см. рис. 1,е). Дифрактограммы асболанов в естественном состоянии характеризуют только подрешетку Mn⁴⁺-слоев, тогда как рефлексы второй подрешетки - R(OH)₂-слоев на дифрактограммах не отражаются.

Кроме того Ф. В. Чухров с соавторами [89] выделяют смешанослойный асболан-бузерит, характеризующийся неупорядоченным чередованием асболановых и бузеритоподобных (в вакууме бёрнесситоподобные) пакетов. Основу этой структуры составляют двумернонепрерывные Mn⁴⁺-октаэдрические слои, между которыми располагаются либо островковые слои, образованные гидроксильными анионами, в октаэдрах которых располагаются Mn²⁺(Mn²⁺), Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ и другие (асболановые слои), либо катионы Mn²⁺ и Ca²⁺, координируемые молекулами воды (бузеритовые слои) (см. рис. 1,з). Двумернонепрерывные Mn⁴⁺-октаэдрические слои, находящиеся на границе между асболановыми и бузеритовыми пакетами, по-видимому, содержат статистически расположенные дефекты (пустые октаэдры). В естественном состоянии асболановые и бузеритовые пакеты имеют практически одинаковую высоту: $d_{001} \sim 0,97 - 1$ нм. В условиях вакуума или после нагревания при 100°C бузеритовые пакеты сжимаются до ~ 0,71 нм, тогда как асболановые пакеты остаются без изменения (при использовании рентгеновской дифрактометрии наблюдается незначительное смещение отражения с $d \sim 0,95 - 1$ нм до $d \sim 0,90$ нм).

Тодорокит в структурном отношении резко отличается от перечисленных выше минералов, является самостоятельным минералом с туннельной структурой и характерными дифракционными и другими признаками [89, 104-107, 131, 132, 192]. Структурную модель тодорокита предложили Р. и В. Бёрнс [104, 105], основу которой составляют ленты из строенных цепочек MnO₆-октаэдров, соединенных

Средние содержания элементов в железомарганцевых конкрециях
Мирового океана и в литосфере (в %) и коэффициенты обогащения
для каждого элемента в конкрециях

Элемент	Мировой океан	Литосфера континентальная [10]	Коэффициент обогащения K_1
---------	---------------	--------------------------------	------------------------------

Главные рудные металлы [39]

Марганец	16,62	0,09	178,0
Железо	15,55	5,7	2,3
Кобальт	0,284	$3,4 \cdot 10^{-3}$	83,5
Никель	0,480	$9,5 \cdot 10^{-3}$	50,5
Медь	0,259	$6,5 \cdot 10^{-3}$	39,8
Цинк	0,078	$8,7 \cdot 10^{-3}$	9,0
Свинец	0,0900	$0,9 \cdot 10^{-3}$	10,0

Редкие и рассеянные элементы [5, 39, 18, 158]

Литий	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	2,0
Рубидий	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	0,14
Цезий	—	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,375
Бериллий	—	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,90
Стронций	0,0875	$3,8 \cdot 10^{-2}$	2,20
Кадмий	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	41,6
Барий	0,2012	$4,5 \cdot 10^{-2}$	4,47
Ртуть	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	108,7
Галлий	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,60
Таллий	$1,60 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	695,6
Скандий	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	2,1
Иттрий	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	5,8
Цирконий	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	4,4
Гафний	$6,63 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	2,5
Германий	—	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,62
Олово	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	19,7
Ванадий	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	2,7
Ниобий	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	3,7
Сурьма	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	250,0
Висмут	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	2500,0
Хром	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,58
Молибден	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	292,3
Вольфрам	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	91,0

общими боковыми ребрами, в туннелях размещаются катионы с большими ионными радиусами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и так далее и молекулы H_2O (см. рис. 1, д). Ф. В. Чухров с соавторами [89] методом рентгено-электронной спектроскопии также получил данные, согласующиеся с предлагаемой Р. и В. Бёрнс моделью структуры тодорокита. Анализ указанных данных позволил Ф. В. Чухрову и др. [89] выделить пять разновидностей этого минерала, отличающихся по параметру a_0 равным 0,488; 0,975; 1,46; 1,95 и 2,44 нм при неизменных $b_0 = 0,248$ и $c_0 = 0,90$ нм. Кроме того, установлено в структуре наличие не только Mn^{4+} , но и Mn^{3+} (а не Mn^{2+} , как считалось ранее).

Химический состав. Начиная с конца 50-х годов, когда были найдены конкреции с высокими содержаниями кобальта и никеля (соответственно, ~ 2% и ~ 1,0%), изучению химического состава этих минеральных образований уделяется повышенный интерес. К настоящему моменту в их составе открыто свыше 80 элементов периодической системы. Такой широкий спектр элементов естественно ставит задачу скорейшего вовлечения конкреций в сферу их промышленного освоения.

К началу 90-х годов собран значительный массив данных по химическому составу океанических конкреций и корок как по Мировому океану, так и по каждому океану в целом [5, 22, 30–34, 60, 61, 63, 64, 71, 110, 158, 185].

Характерной особенностью океанических ЖМК является их обогащенность многими элементами по сравнению со средними концентрациями в земной коре. Проведенный нами расчет коэффициентов обогащения показал (табл. 2), что в конкрециях значительно концентрируются V , Tl , Ir , Mo , Sb , Mn , Hg , содержания которых превышают средние значения концентрации этих металлов в земной коре более чем в 100 раз; Co , Ni , W , Cd , Cu – в 50–100 раз; Sn , Zn , Pb , Pr , Ce , Tm – более 10 раз. Такие элементы как Na , Mg , Ca , Al , Au , Re практически не обогащаются конкреции и корки, в то время как Cr , Gd , Ga , Rb и Cs содержатся в меньшем количестве, чем в земной коре. Полученные нами данные в целом совпадают с литературными.

Содержания химических элементов в ЖМК существенно колеблются как в пределах каждого океана, так и на отдельных участках океана, а также в пределах индивидуальных образцов. Микроэлементы в конкрециях и корках содержатся в количествах, значительно осложняющих изучение их форм нахождения: медь, никель, кобальт составляют десятые доли процента, реже Ni и $\text{Cu} > 1,0\%$ и $\text{Co} \geq 0,5\%$; цинк, свинец, молибден – сотые доли процента, а редкие, редкоземельные и благородные металлы находятся в микроколичествах, как правило, меньше $n(10^{-3} - 10^{-4})\%$. Значительные вариации химического состава объясняются большим разнообразием условий конкрециеобразования, которые делятся на две группы – региональные, контро-

Продолжение табл. 2

Элемент	Мировой океан	Литосфера континентальная [10]	Коэффициент обогащения K_1
<i>Редкоземельные элементы [5]</i>			
Лантан	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	6,4
Церий	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	11,0
Празеодим	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	12,3
Неодим	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	6,7
Самарий	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	5,4
Европий	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	9,0
Гадолиний	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	5,4
Тербий	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5,3
Диспрозий	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	6,5
Гельмий	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	4,9
Эрбий	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	6,9
Тулий	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	11,0
Иттербий	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	6,9
Лютеций	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	2,7
<i>Радиоактивные металлы [5, 158]</i>			
Уран	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	4,8
Торий	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	4,1
<i>Благородные металлы и рений [5]</i>			
Серебро	—	$9,0 \cdot 10^{-6}$	1,0
Золото	$2,48 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	1,5
Платина	$2,50 \cdot 10^{-5}$	—	—
Палладий	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-7}$	—
Иридий	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$	350,0
Рутений	$0,8 \cdot 10^{-6}$	—	—
Радий	$1,3 \cdot 10^{-6}$	—	—
Рений	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-8}$	1,4

лирующие масштабность процесса, и локальные, непосредственно влияющие на вещественный состав конкреций и корок. Кроме того, к важным факторам, определяющим содержание рудных элементов в конкрециях, относятся: глубина залегания, скорости осадконакопления, характер биологической продуктивности вод океана, окислительно-восстановительные условия среды формирования конкреций, минералогия этих стяжений, составы придонных океанических и поровых вод. Д. Кронен [39] и Н. С. Скорнякова [60] считают, что кроме

перечисленных выше факторов необходимо учитывать еще следующие: сорбционную природу связи микроэлементов с минералами марганца и железа; кристаллохимические свойства этих минералов; формы нахождения металлов в океанической воде. При этом роль и вклад каждого из указанных выше факторов изучены пока недостаточно.

В настоящее время для трех океанов — Тихого, Индийского, Атлантического — с помощью математической статистики проведена геохимическая характеристика ЖМК. Используя методы парной корреляции и главных компонент факторного анализа, установлены следующие основные геохимические ассоциации [30–32, 34, 58, 69, 71, 115]: Mn–Ni–Cu–Co–Zn–Mo–Ba; Fe–Co–Pb–Ti–V–Sr–Nb. Геохимическая специализация ЖМК, основанная на корреляционных связях элементов, определяется прежде всего содержанием главных компонентов — марганца и железа, а величина их отношения является геохимическим критерием разделения различных генетических типов конкреций. В соответствии с классификацией П. Хальбаха с соавторами [143] конкреции по величине отношения Mn/Fe делятся на диагенетические — Mn/Fe=2,5–10 и более, обычно 4 и гидрогенные (седиментационные) — Mn/Fe < 2,5. В отечественной практике исследования ЖМК получила развитие классификация Н. С. Скорняковой [61], основанная на совокупности данных по текстурно-структурным особенностям, минеральному и химическому составу, и в частности поведению малых элементов при селективном растворении конкреций и корок. Н. С. Скорнякова выделяет три типа конкреций: 1) седиментационные характеризуются величинами Mn/Fe менее 2,5; 2) диагенетические — отношением Mn/Fe более 4; 3) седиментационно-диагенетические (промежуточные между двумя основными типами) — 2,5–5.

Для пяти основных рудных элементов ЖМК — марганца, железа, никеля, меди и кобальта установлено четыре типа геохимических ассоциаций: 1) Mn–Ni–Cu(Ni–Cu); 2) Ni–Cu–Co; 3) Co или Fe–Co (кобальтбедная) и 4) 2 Co (кобальтбогатая), которые в свою очередь подразделяются на подтипы в зависимости от преобладания в составе ЖМК того или иного элемента. Первые два типа характерны для конкреций абиссальных котловин, тогда как третий и, особенно, четвертый для кобальтоносных корок и конкреций подводных гор и возвышенностей.

Если основные рудные элементы изучены достаточно детально, то информация по редким (молибдену, иттрию, висмуту, кадмию и др.), благородным (золоту, серебру, платиноидам), радиоактивным (урану, торию) элементам сводится, как правило, к их содержанию в ЖМК. По сравнению с известными литературными данными в железомарганцевых корках подводных гор и гайотов Тихого океана отмечаются повышенные концентрации хрома и титана [34].

Минералого-геохимические типы океанических железомарганцевых образований

Тип	Главные рудные минералы		Mn — Fe	ΣCu, Ni, Co, Zn, Pb, %	ΣCu, Ni, Zn — ΣCo, Pb
	Mn	Fe			
Вернадитовый	Вернадит	Ферроксигит	2,0	0,8–1,50	0,50–1,0
Вернадит-бузеритовый	Вернадит, бузерит	"	2,0–3,0	0,65–1,30	1,0–3,0
Бузеритовый	Бузерит, асболан	Гётит	3,0	1,30–2,50	3,0

Значительно больший интерес проявлен к редкоземельным элементам [5, 11, 39, 58, 94, 123, 138, 144, 158]. Факторы, определяющие концентрирование этих элементов в океанических конкрециях и поведение многих из них, изучены недостаточно детально. Существуют различные точки зрения по этому вопросу. Д. Глэсби [136] и Х. Эрлих [122] указывают, что редкие земли поступают из морской воды и на их распределение в конкрециях оказывает влияние минеральный состав терригенного происхождения. Е. Гольдберг и др. [140] считают, что обогащение конкреций редкоземельными элементами объясняется образованием устойчивых комплексов этих элементов с лигандами, находящимися в морской воде.

В конкрециях и корках содержание РЗЭ изменяется в широком диапазоне [5, 6, 97, 168] и, как правило, с тенденцией уменьшения от верхних слоев к нижним. Корреляционный анализ между основными компонентами ЖМК и редкоземельными элементами показал, что они связаны в основном с Fe-фазой [5, 6, 11, 111, 181], в меньшей степени с фосфором [5]. Аналогичная зависимость наблюдается в поведении Со и РЗЭ, т. е. конкреции, обогащенные кобальтом, содержат и повышенные концентрации редкоземельных элементов. Среди редких земель в составе тихоокеанских конкреций преобладают легкие: лантан, церий, неодим, которые составляют до 80–90% от всей массы редкоземельных элементов; наиболее высокие концентрации характерны для церия – до 0,16% [34]. Е. Гольдберг [139] и Д. Пайпер [180] также установили, что Се обогащает железомарганцевые образования, и считают, что положительная аномалия в конкрециях и отрицательная в океанской воде указывает на гидрогенный источник церия. Г. Н. Батурин [5, 6] установил, что в глубоководных конкрециях групповой состав РЗЭ оказался иным, что свидетельствует о другом источнике их накопления – подстилающие осадки или взвешенное вещество, т. е. склоняется в пользу диагенетического источника редких земель в конкрециях.

Таким образом, из анализа литературного материала наблюдается определенная взаимосвязь между химическим и минеральным составом океанических конкреций и корок. По данным разных авторов выявляется единая закономерность: никель, медь, цинк входят в состав бернессита и 1 нм фазы, которая может быть представлена бузеритом, асболан-бузеритом и другими марганцевыми минералами, тогда как свинец, титан, ванадий концентрируются в Fe-вернадите. Отмеченная взаимосвязь достаточно четко коррелирует с ранее приводимыми геохимическими ассоциациями элементов. Особое место занимает кобальт, который может присутствовать как в минералах марганца, так и железа. В настоящее время единой точки зрения по данному вопросу нет.

Несмотря на широкий диапазон колебаний вещественного состава среди океанических ЖМК выделяются конкреции и корки, обогащен-

ные цветными металлами и представляющие промышленный интерес. Поля промышленных конкреций, как правило, характеризуются значительной устойчивостью минерального и химического состава, что позволяет провести их минералого-геохимическую типизацию. По особенностям минерального и химического состава отчетливо выделяются два основных минералого-геохимических типа океанических ЖМК – вернадитовый и бузеритовый, а вернадит-бузеритовый тип занимает промежуточное положение (табл. 3).

Вернадитовый и бузеритовый типы конкреций кроме минерального и химического состава различаются также условиями залегания. Вернадитовые конкреции и корки встречаются на вершинах подводных гор и склонах океанических холмов, а бузеритовые конкреции образуют поля на дне океанических впадин. Таким образом, минералого-геохимическая типизация конкреций хорошо согласуется с генетической классификацией, по которой вернадитовые конкреции рассматриваются как гидрогенные (седиментационные), бузеритовые – как диагенетические, а вернадит-бузеритовые – как седиментационно-диагенетические.

1.2. СОВРЕМЕННЫЕ МОДЕЛИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ В ОКЕАНИЧЕСКИХ КОНКРЕЦИЯХ И КОРКАХ

Океаническая среда, в которой образуется и накапливается рудное вещество конкреций, представляет собой уникальный солевой резервуар нашей планеты, в котором содержатся практически все элементы периодической системы Д. И. Менделеева. Концентрации большинства из них, в первую очередь цветных и редких металлов, не превышают, как правило, сотых, а во многих случаях и тысячных миллиграммов на литр. Такие содержания металлов настолько незначительны, что вопросы о механизмах концентрирования и формах

нахождения металлов ЖМК, которые являются важнейшими в проблеме океанического рудообразования, по-прежнему остаются дискуссионными. Все многообразие различных точек зрения по данному вопросу сводится по сути к следующим процессам: либо малые элементы соосажаются с основными рудными компонентами (Mn и Fe) конкреций и корок, либо они адсорбируются на образовавшейся активной (в силу своей химической природы) поверхности ЖМК. Несмотря на то, что наибольшее развитие получило второе направление исследований, следует, по-видимому, считать, что для элементов разной геохимической специализации возможно сочетание различных механизмов их поступления в конкреции и корки.

В настоящее время общепризнано, что одним из основных механизмов накопления металлов в ЖМК является хемосорбционный процесс, контролирующий распределение микроколичеств цветных, редких, редкоземельных и других металлов в системах: металлоносные осадки – поровые воды – конкреции и субстрат коренных пород подводных кор и возвышенностей – океанская вода – корки [12–15, 52, 151, 191]. Ионный обмен и сорбционные процессы играют важную роль при глубоководном океаническом минералообразовании [76, 80]. Установлено, что за счёт процессов сорбции гидроксидами марганца, железа, глинистыми минералами удается извлечь значительные количества металлов из океанской воды [172, 196].

Сорбционные свойства природных оксидов и гидроксидов марганца и железа изучены мало, тогда как синтетическим аналогам этих соединений посвящено большое количество публикаций. В экспериментальных исследованиях широкое распространение получили работы, ведущиеся в двух направлениях: 1) изучаются ионообменные свойства различных модификаций оксида или диоксида марганца и оксида железа (III); 2) изучается адсорбция какого-либо металла на одной из модификаций MnO_2 -фазы. В результате этих исследований определены основные физико-химические характеристики поверхностей оксигидроксидов марганца и железа – удельная поверхность, заряд, pH нулевого заряда ($pH_{н.з.п.}$), зарядная ёмкость. Природа сорбционных свойств оксидных соединений в первую очередь связывается с зарядом их поверхности, который зависит от pH растворов. В области низких значений pH поверхность оксидных соединений марганца и железа заряжена положительно, с повышением pH до определенного значения положительный заряд понижается до нуля, а затем при дальнейшем росте pH поверхности эти соединения приобретают отрицательный заряд. Экспериментально показано, что $pH_{н.з.п.}$ синтетических оксигидроксидов марганца (δ - MnO_2 , бёрнессит) в растворах хлорида натрия характеризуется низкими значениями 1,5–2,8, тогда как для гидроксидов железа, в частности гётита, характерны более высокие значения – 7,5–8,3 [145, 162, 169]. Гидроксиды

марганца и железа характеризуются развитыми поверхностями. В зависимости от условий и методов определения удельная поверхность искусственных δ - MnO_2 и бёрнессита колеблется в пределах 70–350 м²/г [162, 169, 188], а у гётита составляет 157 м²/г [4]. Таким образом, низкие значения $pH_{н.з.п.}$ и большие размеры поверхности оксигидроксидов марганца обуславливают тот факт, что по сравнению с аналогичными соединениями железа в условиях океанской воды с $pH \sim 8$ эти соединения имеют наивысшие значения заряда поверхности и зарядной ёмкости [169].

Остановимся несколько подробнее на сорбционных свойствах синтетических δ - MnO_2 и бёрнессита, являющихся аналогами природных минералов конкреций и корок, которые характеризуются рядом интересных особенностей и изучены достаточно детально.

Установлено [163], что потенциалопределяющими ионами δ - MnO_2 являются ионы OH^- и H^+ . Относительно других оксигидроксидов ($FeOOH$) и оксидов (SiO_2) синтетическая δ - MnO_2 обладает наибольшим числом активных центров, которые между главными ионами морской воды распределяются следующим образом: $H^+ \gg Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$. Адсорбционная ёмкость свежесаженной δ - MnO_2 очень высока, в частности по Mn^{2+} составляет 0,3; 1,0 и 2,0 моль Mn^{2+} /моль MnO_2 при $pH=5$; 8; 9 соответственно [162]. Кроме того, сорбция цветных металлов на гидроксидах марганца сопровождается вытеснением в жидкую фазу ионов H^+ , катионов Na^+ и K^+ (из Na- или K-фазы), а также катионов Mn^{2+} [135, 169, 188].

Результаты изучения сорбционных процессов, протекающих на поверхности δ - MnO_2 , показали, что катионы щелочных металлов сорбируются за счёт электростатического притяжения отрицательно заряженной поверхностью δ - MnO_2 при $pH > pH_{н.з.п.}$ [169, 174]. Катионы цветных металлов продолжают сорбировать и при $pH_{н.з.п.}$. Адсорбция этих металлов резко возрастает с увеличением pH, а при его уменьшении (обратный процесс) наблюдается необратимость, которая в наибольшей степени проявляется для катионов кобальта (Co^{2+}).

Особое поведение кобальта в сорбционных процессах, протекающих с участием различных модификаций оксигидроксидов марганца, отмечено в ряде работ [101–103, 119, 120, 159]. Предлагаются различные модели извлечения кобальта из океанской воды этими соединениями, многие из которых связываются с первоначальной адсорбцией Co^{2+} на поверхности δ - MnO_2 , затем окислением до Co^{3+} с последующим вхождением его в структурные позиции минерала [102, 119]. Р. и В. Бёрнс [101, 103] считают, что замещение структурного марганца Co^{3+} является доминирующим процессом при его сорбции оксидами марганца вследствие близости ионных радиусов Co^{3+} (0,0525 нм) и Mn^{4+} (0,054 нм), тогда как замещение кобальтом железа в составе фазы $FeOOH \cdot H_2O$ невозможно из-за значительно большего радиуса Fe^{3+} (0,0645 нм).

Данный механизм экспериментально подтвержден при извлечении кобальта на синтетическом бёрнессите [119], а методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что в конкрециях кобальт преимущественно находится в степени окисления +3 [120].

Исходя из приведенной геохимической специализации (см. разд. 1.1) видно, что свинец входит в один ряд с кобальтом и, следовательно, его поведение должно быть подобно последнему. Действительно, наряду с повышенным содержанием кобальта в корках подводных гор возрастает и содержание свинца. Объяснение данному явлению дали С. Ван дер Вейн и Е. Круйссинк [194], которые экспериментально доказали, что это обусловлено адсорбцией Pb на поверхности δ -MnO₂. Р. и В. Бёрнс [103] дали другое объяснение, предположив, что свинец в наиболее окисленном состоянии (Pb⁴⁺) замещает Mn⁴⁺ в δ -MnO₂. Однако Д. Кронен [39] считает этот процесс маловероятным из-за существенной разницы в ионных радиусах (Pb 0,0775 нм, Mn 0,054 нм), что, по видимому, ограничивает подобное явление, и склоняется к выводу С. Ван дер Вейна и Е. Круйссинка.

В. Штумм и Дж. Морган [186] предположили, что адсорбция Cu, Ni, Zn и Pb на оксигидроксидах марганца и железа может объяснить первоначальную фиксацию металлов в конкрециях, а И.М. Варенцовым с соавторами [12–15] и В.С. Путилиной и И.М. Варенцовым [52–54] экспериментально было установлено, что искусственные гидроксиды марганца эффективно поглощают цветные металлы (Cu, Ni, Co), железо (II) из однокомпонентных растворов и растворов, содержащих как главные ионы морской воды, так и органический компонент. Полученные результаты по сорбции металлов на синтетических оксигидроксидах марганца и железа позволили И. М. Варенцову с соавторами, В. С. Путилиной и И. М. Варенцову, Р. и В. Бёрнс [103], Р. Джiovаньоли [130], Д. Кроутер и др. [119], П. Логанатан и Р. Виган [151] и Дж. Меррей и Р. Бревер [172] сделать вывод о сорбционном концентрировании металлов из океанской среды минералами железомарганцевых конкреций и корок. Но в еще большем количестве встречаются публикации, в которых авторы, не приводя ни одного результата по сорбции (десорбции) цветных металлов, тем не менее считают, что они накапливаются в ЖМК за счет сорбционных процессов. Однако экспериментальных работ, доказывающих наличие сорбционных свойств океанических ЖМК, крайне мало и носят они фрагментарный характер.

В экспериментальных исследованиях получили развитие два направления: селективное выщелачивание металлов и непосредственное изучение сорбции металлов на ЖМК.

Метод кислотного выщелачивания металлов позволяет определить возможную форму их нахождения в марганцевой или железистой фазах. Однако этот метод не отражает всей полноты картины, поскольку в процессе эволюции ЖМК могли протекать процессы внутрикон-

креционного диагенеза, сопровождающиеся изменением как минерального состава, так и миграцией химических элементов из одной минеральной фазы в другую. Поэтому для более корректной интерпретации результатов, свидетельствующих о сорбционной природе малых элементов в марганцевых или железистых минералах, необходимо проведение опытов по сорбции и десорбции металлов на указанных фазах. Анализ литературного материала показал, что в настоящее время отсутствует комплексный подход в решении единой проблемы — сорбционного концентрирования малых металлов в ЖМК, а две взаимосвязанные задачи решаются независимо друг от друга.

Второе направление исследования так же, как и первое, немногочисленно по библиографическим данным. С. Ван дер Вейн и Е. Круйссинк [194] поставили эксперименты по адсорбции Co и Pb и пришли к выводу, что эти металлы накапливаются в ЖМК адсорбционным способом. Е. С. Базилевская [3] экспериментально показала, что с помощью реакций ионного обмена возможно вытеснение сорбированного из океанской воды Mn²⁺ более активными ионами Cu²⁺ и Ni²⁺. С помощью метода меченых атомов установлено, что по сравнению с подстилающими осадками конкреции характеризуются наибольшей сорбционной способностью по отношению к ионам Mn²⁺, которые, как считают авторы, поглощаются с помощью хемосорбции [69, 70]. Н. Такематсу [191], Л. Балистрери и Дж. Меррей [99] также считают, что гидроксиды марганца превосходят другие твердые фазы океанской среды в процессах извлечения металлов из морской воды. Н. В. Пронина с соавторами [50, 51] изучала процесс поглощения Ni и Co из морской воды железомарганцевыми конкрециями Балтийского моря. На основании полученных результатов сделаны выводы, что: 1) конкреции селективно поглощают эти металлы, которые в значительной степени фиксируются в минералах конкреций в неионообменной форме; 2) процесс поглощения является многостадийным: ионный обмен, окисление и дегидратация поглощенных форм Ni и Co, формирование шпинелевидных соединений с примесью гетерогенита (CoOОН). Ряд исследователей [176] изучал адсорбцию катионов цветных металлов (Cu, Pb, Co, Zn, Ni и Cd) на образцах глубоководных конкреций, обогащенных Fe и Co или Mn, Cu и Ni. Они установили высокую адсорбционную способность конкреций к данным металлам и показали, что химический состав железомарганцевых образований практически не влияет на процесс адсорбции ионов цветных металлов. Можно констатировать отсутствие информации по вопросу о вхождении в ЖМК редких (Cd, Co, Y и др.) и редкоземельных элементов. Е. Гольдберг [141] предположил следующий механизм вхождения Се в ЖМК: Се³⁺ окисляется в океанской воде при определенном окислительно-восстановительном потенциале до слаборастворимого Се⁴⁺ и затем входит в марганцевые фазы конкреций.

Провести сравнительную оценку существующих моделей сорбционных процессов не представляется возможным из-за неадекватности допущений, применяемых в различных работах, а также из-за сложности идентификации компонентов в рассматриваемых системах. На основании результатов изучения сорбционных процессов, протекающих на поверхностях гидроксидов, большинство исследователей считает, что в процессе формирования конкреций основополагающим является хемосорбционное поглощение катионов цветных металлов гидроксидами марганца и железа из растворов — придонная вода и поровые воды осадков. Однако следует отметить, что так как в этих моделях не учитываются структурные особенности минералов, в первую очередь, марганца, то предлагаемые механизмы, в частности, хемосорбция, в значительной степени формально отражают процессы накопления и перераспределения цветных металлов сформировавшихся конкрециями. При этом роль ионного обмена в процессах сорбционного извлечения цветных металлов марганцевыми и железистыми минералами конкреций остается невыясненной. В этой связи представляется важным изучить ионообменные процессы, протекающие во всем объеме рудных минералов конкреций.

1.3. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Среди широкого круга вопросов, охватывающих проблему железомарганцевых конкреций в целом, постановка задачи систематического изучения их сорбционных свойств явилась новой и нетрадиционной. В этой связи в течение длительного периода экспериментальные исследования лимитировались малой представительностью проб, узким набором образцов. Нам была предоставлена возможность расширить спектр исследуемых объектов, включая представительные пробы конкреций Тихого и Индийского океанов. Это позволило более детально рассмотреть существующие вопросы с качественно новых позиций, аргументировать высказываемые предположения более фундаментальным экспериментальным материалом.

Все образцы конкреций были предоставлены с геологических полигонов, подвергшихся детальному комплексному геолого-геохимическим исследованиям, результаты которых обобщены в отечественных монографиях [31, 32, 33, 34]. Последнее обстоятельство, а также ограниченный круг поставленных задач позволил максимально сжато охарактеризовать химический и минеральный составы исследуемых образцов. Кроме того, учитывая специфические особенности конкреций, к работе были привлечены материалы, относящиеся к возможным аналогам марганцевой фазы конкреций, а именно образцы природного тодорокита и синтетического диоксида марганца.

В свою очередь систематическое изучение взаимодействия конкреций и их синтетического аналога с растворами электролитов дало возможность не только выявить новые физико-химические свойства конкреций, но и получить широкий спектр продуктов их модифицирования, использование которых в исследовательской практике позволило расширить возможности рентгенографии, ИК-спектрскопии, термографии, электронной микроскопии при диагностике марганцевых минералов конкреций и корок.

Одновременно с проведением экспериментальных работ велся поиск наиболее рациональных путей исследования. Как известно, большие различия в селективности и механизмах сорбции, разнообразие и специфичность назначения неорганических сорбентов, а в случае конкреций сложность их химического и минерального составов не позволяют проводить исследования неорганических сорбентов в целом, и конкреций в частности, по единым стандартным методикам. Все это послужило основанием для разработки рационального комплекса методов оценки сорбционных свойств конкреций, построенного на приемах широко используемых в практике исследования неорганических ионообменников с внесением необходимых коррективов, учитывающих специфические черты конкреций и корок.

Исходные материалы. Материалом для исследования послужили образцы железомарганцевых конкреций и корок пелагических районов Тихого океана, собранные в различные годы в рейсах научно-исследовательских судов Института океанологии АН СССР (коллекции Н. С. Скорняковой и Ю. А. Богданова), а также объединенные пробы железомарганцевых конкреций Тихого и Индийского океанов, представленные ЦНИГРИ (табл. 4). Особо следует подчеркнуть, что часть полученных проб относится к главной конкреционной провинции Тихого океана — зоне трансформных разломов Кларифон-Клиппертон.

В табл. 5 приведен химический состав железомарганцевой составляющей конкреций, включая содержание алюмосиликатного компонента ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) и воды. В свете поставленных задач и физико-химических особенностей ЖМК такой вид информации об их химическом составе позволил не только сократить трудоемкость химико-аналитических работ, но и в значительной степени упростить обработку экспериментальных результатов.

Содержание алюмосиликатной части конкреций изменяется в пределах от 6,01 до 26,29%, в состав которой входит относительно ограниченный набор элементов (табл. 6). Обезвоживание всех образцов происходит в интервале температур 30–300°C, что указывает на цеолитный характер воды.

Для исследуемой группы образцов отмечаются значительные вариации в содержании главных рудных компонентов с сохранением основных черт геохимического облика ЖМК из данных районов

Таблица 4

Общая характеристика исследуемых океанических конкреций и корок

№ обр.	Место взятия пробы	Глубина залегания, м	Масса пробы, кг	Морфологические признаки ЖМК
<i>Тихий океан</i>				
1	Северо-западная часть Центральной котловины	5540	0,2	Шаровидные: размер 3—4 см, поверхность асимметричная
2	Северо-Восточная котловина	5210	0,2	Шаровидные: размер 3—4 см, поверхность крупноглобулярная
3	Центральная котловина	3380	0,3	Корковые: размер до 15 см, поверхность гладкая
4	Южная котловина	4860	0,5	Шаровидные: размер 3—5 см, поверхность микрошероховатая
5	Провинция Клариион-Клиппертон	4980	0,5	Эллипсоидные лепешковидные и обломки: размер до 7 см, поверхность асимметричная
6	Полигон Срединно-Тихоокеанских гор	1940	2,0	Корки и их обломки: размер 2—4 см, поверхность гладкая
7	Подводные горы Срединно-Тихоокеанского хребта	1650	2,0	Корки (обломки): размер до 10 см, поверхность гладкая
8	Провинция Клариион-Клиппертон	5500	35,0 (объединенная проба)	Шаровидные и их обломки: размер до 10 см, поверхность крупноглобулярная
<i>Индийский океан</i>				
9	Поле Дамантина	4180	4,0 (объединенная проба)	Шаровидные: размер 7—8 см, поверхность крупноглобулярная
10	Западно-Австралийская котловина	5750	7,0 (объединенная проба)	Сростковые и их обломки: размер 2—5 см, поверхность гладкая

Мирового океана. Сумма Fe + Mn изменяется в пределах от 24,1 до 38,1%, отношение Mn/Fe от 0,91 до 5,85. Отношение Mn/Fe тесно связано с содержаниями Cu, Ni, Co, включая и суммарные. С возрастанием отношения Mn/Fe наблюдается увеличение содержания Cu и Ni (Σ Cu, Ni), а также Σ Cu, Ni, Co. Сравнительный анализ показывает (рис. 2), что эта взаимосвязь наиболее четко проявляется для Cu, Ni, Co и во всем интервале изменения Mn/Fe для исследуемых образцов носит прямопропорциональный характер. Кроме того, как показывают результаты фазового анализа (см. табл. 6), с железомарганцевой составляющей связана значительная часть катионов щелочных и щелочноземельных металлов, которые в отличие от цветных представлены и в алюмосиликатной части конкреций.

Таблица 5

Химический состав океанических конкреций

№ п/п	Содержание элементов в железомарганцевой части, %										Mn/Fe	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %	
	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Zn	Pb	Na	K	Ca				Mg
1	19,70	12,00	0,41	0,51	0,24	0,03	0,09	1,22	0,41	1,25	1,56	1,64	20,73	17,00
2	27,60	5,70	0,89	0,94	0,14	0,08	0,05	1,83	0,85	1,50	1,39	4,84	15,95	16,02
3	13,30	12,40	0,27	0,33	0,12	0,04	0,14	1,76	0,51	1,62	1,13	1,07	24,60	18,70
4	12,50	13,70	0,12	0,17	0,45	0,04	0,08	1,18	0,47	1,34	2,19	0,91	20,91	18,91
5	23,30	5,10	0,85	0,96	0,23	0,10	0,05	1,61	0,63	1,27	2,36	4,57	20,81	15,81
6	15,00	12,86	0,07	0,26	0,55	0,06	0,11	1,22	0,38	2,91	1,05	1,17	22,40	18,10
7	24,20	10,38	0,07	0,46	0,52	0,04	0,20	0,45	0,27	3,35	1,04	2,04	6,01	20,00
8	26,8	4,56	1,04	1,08	0,20	0,12	0,06	1,73	0,72	1,30	1,73	5,85	19,50	17,47
9	18,35	6,75	0,46	0,60	0,25	0,07	0,10	1,75	0,96	2,12	1,39	2,72	19,52	13,50
10	15,0	9,14	0,32	0,28	0,09	0,12	0,06	1,22	0,45	1,12	1,63	1,64	26,29	13,30

Таблица 6

Распределение металлов между растворимой и нерастворимой (HCl + H₂O₂) частями конкреций

№ обр.	Образцы ЖМК	Содержание металлов, %								
		Na	K	Mg	Ca	Ba	Cu	Ni	Co	Zn
1	Исходный	0,83	0,29	1,45	1,16	0,34	0,41	0,50	0,25	0,03
		0,39	0,12	0,11	1,09	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Со-форма	0,13	0,12	1,06	0,35	0,19	0,41	0,38	3,20	0,02
2	Исходный	1,86	0,59	1,33	1,40	0,27	0,93	0,89	0,14	0,08
		0,17	0,26	0,06	0,10	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Со-форма	0,14	0,06	0,73	0,29	0,22	6,83	0,79	0,14	0,06
3	Исходный	1,56	0,33	1,07	1,60	0,21	0,27	0,32	0,11	0,04
		0,20	0,18	0,06	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Со-форма	0,09	0,12	0,51	0,15	0,13	6,12	0,18	0,11	0,02
		0,20	0,18	0,06	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,10

Примечание. В числителе растворимая часть, в знаменателе нерастворимая.

Как известно, содержание главных рудных компонентов находится в тесной связи с морфогенетическим типом и минеральным составом конкреций. Методом порошковой дифрактометрии получено первое самое общее представление о минеральном составе исследуемых образцов ЖМК. Алумосиликатная составляющая характеризуется

Минеральный состав океанических

Фаза	1	2	3	4
Алумосиликатная	Кварц, плагиоклаз, слюда, глинистые минералы	Кварц, плагиоклаз, глинистые минералы.		Кварц, плагиоклаз
Марганцевая	Бузерит, бёрнессит*, асболан*	Бузерит	Fe-вернадит	

*Слабое проявление рефлексов, характерных для данной фазы.

ΣCu, Ni, Co, %

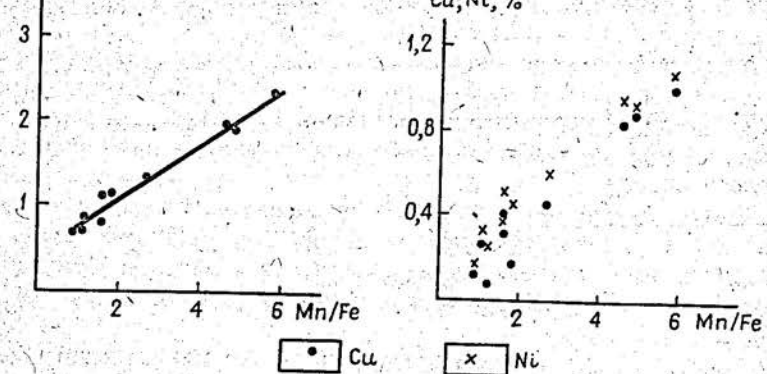


Рис. 2. Зависимость содержания Cu, Ni и ΣCu, Ni, Co от отношения Mn / Fe в исходных образцах конкреций

однотипностью и представлена кварцем, плагиоклазом, глинистыми минералами (табл. 7). Кроме того, в обр. 1 отмечено присутствие слюды, в обр. 3 – полевых шпатов, а в обр. 8 – филлипсита. Диагностика марганцевых минералов ЖМК проводилась методами рентгеновской дифрактометрии с использованием методики Ф. В. Чухрова с соавторами [89] и микродифракцией электронов. В соответствии с полученными результатами исследуемые образцы относятся к трем минералого-геохимическим типам ЖМК: бузеритовому – обр. 1, 2, 5 и 8, вернадитовому – обр. 3, 4, 6 и 7 и вернадит-бузеритовому – обр. 9 и 10. Основным марганцевым минералом образцов первого типа является бузерит-1, в ассоциации с которым в подчиненном количестве находится бёрнессит (кроме обр. 2) и асболан (обр. 5 и 8), второго

конкреций и корок (обр. 1–10)

Таблица 7

5	6	7	8	9	10
Кварц, плагиоклаз, глинистые минералы	Кварц, плагиоклаз, апатит	Кварц, плагиоклаз, глинистые минералы, филлипсит	Кварц, плагиоклаз, глинистые минералы, филлипсит	Кварц, плагиоклаз, глинистые минералы	Кварц, плагиоклаз, глинистые минералы
Бузерит, бёрнессит*, асболан*	Fe-вернадит	Бузерит, бёрнессит*, асболан*	Бузерит, бёрнессит*, асболан*	Вернадит, бузерит*	Вернадит, бузерит*

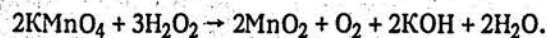
типа — Февернадит и, наконец, в обр. 9 и 10 вернадит с подчиненным количеством бузерита-I. При этом хорошо окристаллизованным является бузерит-I, входящий в состав обр. 2, 5 и 8.

Железистая фаза исследуемых образцов была представлена очень слабо окристаллизованным оксигидроксидом железа. При этом в бузеритовых конкрециях идентифицировать железистый минерал не удалось, тогда как в вернадитовых корках установлено присутствие Mn-ферроксиита.

Таким образом, вышеприведенная совокупность химико-минералогических характеристик исходных образцов ЖМК показывает, что они достаточно полно отражают вариации вещественного состава железомарганцевых образований различных районов Мирового океана.

Учитывая современные представления о минералогии 1,0 нм марганцевой фазы конкреций к работе был привлечен один из ее возможных аналогов — природный тодорokit (коллекция А. Брито, Чарко-Редондо, Куба), характеризующийся следующим химическим составом (в %): SiO₂ 3,81; TiO₂ 0,03; Al₂O₃ 1,06; CaO 8,44; BaO 0,66; MgO 0,89; Na₂O 0,96; K₂O 1,10; Fe₂O₃ 0,42; MnO 7,71; MnO₂ 58,74; CO₂ 7,46; H₂O[±] 0,34.

В качестве второго аналога ЖМК был использован синтетический материал — диоксид марганца. Однородность и простота минерального и химического состава синтетических продуктов в значительной степени облегчают интерпретацию экспериментальных результатов. В свою очередь сравнительная оценка экспериментальных данных, полученных на синтетических и природных образцах — минералогически и структурно близких объектах, позволяет более широко рассмотреть поставленные вопросы. Для приготовления синтетического диоксида марганца была использована реакция взаимодействия перманганата калия с пероксидом водорода:



При комнатной температуре к раствору KMnO₄ (0,1 моль/л) порциями приливали необходимое по реакции количество H₂O₂ (3%). Полученный осадок диоксида марганца отфильтровывали на бумажном фильтре. Затем влажный осадок переносили в фарфоровую чашку и замораживали при $t = -7^\circ\text{C}$. Гранулированный диоксид марганца высушивали при комнатной температуре (обр. 1). По результатам химического анализа К-образец содержал 2,95% калия. Для получения диоксида марганца, не содержащего посторонних ионов (K⁺, Mn²⁺; Mn³⁺), К-образец помещали в ионообменную колонку, где обрабатывали 0,1 н. раствором HNO₃ (Н-образец). Отмытый и высушенный Н-образец отвечал формуле MnO_x · zH₂O, где $x = 1,98$; $z = 2...3$. Известно, что после кислотной обработки и высушивания диоксид марганца значи-

тельно теряет свою сорбционную ёмкость. В этой связи основная часть полученного диоксида марганца была переведена в солевую форму путем обработки Н-образца 1 н. раствором NaNO₃. Перевод диоксида марганца в Na-форму обеспечивал стабильность сорбционной ёмкости при длительном его хранении в воздушно-сухом состоянии. Методом рентгенографии установлено, что диоксид марганца (К-, Н- и Na-образцы) относятся к δ-MnO₂, который, как известно, является синтетическим аналогом вернадита.

При нагревании синтетического вернадита также протекают процессы обезвоживания и выделения кислорода за счет диссоциации MnO₂. Обезвоживание образцов вернадита происходит в интервале температур от 30 до 370°C, что соответствует удалению цеолитной воды. Кроме того, для Na-формы наблюдается экзотермический эффект кристаллизации перманганата натрия в интервале температур 460–550°C. В отличие от Na-формы при нагревании Н-формы вернадита происходит конденсация ОН групп. При слабом нагревании это приводит к снижению обменной ёмкости, а при нагревании выше 480–550°C к полной ее потере.

Методы исследования. Для установления закономерностей поведения океанических ЖМК в водных растворах электролитов были использованы следующие методы: 1) ионного обмена; 2) кислотного декатионирования; 3) изучения устойчивости минералов в различных средах; 4) методы модифицирования конкреций и корок.

В основу наших исследований положен метод ионообменных реакций между океаническими конкрециями и водно-солевыми растворами металлов, который включал в себя: 1) снятие кинетических кривых сорбции ионов металлов; 2) снятие кривых потенциометрического титрования; 3) в статических условиях изучение ионообменных равновесий при постоянной суммарной концентрации противоположных ионов; 4) фронтальный анализ модельных растворов и др.

Изучение кинетики сорбционных процессов проведено методом ограниченного объема в статических условиях. Преимуществами этого метода являются простота постановки эксперимента, возможность работы с небольшим количеством изучаемого материала и в получении всей кинетической кривой в одном эксперименте. Равномерное распределение концентраций ионов в объеме раствора, а также незначительное изменение концентраций реагирующих веществ (менее 0,001%) достигалось за счет высоких концентраций модельных растворов, больших отношений Ж:Т при интенсивном перемешивании жидкой и твердой фаз. Для оценки кинетических характеристик сорбционных процессов были получены зависимости скорости сорбции катионов металлов от размера частиц, концентраций растворов и температурного режима, позволившие оценить время установления равновесия. При изучении кинетики сорбции ионов металлов исполь-

зованы следующие экспериментальные данные: интегральные кинетические кривые, характеризующие зависимость общего количества сорбированного вещества в объеме сорбента от времени:

$$Q_{\tau} = f(\tau); F = f(\tau),$$

где Q_{τ} — общее количество иона, сорбированного из раствора на единицу массы ионита за время τ , F — степень достижения равновесия.

Для характеристики кислотно-основных свойств конкреций использовались методы определения водородного показателя изопотенциального состояния поверхности ($pH_{изс}$) и снятия кривых потенциометрического титрования. Определение $pH_{изс}$ и снятие кривых титрования проведено методом отдельных навесок при постоянном солевом фоне ($\mu = 0,1$ KCl; NaCl). Значение $pH_{изс}$ установлено графически; точка пересечения прямолинейного участка зависимости pH ($pH = pH_{нач} - pH_{равн}$) от исходного значения водородного показателя электролита ($pH_{нач}$). Кривые потенциометрического титрования позволяют определить тип и число активных групп сорбента, получить зависимость ёмкости от pH раствора.

Экспериментальное изучение сорбционных равновесий проведено в статических и динамических условиях при комнатной температуре. Для характеристики сорбционных равновесий в растворах с соизмеримыми концентрациями сорбируемых ионов применено исследование сорбции в статических условиях при постоянной суммарной концентрации противоионов ($C_0 = C_A + C_B = 0,1$ н.) и переменных значениях концентраций каждого из ионов (изменяющихся в пределах выбранных значений C_0), при $J : T = 100$. Равновесные составы твердой фазы и раствора затем выражали в виде зависимости эквивалентной доли обменивающихся ионов в твердой фазе $N^{\pm}_i = g_i/g_0$ от эквивалентной доли в жидкой ($N_i = C_i/C_0$). Графическое изображение результатов изучения сорбционных равновесий представлено в виде изотерм обмена на четырехугольных диаграммах Розебума.

Экспериментальное изучение равновесий в бинарных системах сводилось к определению концентрационных констант обмена (K_c), сорбционных ёмкостей. Расчет на их основе термодинамических констант обмена (K_r) и изменений свободной энергии (ΔG) проведен для ионообменных равновесий щелочных металлов. В отличие от щелочных металлов изучение равновесий в системах щелочной — цветной металлы и цветной Me_1 — цветной Me_2 из-за сложных механизмов взаимодействия цветных металлов с ЖМК сводилось лишь к определению сорбционных ёмкостей по соответствующему металлу и построению изотерм обмена.

В статических условиях получены также равновесные характеристики распределения катионов цветных металлов в зависимости от

pH и соотношения микро- и макрокомпонентов. Достижение равновесия устанавливали методом снятия кинетических кривых.

В динамических условиях при пропускании растворов различного состава через колонки, заполненные образцами конкреций, достигший равновесия определяли по равенству составов входящего и выходящего растворов. Таким способом изучено: 1) распределение цветных металлов между твердой и жидкой фазами из двух- и многокомпонентных растворов; 2) подвижность катионов в конкрециях. Экспериментальные данные при изучении сорбционных процессов в динамических условиях приведены в виде зависимости относительных концентраций (C/C_0 , где C — концентрация элемента в пробе; C_0 — концентрация элемента в исходном растворе) сорбируемых ионов в фильтрате от объема пропущенного раствора ($V/V_{сб}$, где V — объем отобранной пробы, мл; $V_{сб}$ — объем сорбента, мл).

Методом кислотного декатионирования проведено систематическое изучение взаимодействия океанических конкреций с растворами серной кислоты в зависимости от параметров проведения процесса: концентрации реагента, температуры раствора, соотношения фаз $J : T$, времени выщелачивания и крупности материала. Изучение поведения металлов при кислотном декатионировании конкреций проводилось в статических условиях.

Устойчивость природных конкреций и продуктов их модифицирования оценивалась по результатам их взаимодействия с водными растворами кислот, щелочей и солей металлов. Нерастворимость марганцевых минералов была доказана химико-аналитическим определением марганца в продуктах соответствующих обработок конкреций. Кроме того, минеральный состав исследуемых образцов океанических конкреций контролировался методами порошковой рентгеновской дифрактометрии и микродифракции электронов.

Для исследования структурных преобразований марганцевых минералов конкреций в процессе контактирования их с водными растворами электролитов был использован следующий комплекс физических методов: порошковая рентгеновская дифрактометрия (ДРОН-3, $Cu - K_{\alpha}$ -монохроматизированное, скорость счетчика $0,5^{\circ}C/мин$), термографический анализ (дериватограф фирмы МОМОД-102, скорость нагревания образца $10^{\circ}C/мин$), ИК-спектроскопия (Спекорд 75-ИК, образцы готовились методом их осаждения на пластину КВг из суспензии в *n*-бутиловом спирте), микродифракция электронов и рентгеновский флуоресцентный анализ.

Условия и техника эксперимента. Подготовка образцов к исследованиям проводилась в зависимости от их представительности. Образцы, ограниченные незначительным весовым количеством, дробились, расщипывались по классам, промывались путем декантации дистил-

лированной водой и высушивались на воздухе. Представительные образцы обрабатывались аналогичным образом с включением двух дополнительных операций: после дробления конкреции расквартовывались, а после ситования классы 1,0...0,50, 0,50...0,25 и 0,25...0,10 мм обогащались методом электромагнитной сепарации для удаления крупных частиц терригенного материала от рудной части конкреций.

Изучение сорбционных свойств ЖМК проводилось при различных физико-химических условиях. Исследование кислотного декатионирования конкреций, кинетических и равновесных закономерностей сорбции ионов металлов проведено в широком диапазоне концентраций и pH растворов. Использование концентрированных растворов солей металлов и больших отношений Ж : Т позволило: 1) применить существующие способы количественного описания ионообменных равновесий на неорганических сорбентах; 2) изучить процессы сорбции, протекающие во всем кристаллохимическом объеме минералов рудной фазы конкреций; 3) выявить основные закономерности взаимодействия всех активных центров конкреций с катионами металлов.

Большое внимание уделено изучению равновесных закономерностей распределения цветных металлов из растворов сложного состава, содержащих микроколичества цветных металлов. Для установления факторов, влияющих на характер взаимодействия изучаемых образцов с катионами цветных металлов, проведено изучение сорбции из модельных растворов, содержащих в качестве макрокомпонента ионы Na^+ , являющегося основным компонентом природных вод, в частности, океанской; и рассолов в зависимости от анионного состава, pH, соотношения микро- и макрокомпонентов.

Для опытов использовались образцы ЖМК различной крупности. Контроль размерности частиц до и после экспериментов (массовые отношения) показал, что измельчение конкреций < 15 %. В динамических условиях опыты проводились при комнатной температуре в колонках с различным соотношением их параметров. После опытов образцы ЖМК отделялись от растворов на бумажных фильтрах, где сорбенты тщательно промывались дистиллированной водой с целью отмывки физически сорбированных ионов и высушивались на воздухе.

Методы химического анализа. Предварительное изучение распределения металлов в исходных образцах и катионных формах между железомарганцевой и алюмосиликатной составляющими ЖМК (см. табл. 5) показало, что основное количество щелочных, щелочноземельных и цветных металлов связано с первой из указанных частей данных образований. Поэтому все результаты, приведенные в данной работе, относятся к железомарганцевой составляющей конкреций и корок. Для определений содержания элементов в рудной части ЖМК до и после экспериментов навески образцов разлагались при

кипячении в концентрированной соляной кислоте с добавлением нескольких капель пероксида водорода в течение 3–5 мин.

Содержание катионов щелочноземельных, цветных и редких металлов в растворе и твердых фазах (с предварительным их разложением) определялось методами атомно-абсорбционной и эмиссионной спектрометрии пламени, а катионов щелочных металлов – методом пламенной фотометрии. Контроль содержания редких элементов – иттрия, молибдена, висмута и др. – в твердых фазах осуществлялся методом рентгено-флуоресцентного анализа. Данные, полученные разными методами, дали хорошую сходимость результатов.

Глава 2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОНКРЕЦИЙ И КОРОК С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Конкреции в условиях естественного залегания постоянно контактируют с придонной водой и поровыми водами осадков, а корки с водой, омывающей подводные горы и возвышенности. При этом ЖМК проявляют химическую устойчивость по отношению к океанской воде (водно-солевому раствору) в зоне геохимического барьера "вода – осадок" и "вода – субстрат коренных пород подводных гор", значения pH которой колеблются в пределах 7,4–8,4. Принимая во внимание данное свойство ЖМК стало очевидно, что необходимо изучить поведение конкреций и корок с водными растворами электролитов. Это имеет важное минералогическое и технологическое значение. Актуальность постановки данной проблемы обусловлена, во-первых, тем, что большинство технологических схем переработки ЖМК частично или полностью основаны на процессах выщелачивания водными растворами электролитов, а, во-вторых, перспективой использования конкреций и корок для концентрирования ценных компонентов из растворов различного состава (сточные воды промышленных предприятий, природные высокоминерализованные воды и другие объекты). В обоих вариантах ЖМК будут взаимодействовать с растворами, значения pH которых могут значительно отличаться от pH океанской воды. Поэтому первостепенная роль в наших исследованиях отводилась определению изменений химического состава и устойчивости океанических конкреций и корок. Примененные методы ионного обмена и кислотного декатионирования позволяют по-новому подойти к изучению форм нахождения цветных и редких металлов и механизмов преобразований марганцевых минералов конкреций и корок.

2.1. ПОДВИЖНОСТЬ МЕТАЛЛОВ ПРИ КИСЛОТНОМ ДЕКАТИОНИРОВАНИИ ОКВАНИЧЕСКИХ КОНКРЕЦИЙ И КОРОК

В настоящее время существует большое количество работ, в которых приводятся результаты селективного растворения конкреций. Цель этих исследований установить формы нахождения металлов: сорбированные, оксидные и гидроксидные, литогенная часть металлов, заключенная в устойчивых к процессам подводного выветривания минералах терригенного или вулканогенного происхождения [5]. Определение соответствующей формы металлов приобретает особое значение как для понимания природы связи микроэлементов с макрокомпонентами ЖМК, так и с технологических позиций — возможностью наибольшего извлечения малых металлов из конкреций и корок.

В течение геологически длительного времени формирование рудной и литогенной составляющих конкреций происходило за счет подвижных форм металлов в океанской среде. Позднее в результате процессов внутриконкреционного диагенеза произошло разделение металлов на подвижные и инертные. Основным критерием для установления форм нахождения металлов в ЖМК является их растворимость в различных реагентах.

Как известно, начало подобным экспериментам было положено в работах В. Бузера и А. Грюттера [109], И. Райли и П. Синхазени [183], которые провели обработку гидроксидов марганца и железа концентрированной соляной кислотой, в результате чего происходит полное растворение этих соединений. Использование растворов восстановительного типа, например, гидросиламина в соляной кислоте или солянокислого гидросиламина в уксусной кислоте также приводит к полному растворению гидроксидов марганца и железа, что отмечали Г. Аррениус [98], Р. Честер и М. Хьюге [113]. Но все эти экспериментальные исследования по своей сути сводятся к определению вещественного состава конкреций, а не к определению форм нахождения металлов в них и не осуществляют разделение самих минеральных фаз конкреций. По-видимому, это связано с отсутствием существенных различий в растворимости высокодисперсных рудных минералов ЖМК, что затрудняет выбор такого селективного реагента, который извлекал бы одну фазу и сопутствующие ей элементы, не оказывая при этом воздействия на другую фазу.

Доказательством этого положения можно считать результаты исследований Н. С. Скорняковой и др. [63], которые проводили фазовое растворение конкреций 2%-ной HCl при 5-минутном кипячении. Такая обработка ЖМК привела не только к извлечению в раствор до 80% всего железа, но и к частичной растворимости марганцевой фазы. Аналогичные результаты получил В. Н. Лукашин [41], который исполь-

зовал для фазового разделения марганцевых и железистых фаз хлорированный спирт. Попытки У. Ферстнера и И. Стоффера [125] по селективному извлечению металлов из конкреций не принесли желаемых результатов; по-видимому, из-за слабой концентрации соляной кислоты (0,3 н.). Предложенная Е. Г. Гурвич и Е. В. Шурыгиной [28] методика фазового анализа конкреций также не может считаться универсальной. При обработке конкреций предполагаемыми реагентами в три стадии происходит постепенный переход как основных рудных элементов, так и связанных с ними малых металлов, что не позволяет выявить четкую корреляцию того или иного металла с марганцем или с железом и соответственно форму их нахождения в конкрециях.

Наиболее близко к решению проблемы селективного извлечения металлов из железомарганцевых конкреций, а, следовательно, и формы их нахождения подошли Е. С. Базилевская [3, 4, 32], Н. С. Скорнякова [61], Н. С. Скорнякова и др. [63], которые использовали для этих целей 1–5%-ные растворы серной кислоты. Установлены ряд важных закономерностей в поведении металлов. Замена соляной кислоты на серную позволила извлекать малые металлы из конкреций не затрагивая при этом оксигидроксиды марганца — извлечение марганца в раствор составляет до 5%. В то же время в растворах серной кислоты растворяется подвижная аморфная фаза железа, а окристаллизованная его часть остается в составе рудной компоненты конкреций. При данных условиях эксперимента в раствор практически полностью переходят Mn^{2+} , Cu, Ni, Zn. Д. Фюрстеноу и К. Хэн [127], Д. Фюрстеноу и др. [128] также установили значительное извлечение в раствор Cu и Ni при отсутствии сколько-нибудь заметного перехода в раствор марганца и железа. Кобальт, в отличие от других цветных металлов, проявляет значительно меньшую подвижность — извлечение его в раствор при обработке ЖМК растворами серной кислоты составляет в среднем 10–20% [4, 63], а по [127, 128] — приблизительно 50%; полное же выщелачивание Co достигается при растворении железомарганцевой составляющей конкреций растворами восстановительного типа.

Интерпретируя полученные результаты, исследователи высказывают различные точки зрения о природе малых металлов в ЖМК. Е. С. Базилевская [3, 4], Н. С. Скорнякова с соавторами [63], С. Мурби [164], С. Мурби и Д. Кронен [165] указывают на сорбционную природу связи Mn^{2+} , Cu, Ni, Zn с марганцевыми минералами, тогда как Co находится в виде кристаллографически связанных катионов в этих минералах. Близкую точку зрения высказывает Н. Такематцу [190], который считает, что Co и Ni входят в решетку марганцевых минералов, а Cu и Zn занимают в них специфические адсорбционные позиции. Д. Фюрстеноу и К. Хэн [127], Д. Фюрстеноу и др. [128] считают, что Cu, Ni и в меньшей степени Co адсорбируются на поверхности минералов и не

входят в их кристаллическую решетку. Кроме того, С. Мурби и Д. Кро-нен [165] отмечают, что отношение адсорбированных (растворимых в 25%-ном растворе уксусной кислоты) и кристаллохимически связанных Ni, Cu и Zn значительно больше в образцах, сложенных вернадитом, чем в образцах, представленных 1,0 нм марганцевой фазой. Н. С. Скорнякова [61] установила, что в верхней поверхности корок и седиментационно-диагенетических конкреций, представленных вернадитом и слабокристаллизованной 1,0 нм фазой, извлекается большая часть Ni и Cu (80–90% от их содержаний в образце) и практически весь Zn. В рудном веществе диагенетических и нижней поверхности седиментационных и седиментационно-диагенетических конкреций, состоящих из хорошо окристаллизованной 1,0 нм фазы, существенно возрастает доля прочно связанных в структуре этой фазы Ni, Cu и Zn.

Таким образом, анализ литературного материала показал: 1) фрагментарность исследований по изучению взаимодействия океанических ЖМК с растворами минеральных кислот; 2) применение различных реагентов для определения форм нахождения металлов ограничено рядом факторов, главным из которых является полное или частичное растворение рудных компонентов конкреций, где концентрируются малые металлы. Это, в свою очередь, влечет за собой искажение истинного представления результатов и соответствующей им интерпретации.

Экспериментальные исследования

Здесь приведены результаты изучения подвижности как главных рудообразующих металлов океанических ЖМК – Mn и Fe, так и микрокомпонентов, концентрирующихся в железомарганцевой составляющей конкреций. Для решения поставленной задачи был применен метод кислотного декатионирования ЖМК с использованием растворов серной кислоты, которая не растворяет основу этих минеральных образований – оксигидроксидов марганца. Это позволяет более корректно подойти к оценке подвижности металлов, определить форму их нахождения в ЖМК.

Исследования по кислотному декатионированию ЖМК были начаты с изучения возможности извлечения металлов при нормальной температуре. Для этих целей были отобраны образцы ЖМК различных минералого-геохимических типов: бузеритовые (обр. 1, 2, 8), вернадитовые (обр. 3, 4) и вернадит-бузеритовые (обр. 9). Однако уже первые результаты по выщелачиванию металлов из ЖМК показали низкую степень извлечения их в раствор – максимальное извлечение наблюдалось только для меди до 79–80% в обр. 2, 8 и 9, по остальным метал-

лам извлечение не превышало 15–20%. Судить о характере связи катиона извлекаемого металла с макрокомпонентами структуры марганцевых или железистых минералов по полученным данным не представлялось возможным. Поэтому необходимо было интенсифицировать процесс кислотного декатионирования, изменяя условия эксперимента. В качестве такого параметра выбрана температура раствора, которая была повышена до 75°C, остальные параметры остались неизменными – концентрация H_2SO_4 2,0 моль/л, соотношение Ж : Т = 25 и время контакта фаз 15 мин, которое являлось минимальным в наших экспериментах. Увеличение температуры раствора, как правило, сказывается на скорости реакции между реагирующими компонентами системы, чем на структурных преобразованиях твердой фазы (если не повышать температуру до критической, при которой возможно разрушение твердой фазы).

Из рассмотрения совокупности данных, представленных на рис. 3 а, б, вытекают следующие общие закономерности. Во-первых, независимо от минерального состава ЖМК металлы по характеру выщелачивания в раствор условно можно разбить на три группы, величины извлечения которых увеличиваются в следующем ряду: Mn, Co < Fe < Ni, Cu. Из приведенных данных следует, что наименьшую подвижность проявляет марганец, в то время как Е. С. Базилевская [3, 4], Н. С. Скорнякова и др. [63] установили обратную зависимость. Необходимо иметь в виду, что в данном и во всех последующих экспериментах приводятся показатели извлечения марганца относительно его суммарного содержания в ЖМК. Пересчитав количество выщелоченного металла с учетом содержания двухвалентного марганца в ЖМК, получаем, что именно Mn^{2+} извлекается в раствор. Тогда в ряду возрастания подвижности металлов марганец будет располагаться в одной группе с медью и никелем, что не противоречит результатам указанных выше авторов. Относительно выщелачивания железа из

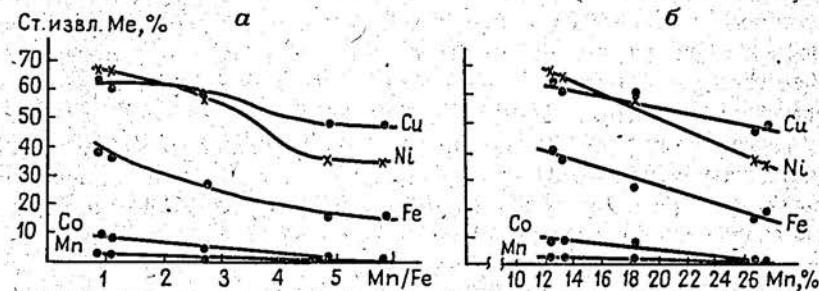


Рис. 3. Зависимость степени извлечения металлов из конкреций от отношения Mn / Fe (а) и содержания Mn в образцах (б)

ЖМК можно констатировать, что по сравнению с марганцем (IV) и кобальтом оно более подвижно, но полученные результаты не позволяют достоверно судить о форме его нахождения в ЖМК, что связано с проведением эксперимента при постоянных параметрах процесса. Результаты эксперимента уже на начальной стадии декатионирования ЖМК (15 мин) позволяют говорить о различной подвижности и неравнозначности кристаллохимических позиций меди, никеля, марганца и кобальта, которые они занимают в структуре марганцевых минералов. Однако это не противоречит предположению, что цветные металлы в этих минералах находятся в сорбированном виде.

Вторая особенность кислотного декатионирования состоит как раз во взаимосвязи между минеральным составом ЖМК и извлечением металлов из них. По величинам извлечения металлов можно наметить следующий ряд возрастания подвижности металлов в ЖМК: бузеритовые < вернадит-бузеритовые < вернадитовые или по Н. С. Скорняковой [61]: диагенетические < седиментационно-диагенетические < седиментационные. Иными словами, чем более окристаллизован марганцевый минерал, совершеннее его структура, тем прочнее связь микрокомпонентов с октаэдрами MnO_6 и соответственно меньше подвижность металлов при кислотном декатионировании ЖМК.

Таким образом, полученные первые данные по изучению подвижности металлов при кислотном декатионировании ЖМК указывают на различный характер распределения металлов между твердой и жидкой фазами уже на начальной стадии их взаимодействия. Подтвердятся ли в дальнейшем установленные тенденции в поведении металлов? Для решения этого вопроса были проведены систематические исследования, результаты которых обсуждаются ниже.

Эксперименты проводились в статическом и динамическом режимах в широком диапазоне изменения параметров процесса: концентрации реагента, температуры раствора, соотношения фаз Ж : Т, времени выщелачивания и крупности материала (класс 0,5...0,25 мм обозначим как I, класс 0,10...0,06 мм как II).

Металлы, концентрирующиеся в рудной составляющей конкреций, можно условно разделить на три группы: главные – Mn и Fe, экономически ценные – Cu, Ni, Co и др., балластные – щелочные и щелочноземельные. Рассмотрим сначала общие тенденции выщелачивания металлов, а затем поведение каждой группы металлов при кислотном декатионировании конкреций.

Бузеритовые конкреции (обр. 8). Наиболее ярко сила связи катиона цветного металла со структурой марганцевых минералов, а также устойчивость самих марганцевых и железистых фаз проявляется при изменении температуры и концентрации растворов серной кислоты. Результаты сернокислотного выщелачивания конкреций (обр. 8) при различной температуре раствора (рис. 4) позволяют составить следую-

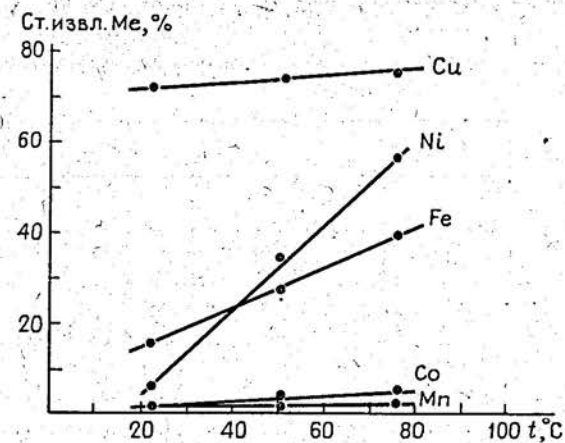


Рис. 4. Зависимость степени извлечения металлов из конкреций от температуры раствора H_2SO_4 .

Обр. 8; 4 н. H_2SO_4 ; $\tau = 60$ мин; Ж: Т = 10, класс 0,10 ... 0,08 мм

щий ряд подвижности металлов: $Mn, Co < Fe, Ni < Cu$. Особенностью кислотного декатионирования следует считать резкое возрастание извлечения Fe и, особенно, Ni при повышении температуры, тогда как выщелачивание Cu, Co и Mn не зависит от температуры режима. Из приведенных данных следует, что в данном случае наблюдается закономерность, близкая той, которая отмечалась при рассмотрении подвижности металлов от минерального состава ЖМК.

Марганец. Из представленных результатов (табл. 8–11) видно, что на извлечение марганца не оказывает сколько-нибудь существенного влияния ни один из параметров процесса декатионирования. Исследования установили, что даже при повышенной температуре в широком диапазоне концентрации серной кислоты (0,125–2,0 М) структурный Mn^{4+} остается неподвижным и в реакции кислотного декатионирования участия не принимает, а извлечение марганца до 6,5% необходимо связывать с наличием в составе марганцевых минералов позиций, занятых Mn^{2+} . Нерастворимость оксигидроксидов Mn была установлена химико-аналитическим определением марганца в продуктах кислотного декатионирования конкреций, а также методами рентгеновской дифрактометрии и микродифракции электронов, что будет подробно рассмотрено в разд. 2.4.1.

Железо. Поведение железа при кислотном декатионировании в отличие от марганца носит иной характер. При нормальной и повышенной температурах для обоих классов крупности наблюдается общая закономерность: с повышением концентрации серной кислоты увеличивается извлечение металла из конкреций (см. табл. 8–11). При

Извлечение металлов из бузериновых конкреций

Концентрация H_2SO_4 , моль/л	Соотношение фаз Ж : Т	Степень извлечения металлов									
		$\tau = 6$ ч					$\tau = 3$ ч				
		Cu	Ni	Co	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Mn	Fe
8,0	100	67,8	13,4	8,17	4,87	40,0	63,6	11,3	6,25	3,52	37,8
4,0		61,7	11,6	7,86	4,40	33,5	56,5	8,95	5,97	3,17	30,0
2,0		48,0	9,20	5,36	3,64	24,0	44,7	7,17	3,64	2,72	20,3
1,0		40,2	7,15	4,08	2,86	16,0	37,0	5,86	3,20	2,05	13,4
0,50		35,8	5,87	3,22	2,58	11,6	32,6	4,64	2,48	1,92	10,0
8,0	50	66,0	13,0	5,20	4,80	36,9	61,8	11,1	4,56	3,45	37,2
4,0		60,7	11,5	4,52	4,26	33,3	55,0	8,85	3,47	2,80	30,7
2,0		49,6	9,06	4,17	3,04	23,7	45,7	7,20	3,08	2,16	20,6
1,0		41,5	7,08	3,36	2,80	14,0	37,2	5,70	2,50	2,07	12,8
0,50		36,6	5,72	2,95	2,47	10,6	32,0	4,60	2,08	1,85	9,00
8,0	25	64,8	12,6	5,13	3,75	38,7	61,0	11,1	4,50	2,88	36,8
4,0		53,0	11,4	4,50	3,00	33,0	50,4	8,76	3,45	2,12	28,5
2,0		42,4	8,57	3,93	2,50	23,0	39,2	6,95	2,76	1,87	20,0
1,0		35,5	6,96	3,28	2,34	14,3	34,0	5,48	2,24	1,60	12,2
0,50		34,0	5,35	2,76	2,25	10,2	32,3	4,14	1,92	1,47	7,43
8,0	10	56,8	12,2	4,25	3,57	34,2	53,7	10,8	3,50	2,73	32,0
4,0		51,2	11,0	3,64	2,80	27,8	46,3	8,35	2,94	2,04	25,0
2,0		39,7	8,38	2,82	2,30	18,0	36,4	6,70	2,06	1,62	15,7
1,0		26,5	6,67	1,73	1,84	8,64	24,8	5,24	1,10	1,28	7,50
0,50		20,3	5,05	1,26	1,50	5,25	15,0	3,77	0,75	0,96	4,00

низких концентрациях кислоты (0,125–0,5 М H_2SO_4) повышение отношения Ж : Т (что равнозначно увеличению расхода реагента) приводит к заметному возрастанию извлечения железа (рис. 5, 6). По-видимому, 1 М H_2SO_4 является тем концентрационным барьером, после которого зависимость степени извлечения этого металла в раствор от Ж : Т не существенна. Из этого следует, что для достижения определенной степени извлечения железа из конкреций необходимо создавать в растворе достаточную активность реагента. Кривые извлечения Fe от Ж : Т при нормальной температуре для каждой концентрации серной кислоты и обоих классов крупности практически имеют линейный вид

серной кислотой (обр. 8, класс 0,5 ... 0,25 мм, $t = 22^\circ C$)

(в %) при различном времени выщелачивания

$\tau = 60$ мин					$\tau = 30$ мин					$\tau = 15$ мин				
Cu	Ni	Co	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Mn	Fe
56,0	8,40	4,44	2,37	33,0	46,0	5,13	3,72	2,24	27,1	40,2	4,28	3,12	2,37	23,1
50,0	6,58	3,06	2,00	26,1	42,4	4,87	2,78	1,78	20,7	37,0	4,02	2,33	1,91	16,6
42,0	5,40	2,46	1,66	18,8	36,8	3,68	2,28	1,53	15,4	28,4	2,82	1,92	1,53	12,5
34,0	4,12	1,80	1,27	12,2	28,0	2,82	1,85	1,40	9,35	24,0	1,97	1,61	1,27	8,40
30,0	3,42	1,15	1,15	9,20	23,0	2,57	1,03	1,32	7,18	20,0	1,73	0,98	1,15	5,66
55,2	8,28	3,32	2,35	32,6	45,4	4,82	3,32	2,21	24,1	40,4	4,02	3,32	1,91	19,3
50,0	6,50	2,22	1,62	25,7	39,5	4,16	2,22	1,53	18,8	36,9	3,31	2,22	1,47	15,0
42,1	5,31	1,80	1,32	18,5	34,2	3,31	1,64	1,32	12,9	31,6	2,87	1,58	1,24	11,5
34,2	4,02	1,43	1,28	12,3	29,0	2,94	1,40	1,24	7,90	26,3	2,52	1,32	1,18	5,70
29,0	3,50	1,06	1,18	8,12	23,6	2,74	1,00	1,14	5,85	18,4	2,21	0,94	1,03	4,00
55,6	8,20	3,33	1,56	32,0	45,8	5,32	2,77	1,56	20,5	40,2	4,28	2,22	1,50	16,0
45,2	6,38	2,22	1,25	23,1	40,2	4,26	1,66	1,14	16,0	37,6	3,08	1,66	1,18	12,1
37,6	4,80	1,66	1,02	16,6	33,3	2,87	1,32	0,96	10,9	29,1	2,24	1,26	1,00	7,40
31,3	3,62	1,11	0,90	10,0	25,0	2,46	1,12	0,90	6,25	20,8	1,85	1,11	0,84	4,90
25,0	2,67	0,98	0,84	6,76	20,8	2,12	0,91	0,78	4,20	16,6	1,62	0,90	0,78	3,70
47,9	8,16	2,20	1,45	29,5	40,7	5,40	1,66	1,35	18,5	35,4	3,68	1,30	1,25	13,8
41,7	6,02	1,30	1,15	21,4	33,3	4,26	1,30	1,06	13,3	29,5	2,83	1,04	0,96	9,25
33,3	4,54	0,93	0,96	13,8	29,5	3,07	0,74	0,93	9,20	21,4	1,84	0,66	0,82	5,50
22,7	3,13	0,37	0,72	6,13	17,2	2,27	0,44	0,68	4,60	13,3	1,42	0,55	0,68	3,10
13,6	1,70	0,18	0,48	3,07	11,2	1,42	0,30	0,58	2,52	10,4	1,31	0,37	0,56	1,85

(см. рис. 4). При повышенной температуре характер этой же зависимости несколько иной – извлечение растет по экспоненциальному закону (см. рис. 5). Наибольший "прирост" извлечения металла наблюдается при соотношениях фаз Ж : Т = 10...50.

Наибольшее извлечение Fe от максимально наблюдаемого в изучаемом интервале времени (15 мин – 6 ч) достигается за 60 мин декатионирования конкреций (рис. 7). В целом же время выщелачивания значительного влияния на извлечение Fe из конкреций в раствор не оказывает.

Сернокислотное выщелачивание конкреций выявило довольно

Концентрация H ₂ SO ₄ , моль/л	Соотношение фаз Ж : Т	Степень извлечения металлов									
		τ = 6 ч					τ = 3 ч				
		Cu	Ni	Co	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Mn	Fe
8,0	100	87,7	19,8	8,80	5,54	46,3	83,0	14,7	7,66	4,26	42,7
4,0		80,5	18,3	8,00	4,35	41,4	74,4	12,4	5,48	2,90	37,5
2,0		66,4	13,8	8,00	4,08	29,3	63,7	10,6	5,43	2,74	26,4
1,0		58,5	11,6	7,94	3,86	22,6	56,8	9,42	5,40	2,68	19,4
0,50		53,7	10,0	3,45	3,44	12,4	51,0	8,26	2,62	2,37	11,6
8,0	50	87,0	19,3	7,62	5,50	46,1	81,8	14,0	6,36	4,20	42,0
4,0		78,8	17,9	7,16	4,27	40,4	73,7	12,0	5,54	2,84	37,2
2,0		63,6	11,9	3,52	3,26	29,6	60,5	9,65	2,70	2,26	27,1
1,0		52,5	10,2	2,97	2,94	21,5	48,7	8,30	2,26	2,02	18,7
0,50		48,3	9,25	2,14	2,77	12,2	45,4	7,08	1,42	1,88	11,2
8,0	25	84,2	16,5	7,26	5,43	42,2	80,0	11,7	5,94	4,23	38,8
4,0		76,5	12,4	6,54	4,00	39,4	68,0	9,75	5,08	2,75	35,3
2,0		61,8	10,5	2,72	3,06	25,8	56,2	8,54	2,10	2,14	22,4
1,0		49,0	9,30	2,28	2,45	15,3	47,2	7,26	1,67	1,66	13,5
0,50		40,4	7,25	1,53	2,17	9,27	38,0	5,72	0,98	1,45	7,44
8,0	10	82,7	10,1	3,46	3,90	32,0	80,4	8,36	2,64	2,72	29,7
4,0		73,0	7,58	2,54	3,22	22,6	69,5	5,97	1,96	2,20	19,8
2,0		46,0	5,20	1,23	2,66	9,75	41,6	4,18	0,74	1,84	7,84
1,0		25,2	3,60	0,50	1,42	4,06	23,7	2,47	0,26	0,87	2,76
0,50		18,3	2,83	0,37	1,33	2,75	16,4	1,55	0,18	0,78	1,52

сильную зависимость степени извлечения железа от крупности конкреций. При нормальной температуре степень извлечения Fe из класса II больше, чем класса I в 1,3–1,4 раза (см. табл. 8, 9). Это вполне объяснимо, так как с уменьшением крупности материала и соответственно увеличением его поверхности степень извлечения металла из мелкого класса также должна повышаться. Было бы справедливым считать, что и при повышенной температуре должна сохраняться аналогичная закономерность. Однако результаты исследований (см. табл. 10, 11) показывают, что при 75°C наблюдается противоположная зависимость: степень извлечения Fe класса I больше, чем из класса II, в 1,3–1,9 раза. Объяснение такому поведению железа следует искать во взаимосвязи

серной кислотой (обр. 8, класс 0,1 ... 0,05 мм, t = 22°C)

(в %) при различном времени выщелачивания

τ = 60 мин					τ = 30 мин					τ = 15 мин				
Cu	Ni	Co	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Mn	Fe
75,2	11,4	5,55	3,03	38,5	65,5	7,81	5,50	2,57	33,0	60,0	5,80	4,40	2,25	26,0
65,5	9,60	3,60	1,64	32,5	60,0	6,40	3,60	2,10	22,8	58,8	4,55	3,60	1,84	19,3
60,0	7,68	3,60	1,43	22,5	53,8	5,55	3,60	1,43	17,5	50,5	4,04	2,90	1,43	15,0
54,5	6,54	3,60	1,33	17,5	47,0	4,20	2,80	1,28	12,5	43,6	3,03	1,90	1,23	10,0
49,1	5,38	1,80	1,23	10,0	42,7	3,63	1,80	1,23	8,50	40,3	2,78	1,80	1,23	7,50
74,7	10,5	4,63	2,96	38,4	64,0	7,74	3,68	2,20	33,2	60,3	5,90	3,13	1,80	27,5
65,5	9,00	3,68	1,60	32,0	59,0	6,70	2,77	1,50	26,4	55,4	4,80	2,20	1,30	22,2
57,5	7,00	1,86	1,10	23,3	52,8	5,00	1,86	1,10	19,0	45,6	3,74	1,86	1,10	15,6
47,8	5,40	1,46	0,90	16,9	44,6	3,90	0,90	0,90	12,7	34,4	3,30	0,90	0,90	11,6
44,0	4,50	0,90	0,90	9,52	37,6	3,46	0,90	0,90	9,52	30,0	3,00	0,55	0,72	8,60
73,5	8,84	4,36	3,01	34,6	66,3	7,20	3,32	1,54	28,6	61,5	5,68	2,32	1,54	25,3
61,1	6,80	3,23	1,54	28,6	58,5	5,68	2,32	1,27	22,6	55,4	4,93	1,38	1,12	18,1
52,6	6,07	1,38	0,98	19,1	48,6	4,54	1,38	0,98	17,5	41,7	3,50	1,11	0,93	13,8
44,5	4,70	1,04	0,77	11,7	41,1	3,20	0,80	0,77	10,1	35,1	2,52	1,11	0,77	8,51
35,7	3,38	0,46	0,62	5,85	32,9	2,54	0,46	0,67	4,78	30,3	2,11	0,45	0,67	4,78
72,8	5,62	1,82	1,37	25,3	66,1	3,83	1,70	1,15	18,6	59,5	3,20	1,13	0,97	15,8
64,6	3,54	1,13	1,02	17,0	60,0	3,20	1,10	0,93	14,9	55,5	2,50	1,02	0,80	12,7
39,6	2,20	0,34	0,91	6,16	36,2	2,16	0,56	0,74	5,53	33,8	1,41	0,34	0,52	4,80
20,9	1,33	0,18	0,40	1,54	18,4	1,16	0,13	0,37	1,45	16,1	0,95	0,07	0,36	1,45
14,7	0,70	0,14	0,33	0,75	13,7	0,58	0,08	0,30	0,90	11,5	0,46	0,03	0,28	0,70

с минералогией его фаз в океанических конкрециях. Результаты выщелачивания железа из конкреций позволяют считать, что в бузеритовых конкрециях железо представлено двумя минеральными фазами: по-видимому, феррооксигитом и гетитом, относительное содержание которых, вероятно, зависит от распределения по классам крупности. При этом феррооксигит растворяется в серной кислоте при нормальной температуре, тогда как гетит проявляет большую химическую устойчивость, растворяясь при повышенной температуре.

Медь. Взаимодействие океанических конкреций с растворами серной кислоты при нормальной температуре приводит к значительному выщелачиванию меди (см. табл. 8, 9). Извлечение меди существен-

Извлечение металлов из бузеритовых конкреций

серной кислотой (8 обр., класс 0,5 ... 0,25 мм, $t = 75^{\circ}\text{C}$)

Концентрация H_2SO_4 , моль/л	Соотношение фаз Ж : Т	Степень извлечения металлов									
		$\tau = 6 \text{ ч}$					$\tau = 3 \text{ ч}$				
		Cu	Ni	Co	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Mn	Fe
8,0	100	92,4	95,4	12,0	6,45	94,7	88,8	92,7	11,2	5,20	92,8
4,0		86,8	88,0	10,7	5,06	88,3	82,6	85,2	9,96	3,85	86,2
2,0		69,2	76,7	8,45	3,90	69,6	67,3	74,0	7,50	3,05	66,0
1,0		54,2	66,4	6,15	3,23	50,5	52,3	63,5	5,50	2,90	47,6
0,50		45,6	53,3	4,47	2,90	31,6	43,0	51,6	3,97	2,44	30,0
8,0	50	91,0	94,8	11,3	6,00	94,2	86,2	92,0	10,5	4,45	91,8
4,0		83,2	87,6	9,40	4,82	86,8	78,4	84,8	7,35	3,57	84,3
2,0		66,2	73,4	7,55	3,70	65,7	63,7	70,6	5,75	2,80	60,0
1,0		48,4	61,6	4,83	2,94	37,8	47,0	58,8	3,15	2,15	36,0
0,50		42,0	49,5	3,10	2,67	29,3	40,8	47,0	2,20	1,96	25,2
8,0	25	88,0	89,8	9,93	5,36	92,6	83,0	85,7	8,73	3,77	90,4
4,0		78,4	84,0	8,62	4,62	85,4	75,4	83,2	7,15	3,12	83,7
2,0		59,6	68,0	5,33	3,47	51,5	56,6	65,4	3,74	2,54	43,6
1,0		47,0	59,7	3,22	2,78	33,8	44,8	55,7	1,86	1,97	31,0
0,50		39,0	48,5	2,47	2,35	26,3	36,0	44,8	1,27	1,72	24,0
8,0	10	86,8	84,3	9,75	4,74	89,0	82,8	82,0	8,17	3,58	85,6
4,0		75,5	80,6	8,47	4,43	83,8	73,0	78,0	6,03	3,04	82,0
2,0		52,0	61,7	5,02	2,64	26,6	49,5	58,7	3,14	2,37	23,7
1,0		24,2	33,4	2,83	2,37	7,8	22,0	31,8	1,52	1,66	5,4
0,50		17,1	24,2	1,88	1,92	4,0	15,0	23,0	1,04	1,24	2,10

ным образом зависит от концентрации кислоты: при ее повышении значительно увеличивается извлечение металла. Наибольшее значение концентрации кислоты имеет при низких соотношениях фаз Ж : Т, когда активность реагента становится явно недостаточной для извлечения металла из конкреций независимо от времени декатионирования конкреций (см. рис. 4, 5).

Аналогичная тенденция наблюдается при рассмотрении зависимости извлечения Cu от Ж : Т — увеличение этого отношения (т. е. значительный избыток серной кислоты) не приводит к возрастанию извлечения меди при высоких концентрациях кислоты (1,0 и 2,0 М H_2SO_4), в то время, как для низких концентраций (0,125–0,5 М H_2SO_4) эта зависимость уже существенна (см. рис. 4, 5).

(в %) при различном времени выщелачивания

$\tau = 60 \text{ мин}$					$\tau = 30 \text{ мин}$					$\tau = 15 \text{ мин}$				
Cu	Ni	Co	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Mn	Fe
84,2	87,4	9,65	3,90	90,4	78,6	74,3	8,35	2,73	80,5	75,2	68,4	5,55	2,14	73,0
79,1	79,6	8,78	2,73	84,7	71,5	70,3	5,55	2,34	76,4	67,8	65,8	4,35	1,75	67,4
61,8	70,2	6,25	2,14	62,7	55,7	61,6	2,80	1,95	54,3	52,1	56,7	2,80	1,68	47,1
48,2	61,4	4,70	1,95	45,6	45,2	49,5	2,80	1,75	37,1	42,7	43,7	2,40	1,58	28,6
40,0	47,8	3,10	1,56	28,5	36,2	38,8	2,80	1,56	22,8	33,6	34,2	2,12	1,40	11,4
82,5	85,6	9,02	2,94	87,3	76,0	70,3	6,87	2,64	76,5	71,6	64,7	6,25	2,20	69,5
76,6	79,8	5,55	2,57	81,8	67,4	65,7	4,37	1,98	72,1	60,7	60,0	3,75	1,90	63,7
60,2	66,4	4,18	1,76	57,3	54,7	58,2	3,75	1,66	51,3	48,8	52,8	3,12	1,60	45,6
46,4	57,7	2,47	1,42	34,2	44,6	46,7	1,87	1,32	29,8	39,6	29,8	1,25	1,37	23,8
39,6	44,5	1,40	1,32	32,8	34,7	36,5	1,25	1,22	14,3	31,8	30,5	1,25	1,18	10,2
80,4	83,4	6,62	2,86	86,2	72,5	69,5	5,0	2,57	72,0	69,8	61,5	4,62	2,15	66,2
72,5	79,7	5,00	2,38	80,5	66,2	64,8	3,12	1,89	67,8	58,6	56,1	2,12	1,80	58,6
55,6	61,5	2,50	1,61	40,1	50,0	52,3	1,75	1,56	34,2	44,7	47,2	1,46	1,50	26,8
43,0	52,5	1,07	1,33	26,6	39,7	39,1	1,02	1,25	19,7	34,7	34,4	0,74	1,40	12,8
35,2	38,0	0,80	1,28	21,6	30,0	31,1	0,65	1,17	12,8	25,5	27,9	0,50	1,08	4,92
79,0	79,4	5,95	2,75	80,4	74,0	69,5	4,40	2,54	68,3	71,0	59,6	3,30	2,17	61,5
69,5	76,1	3,75	2,33	76,1	63,0	62,9	2,20	2,08	62,8	56,0	53,0	1,90	1,84	56,7
46,0	56,2	1,25	1,53	23,1	40,5	49,6	0,90	1,37	19,8	37,0	39,7	0,80	1,28	14,4
20,2	29,8	0,29	0,88	4,74	16,0	26,0	0,22	0,80	3,37	13,8	18,8	0,18	0,82	3,12
14,2	22,6	0,24	0,68	1,57	10,0	19,0	0,15	0,50	0,32	7,4	12,6	0,10	0,53	0,26

Время выщелачивания для каждой концентрации серной кислоты не оказывает существенного влияния на извлечение Cu из конкреций (см. табл. 8–11). Но как и в случае с железом, для меди сохраняется тенденция (независимо от параметров процесса), когда за 60 мин кислотной обработки конкреций извлекается приблизительно 90% Cu от максимально достижимого значения.

При нормальной температуре раствора степень извлечения Cu из класса II в 1,5 раза больше, чем из класса I, тогда как при повышенной температуре крупность конкреций не оказывает влияние на извлечение меди, и для обоих классов крупности существенной разницы в величинах извлечения металла не наблюдается. В то же время повышение температуры раствора своеобразно действует на извлечение Cu: для

Извлечение металлов из бузериновых конкреций

Концентрация H ₂ SO ₄ , моль/л	Соотношение фаз Ж : Т	Степень извлечения металлов									
		τ = 6 ч					τ = 3 ч				
		Cu	Ni	Co	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Mn	Fe
8,0	100	91,0	75,7	11,8	5,88	78,6	85,2	72,5	10,9	4,73	74,3
4,0		85,4	70,2	10,3	4,72	71,4	80,0	66,0	8,66	3,80	67,8
2,0		72,8	55,0	5,84	3,78	44,5	70,6	52,0	4,95	2,95	42,0
1,0		58,2	43,0	4,67	3,06	32,6	56,5	40,8	3,13	2,54	30,3
0,50		53,6	38,8	4,45	2,82	18,0	52,4	36,5	2,94	2,38	19,0
8,0	50	89,2	73,6	11,2	5,36	72,8	84,6	68,4	10,5	4,26	69,0
4,0		84,3	65,0	9,85	4,67	65,3	81,0	61,5	8,47	3,56	59,6
2,0		71,8	55,7	5,63	3,54	42,4	70,2	52,8	4,78	2,72	39,0
1,0		57,2	43,0	4,26	2,93	30,6	55,0	40,5	3,00	2,35	27,2
0,50		52,0	36,0	3,88	2,54	16,7	50,3	32,4	2,72	2,08	15,0
8,0	25	90,2	67,7	9,27	4,40	62,5	87,8	62,7	8,13	3,15	58,0
4,0		83,8	62,4	7,86	3,95	53,6	80,6	57,2	6,85	2,67	48,2
2,0		63,2	50,5	5,23	2,87	25,5	62,3	48,6	4,57	1,75	23,2
1,0		41,4	40,7	2,84	2,04	16,8	40,0	39,0	2,18	1,48	15,0
0,50		36,7	34,5	2,43	1,87	13,2	35,0	32,2	1,86	1,26	12,0
8,0	10	80,6	58,4	7,16	3,73	55,0	79,0	53,0	6,44	2,97	49,4
4,0		75,4	54,8	6,90	3,45	45,8	71,2	51,6	5,67	2,68	39,6
2,0		43,7	44,7	4,64	1,86	9,70	40,4	42,0	3,82	1,33	7,30
1,0		23,0	20,2	2,36	1,55	3,20	21,3	19,0	1,94	1,04	2,10
0,50		11,3	17,4	2,00	1,07	1,66	10,9	15,2	1,57	0,66	1,26

класса II крупности оно вообще не сказывается, а для класса I увеличивает выщелачивание меди приблизительно в 1,5 раза. Отличительной особенностью процесса при 75 °С является существенное влияние концентраций растворов серной кислоты на извлечение меди.

Никель. Поведение этого металла при кислотном декатионировании конкреций во многом отличается от меди. Взаимодействие конкреций с растворами серной кислоты при нормальной температуре приводит к незначительному извлечению Ni: степень извлечения составляет первые проценты для обоих классов крупности (см. табл. 8 и 9). Следовательно, размер конкреций не оказывает никакого влияния на выщелачивание никеля. Совершенно иной характер приобре-

серной кислотой (8 обр., класс 0,1 ... 0,06 мм, t = 75°С)

(в %) при различном времени выщелачивания

τ = 60 мин					τ = 30 мин					τ = 15 мин				
Cu	Ni	Co	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Mn	Fe
82,0	69,3	9,68	3,03	70,0	76,6	64,0	6,94	2,33	63,3	70,8	59,8	4,74	2,15	57,9
77,6	64,3	7,27	2,42	64,3	72,8	59,6	4,82	2,12	56,8	66,4	49,7	3,12	1,87	48,6
68,2	48,6	3,64	1,68	38,9	64,4	41,4	1,68	1,50	34,7	58,7	36,6	1,21	1,46	31,0
54,7	39,4	1,95	1,38	29,0	51,5	38,2	1,22	1,22	25,4	46,8	34,2	0,76	1,11	21,5
49,4	36,0	1,70	1,25	17,5	46,2	32,4	0,86	1,02	14,6	42,1	28,0	0,42	0,88	12,5
81,3	65,6	8,66	2,94	64,2	75,8	60,0	6,88	2,52	59,5	70,0	52,4	4,00	2,03	53,4
78,5	57,2	6,42	2,05	56,6	72,0	53,5	4,61	1,89	49,4	65,4	46,6	2,94	1,54	42,6
66,2	49,4	2,58	1,86	36,4	61,6	41,8	1,82	1,51	30,3	57,6	36,5	1,06	1,16	25,9
53,4	30,6	1,80	1,16	25,4	50,5	37,0	0,98	1,14	20,3	45,1	32,3	0,68	1,02	16,4
48,2	36,4	1,25	1,02	13,3	43,1	32,6	0,84	1,00	11,6	39,4	27,8	0,40	1,02	10,0
83,8	60,2	6,82	2,40	54,9	77,1	56,2	6,25	2,47	49,3	70,5	48,8	4,26	1,91	45,9
77,3	54,3	4,54	1,91	43,8	72,5	50,2	3,69	1,98	38,7	66,0	43,8	2,84	1,49	35,6
56,6	46,3	1,42	1,12	20,7	51,4	42,0	1,14	1,18	16,2	47,2	35,7	0,85	0,98	15,4
38,4	38,4	0,50	0,80	13,4	37,5	36,8	0,40	0,84	10,0	36,1	30,4	0,35	0,70	8,62
33,3	31,6	0,20	0,70	6,26	31,2	28,0	0,13	0,70	4,96	27,5	25,6	0,08	0,65	3,25
76,1	52,6	4,77	2,18	45,3	72,7	48,0	2,72	1,72	41,6	68,0	43,3	2,95	1,81	38,9
70,5	49,3	2,84	1,77	34,0	66,6	44,6	1,56	1,51	30,7	62,4	39,6	1,47	1,70	27,6
37,4	40,5	1,57	0,77	6,16	32,8	34,0	1,13	0,92	4,89	29,4	31,4	0,50	0,71	3,25
18,8	16,4	0,55	0,50	1,78	14,1	12,6	0,30	0,30	0,86	8,30	9,58	0,22	0,42	0,46
10,4	13,4	9,27	0,30	0,50	8,61	9,40	0,18	0,23	0,42	5,28	6,45	0,10	0,16	0,20

тает поведение никеля при повышенной температуре. С повышением температуры резко увеличивается выщелачивание Ni, степень извлечения которого для класса 0,5...0,25 мм возрастает в 10 раз, а для класса 0,1...0,06 мм несколько меньше – в 7 раз (см. табл. 10 и 11).

Зависимость извлечения Ni при повышенной температуре от других параметров процесса кислотного декатионирования носит аналогичный характер, выявленный для Fe и Cu. Наибольшее значение на выщелачивание никеля оказывает концентрация серной кислоты, повышение которой приводит к существенному извлечению металла (см. табл. 10,11). При этом резкий скачок в увеличении металла наблюдается в интервале концентраций 0,25–0,5 M H₂SO₄ при соотношении

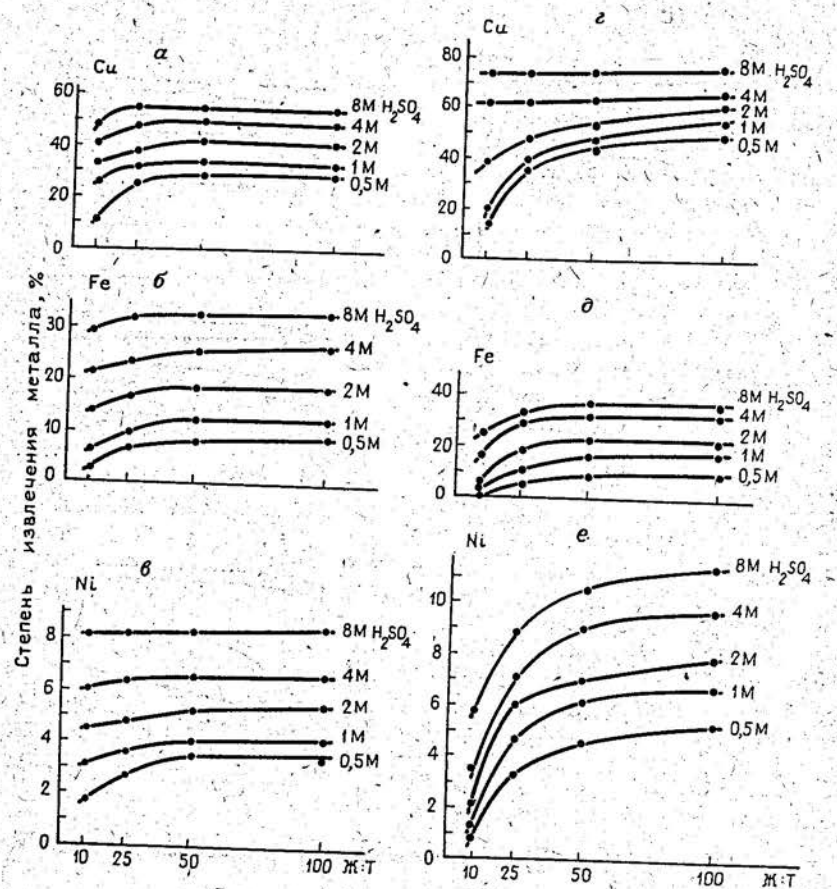


Рис. 5. Зависимость степени извлечения металлов из бузериновых конкреций (обр. 8) от соотношения фаз (Ж:Т):

$t = 22^\circ\text{C}; \tau = 60 \text{ мин}; \text{а-в} - \text{класс } 0,50 \dots 0,25 \text{ мм}; \text{г-е} - \text{класс } 0,06 \dots 0,1 \text{ мм}$

фаз Ж:Т = 10 для обоих классов крупности, тогда как в интервале Ж:Т = 25 – 100 увеличение степени извлечения уже незначительно.

Время выщелачивания не оказывает влияния на извлечение никеля (см. табл. 8–11), в данном случае наблюдается та же тенденция, что и при выщелачивании железа и меди.

Особое влияние на извлечение Ni оказывает крупность конкреций (см. табл. 10 и 11). Полученные результаты могут быть объяснены с учетом физико-химических особенностей марганцевых минералов конкреций. Исследуемый нами обр. 8 конкреций, содержит два мар-

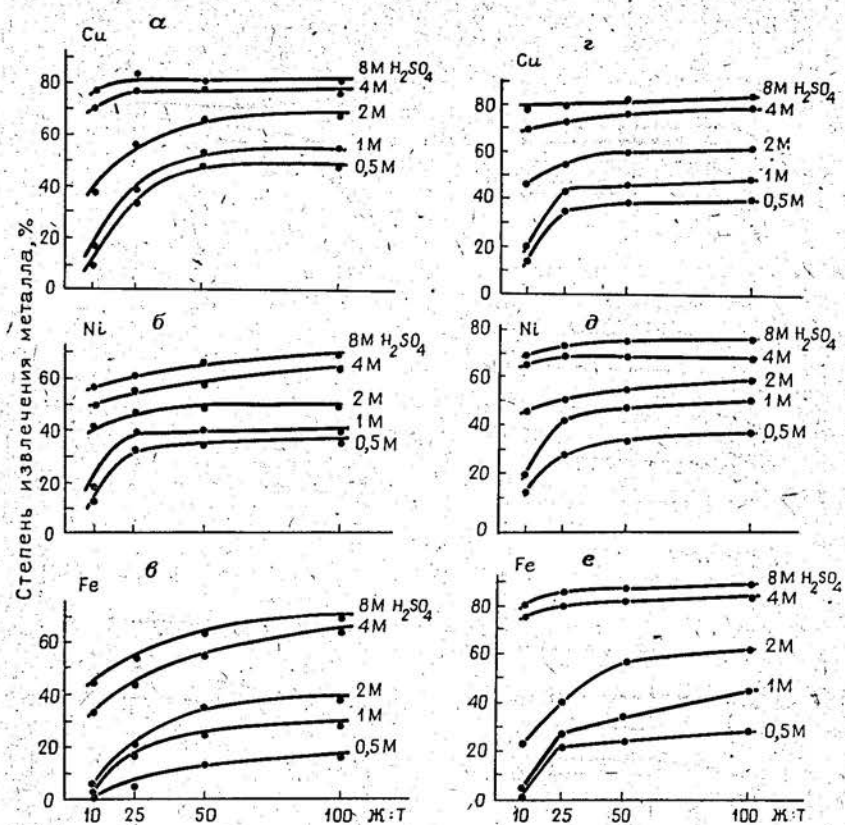


Рис. 6. Зависимость степени извлечения металлов из бузериновых конкреций (обр. 8) от соотношения фаз (Ж:Т):

$t = 75^\circ\text{C}; \tau = 60 \text{ мин}; \text{а-е} - \text{класс } 0,5 \dots 0,25 \text{ мм}; \text{г-е} - \text{класс } 0,06 \dots 0,1 \text{ мм}$

ганцевых минерала – бузерит-I и асболан. Присутствующие в асболане гидроксильные слои никеля и кобальта стабилизируют структуру асболана, придавая ему большую механическую прочность относительно бузерита-I. По-видимому, при измельчении конкреций происходит перераспределение марганцевых минералов по классам крупности: мелкие классы обогащаются более хрупким минералом (бузеритом-I), а в крупных классах концентрируется менее хрупкий асболан.

Выявленные специфичные особенности поведения никеля при кислотном декатионировании конкреций объясняются двумя кристаллохимическими позициями, которые он может занимать в структуре марганцевых минералов. В соответствии с современными представле-

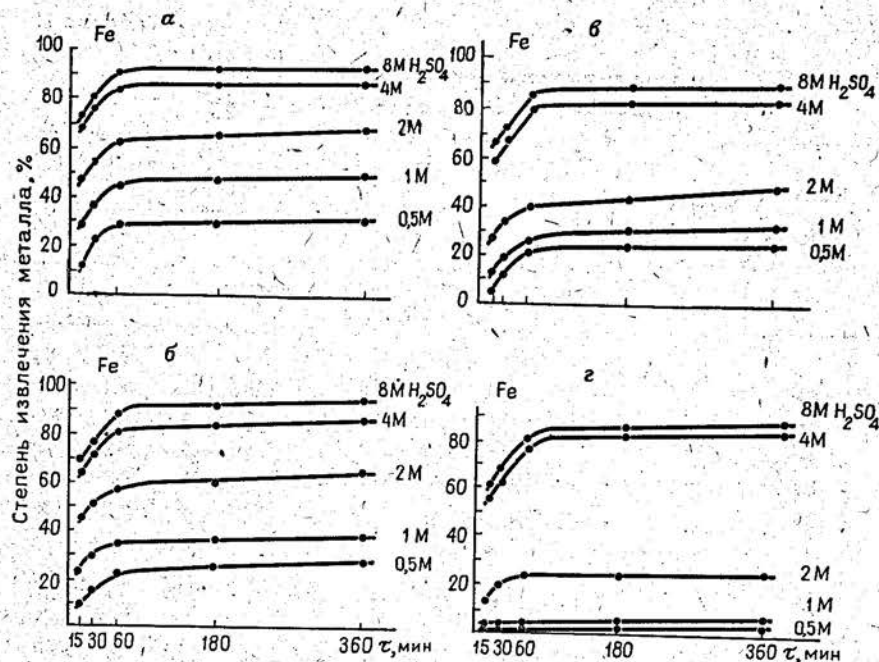


Рис. 7. Кинетические кривые кислотного выщелачивания Fe из бузеритовых конкреций (обр. 8):

$t = 75^{\circ}\text{C}$; класс 0,5 ... 0,25 мм; Ж:Т (а - 100, б - 50, в - 25, г - 10)

ниями о структуре бузерита-I и асболана можно предположить, что никель, находящийся в халькофанитовых позициях (так же как и медь), является подвижным, легко вступающим в реакцию взаимодействия с протоном H^+ кислоты и поэтому извлекается в раствор уже при нормальной температуре. В асболане никель образует гидроксильные слои $\text{Ni}(\text{OH})_2$, которые составляют часть структуры минерала, и для извлечения никеля в раствор необходимо деформировать Ni-подрешетку. Резкое увеличение извлечения никеля с возрастанием температуры раствора вероятно и объясняется нарушением острой Ni-подрешетки в результате кислотной гидрофобизации, т. е. с удалением воды, находящейся между смежными октаэдрическими Mn^{4+} -слоями и гидроксильными слоями Ni-подрешетки.

Кобальт. При кислотном декатионировании конкреций этот металл ведет себя, с одной стороны, аналогично марганцу (независимо от температуры раствора), а, с другой стороны, подобно никелю при нормальной температуре. Результаты выщелачивания Co из конкреций серной кислотой (см. табл. 8-11) установили слабую подвижность

Извлечение щелочных и щелочноземельных металлов из бузеритовых конкреций (обр. 8, $t = 22^{\circ}\text{C}$)

Концентрация H_2SO_4 , моль/л	Класс ЖМК, мм	Соотношение фаз Ж:Т	Степень извлечения металлов (в %) при времени выщелачивания																
			$\tau = 60$ мин				$\tau = 15$ мин												
			Na	K	Ca	Mg	Na	K	Ca	Mg									
0,5 ... 0,25 100																			
8,0			99,4	93,5	99,3	57,4	98,3	90,7	96,1	53,4									
4,0			98,3	93,2	98,6	56,1	98,0	90,0	95,5	52,6									
2,0			97,5	91,4	96,4	50,3	96,8	85,8	94,0	45,8									
1,0			95,7	89,7	95,8	45,2	93,7	83,2	92,8	41,4									
0,0			93,3	87,2	93,5	44,6	90,4	82,0	90,3	40,2									
10																			
8,0			97,8	91,8	97,0	55,5	94,6	90,0	95,5	48,7									
4,0			97,2	91,5	96,2	53,7	94,2	88,6	94,8	46,5									
2,0			94,8	90,4	94,4	48,6	91,6	85,8	93,0	42,8									
1,0			93,7	88,3	93,3	43,2	90,3	82,7	91,2	39,6									
0,0			92,6	87,0	91,8	42,4	89,8	81,4	90,0	38,8									
0,25 ... 0,10 100																			
8,0			99,2	94,8	99,6	60,8	98,7	91,6	97,4	56,6									
4,0			98,8	93,6	99,0	58,6	98,2	90,8	95,8	54,8									
2,0			97,4	93,7	96,8	56,4	96,6	86,7	94,1	50,1									
1,0			96,2	90,6	95,0	49,3	93,4	83,8	92,3	44,7									
0,0			93,6	89,0	92,6	46,8	91,2	81,5	90,2	43,2									
10																			
8,0			98,3	93,5	98,4	60,3	94,8	90,4	96,4	55,8									
4,0			88,0	92,8	97,7	57,8	94,4	88,5	95,0	53,7									
2,0			96,5	90,2	95,6	53,4	91,2	85,6	93,3	47,2									
1,0			93,3	87,7	94,0	50,2	89,3	83,1	90,8	45,3									
0,0			92,8	87,3	92,5	47,4	86,8	81,6	89,8	43,8									

этого металла, т. е. ни один из параметров процесса декатионирования практически не оказывает влияния на извлечение кобальта. Низкая степень извлечения Co и устойчивость марганцевой составляющей конкреций при существенном выщелачивании железа свидетельству-

ют о тесной взаимосвязи кобальта с марганцевыми минералами конкреций. Инертность взаимодействия кобальта с растворами серной кислоты объясняется спецификой его нахождения в марганцевых минералах. По Ф. В. Чухрову с соавторами [89] для кобальта характерны две кристаллохимические позиции, которые он занимает в марганцевых минералах. Подобно никелю кобальт в структуре асболана также образует гидроксильные слои, на формирование которых идет, по-видимому, незначительное его количество от валового содержания в минерале. Основное же количество кобальта, как указывается во многих работах [39, 43, 89, 119], находится в октаэдрических Mn^{4+} -слоях, замещая при этом структурный марганец. Поэтому, вероятнее всего, что перешедший в раствор кобальт извлекается из гидроксильных слоев, тогда как кобальт из Mn^{4+} -слоев в реакциях кислотного декатионирования участия не принимает при данных условиях эксперимента.

Щелочные и щелочноземельные металлы. Взаимодействие бузеритовых конкреций с растворами серной кислоты при нормальной температуре протекает с высокой скоростью выщелачивания Na, Ca, K за малое время экспозиции; что свидетельствует о наибольшей, по сравнению с цветными металлами, реакционной способности изучаемых металлов (табл. 12). В отличие от первых трех металлов Mg проявляет меньшую подвижность, максимальная степень извлечения которого для обоих классов крупности составляет 60%. Повышение температуры растворов серной кислоты до $75^{\circ}C$ не сказывается на извлечении Na, Ca и K, в то время как извлечение Mg несколько возрастает и составляет 70–75% (рис. 8). Однако в целом можно констатировать, что ни один из параметров процесса кислотного декатионирования конкреций не оказывает существенного влияния на извлечение металлов рассматриваемой группы из марганцевой составляющей бузеритовых конкреций.

Таким образом, по результатам кислотного декатионирования бузеритовых конкреций можно составить различные ряды подвижности металлов:

при $22^{\circ}C$ – Mn, Co, Ni < Fe < Cu < Mg < K, Na, Ca;

при $75^{\circ}C$ – Mn, Co < Mg < Cu, Ni, Fe < K, Na, Ca.

Для всех металлов выявлена одинаковая зависимость: с увеличением параметра процесса декатионирования возрастает степень извлечения каждого металла, хотя для Co и Mn извлечение остается незначительным.

Особенностью процесса кислотного декатионирования конкреций является существенная зависимость степени извлечения никеля, и в меньшей степени железа, от температуры раствора. Кроме того, установлена зависимость степени извлечения металлов от крупности материала. Так, извлечение никеля больше из крупного класса, чем из

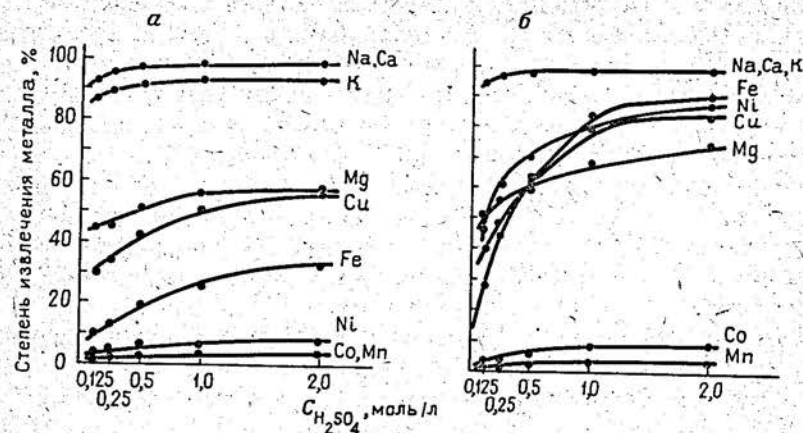


Рис. 8. Зависимость степени извлечения металлов из бузеритовых конкреций от концентрации (обр. 8):

a – $t = 22^{\circ}C$; б – $t = 75^{\circ}C$; $\tau = 60$ мин; класс 0,50 ... 0,25 мм

мелкого, тогда как извлечение меди не зависит от крупности конкреций. По-видимому, полученные результаты могут служить косвенным указанием на связь металлов с различными марганцевыми минералами конкреций: Cu с бузеритом-1, а Ni с асболаном.

Вернадит-бузеритовые конкреции (обр. 9). Как было отмечено

Таблица 13

Извлечение металлов из вернадит-бузеритовых конкреций серной кислотой (обр. 9, $t = 75^{\circ}C$, $\tau = 60$ мин, класс 0,10 ... 0,05 мм)

Концентрация H_2SO_4 , моль/л	Соотношение фаз Ж : Т	Степень извлечения металлов, %									
		Fe	Mn	Cu	Ni	Co	Na	K	Ca	Mg	
8,0	100	65,0	15,6	97,8	92,5	20,0	99,7	97,4	99,5	83,7	
4,0		61,0	13,4	96,7	88,0	14,5	98,8	95,8	98,6	82,3	
2,0		56,4	7,9	92,6	83,3	10,3	97,6	94,7	97,6	79,6	
8,0	50	53,5	13,5	89,4	87,6	17,7	98,6	97,2	99,0	83,0	
4,0		46,0	10,1	85,1	85,2	13,6	97,5	95,4	97,8	81,2	
2,0		38,8	6,8	80,3	81,8	19,2	96,4	94,0	96,3	78,8	
8,0	25	45,4	12,2	83,5	86,5	14,8	98,2	95,8	98,4	78,6	
4,0		36,6	9,8	78,8	84,2	12,7	97,0	94,2	97,6	75,8	
2,0		29,7	5,8	74,3	80,7	7,5	95,3	92,7	96,9	73,4	

выше, между минеральным составом ЖМК и извлечением металлов установлена взаимосвязь. Проявляется эта зависимость и в данном случае. Преобладание вернадита над бузеритом в изучаемом типе конкреций сказывается на извлечении металлов, хотя в целом наблюдается аналогия с бузеритовыми конкрециями. По величинам извлечения металлов (табл. 13) можно наметить следующий ряд возрастания их подвижности в конкрециях данного минерального состава: $Mn, Co < Fe < Mg < Ni < K, Cu < Na, Ca$. Сравнительный анализ полученного ряда с ранее составленным для бузеритовых конкреций показал практически их полное совпадение. Существенным различием в этих рядах является положение железа, которое в ряду вернадит-бузеритовых конкреций стоит сразу за группой (Mn, Co), поскольку извлечение его по сравнению с бузеритовыми конкрециями снизилось в 1,5 раза и составило 65%. По-видимому, выщелоченное железо является "бузеритовым", а в продукте кислотной обработки конкреций осталось нерастворимое при данных условиях эксперимента железо, входящее в состав вернадита.

Вторая особенность кислотного декатионирования вернадит-бузеритовых конкреций заключается в том, что с увеличением перехода в

раствор марганца возрастает степень извлечения не только кобальта, что вполне закономерно, но и магния. Характер и степень извлечения остальных металлов такие же, как и в случае конкреций бузеритового типа.

Изучение процессов кислотного декатионирования конкреций вернадитового типа носило фрагментарный характер. Однако даже ограниченный объем экспериментального материала (табл. 14, 15) показывает, что те основные тенденции, которые были выявлены для бузеритовых конкреций в реакциях кислотного декатионирования, характерны и для конкреций вернадитового типа. Избегая повторений, подчеркнем главное. Вернадит, в отличие от ферроксигита, устойчив к воздействию минеральных кислот. Катионы малых металлов в реакциях кислотного декатионирования характеризуются дифференцированной подвижностью, уменьшающейся в ряду: $Co < Ni < Cu$, который совпадает с рядом, установленным для бузеритовых конкреций.

Учитывая, что в железомарганцевой составляющей конкреций присутствуют и балластные компоненты — щелочные и щелочноземельные металлы — было изучено их поведение в процессах кислотного декатионирования. Результаты этих исследований показали, что

Таблица 14

Извлечение металлов из вернадитовых конкреций растворами минеральных кислот в статистических условиях (обр. 7, класс 0,15 ... 0,25 мм, $t = 22^\circ C$)

Условия экспериментов			Степень извлечения, %					
Ж : Т	время контакта	концентрация кислоты, моль/л	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	
10	1 ч	0,2	0,22	1,34	56,72	5,21	0	
		H_2SO_4	2,0	0,50	18,87	83,58	12,08	1,26
		10,0	1,38	41,93	94,03	16,04	2,55	
10	6 ч	0,2	0,48	2,25	65,67	13,96	1,27	
		"	2,0	1,01	36,48	83,58	23,96	1,27
		10,0	1,46	65,14	98,51	32,08	5,10	
10	4 сут	0,2	1,16	6,08	94,03	66,67	1,27	
		"	2,0	1,80	60,80	98,51	76,04	7,82
		10,0	3,68	95,00	98,51	80,21	7,82	
500	14 сут	0,2	1,30	6,08	92,60	76,90	1,51	
		"	2,0	18,0	60,15	98,51	79,00	7,82
		10,0	24,65	90,00	98,51	80,40	7,82	
500	14 сут	0,1	1,25	1,80	82,50	75,00	0,51	
		HNO_3	1,0	18,00	58,25	92,00	79,00	7,60
		5,0	23,40	93,66	94,03	79,00	7,60	

Таблица 15

Извлечение металлов из ЖМК раствором 0,1 M HNO_3 в динамических условиях

№ обр.	Степень извлечения металлов, %								
	Na	K	Ca	Mg	Cu	Ni	Co	Mn	Fe
1	98,1	84,1	98,1	80,1	78,1	53,3	3,7	1,1	8,5
2	98,2	80,2	98,5	79,9	75,1	50,1	3,8	3,2	7,9
3	98,5	82,9	98,5	84,4	84,1	70,2	4,5	2,0	9,1
4	98,8	81,9	98,6	83,9	84,4	71,3	2,1	1,9	8,9
5	97,9	83,3	99,0	80,5	79,2	57,4	3,4	2,5	8,1
6	98,1	80,4	99,2	83,9	78,3	74,9	4,0	2,2	9,1
7	98,3	80,2	99,4	80,4	82,8	73,1	5,1	2,6	8,6
8	96,7	83,3	99,3	78,2	73,8	51,2	3,1	3,4	7,5
9	97,9	79,9	99,7	80,1	77,3	56,4	2,9	3,5	8,4
10	98,1	80,4	99,0	80,1	74,1	57,3	2,6	3,0	8,5

Примечание. Условия динамического режима: навеска 2 г; кл. 0,15 ... 0,25 мм; объем пропущенного раствора — 350 мл; размер колонки $h = 9,5$ см, $d = 0,5$ см; скорость протекания раствора — 16 мл/ч; $t = 22^\circ C$.

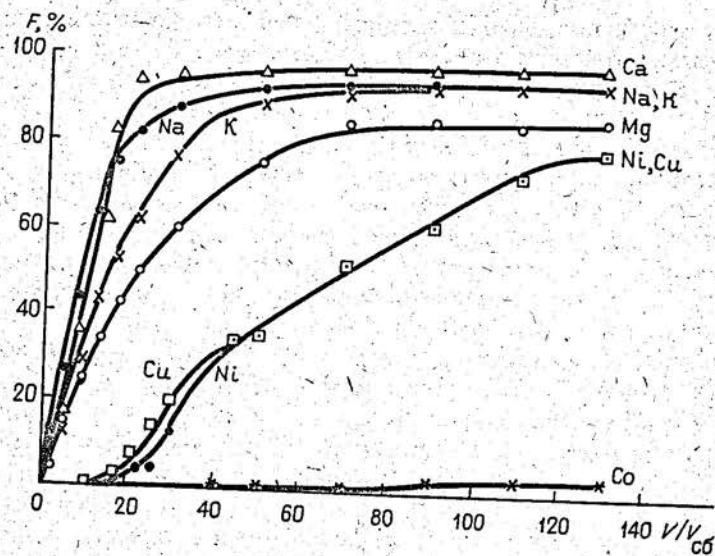


Рис. 9. Зависимость степени извлечения катионов металлов (F) из вернадитовых конкреций (обр. 7) от объема пропущенного раствора 0,1 н. HNO₃: P = 1,94 г; 0,25 ... 0,15 мм (h = 9,5 см, d = 0,5 см); V — объем отобранной пробы; V_{сб} — объем колонки, занимаемый сорбентом

значительная доля щелочных и щелочноземельных элементов может быть извлечена разбавленными минеральными кислотами, в частности 0,2 М раствором HNO₃, на самых первых стадиях процесса, проведенного в динамическом режиме (рис. 9).

2.2. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА

Накопленная информация о вещественном составе ЖМК и сорбционных свойствах синтетических оксидов и гидроксидов марганца и железа, с одной стороны, и комплекс нерешенных проблем, включающих вопросы о механизмах концентрирования и формах нахождения цветных металлов в конкрециях, с другой стороны, подготовили переход к изучению физико-химических особенностей конкреций и корок с качественно новых позиций. В основу этих исследований положено изучение взаимодействия конкреций и корок с водно-солевыми растворами как наиболее обширными объектами окружающей среды. Учитывая сложную специфику изучаемых образований и длительный контакт их с океанской водой, поровыми водами осадков, на первом этапе наших исследований основное внимание было уделено изучению взаимодействия ЖМК с односолевыми водными раствора-

ми. Изучение упрощенных систем позволило рассмотреть сорбционные процессы, протекающие во всем кристаллохимическом объеме рудных минералов, а также обеспечило получение во многом новой однозначно интерпретируемой информации о конкрециях и корках. Прежде чем приступить к изложению экспериментального материала, остановимся на некоторых основных понятиях ионного обмена применительно к природным минералам, которые были положены в основу исследований сорбционных свойств океанических ЖМК.

Общие представления об ионообменных свойствах минералов. Определение понятия "ионный обмен" применительно к неорганическим ионитам, к которым относятся и ионообменные минералы, приводится в работах Ч. Амфлетта [1], Ф. Гельфериха [20], Ю. А. Кокотова и В. А. Пасечника [37] и др., которые рассматривают его как способность или свойство твердой фазы обмениваться ионами с жидкими или газообразными электролитами без разрушения исходного ионита. В ионном обмене могут участвовать либо сорбированные, либо изоморфные ионы.

С позиций классической термодинамики безразлично, каким путем, с помощью какого механизма достигается равновесие между минералами и растворами в рассматриваемых гетерогенных системах. Однако особенности положения обменных ионов в кристаллической решетке минералов, устойчивость исходных минералов на всех стадиях ионного обмена, а также кинетические особенности, выраженные в первую очередь в высоких скоростях ионообменных реакций, позволяют отводить ионообменному механизму установления равновесия важное место в природных процессах минералобразования. Кроме того, большие скорости ионообменных реакций благоприятствуют изучению равновесий ионного обмена между природными образованиями и растворами электролитов в лабораторных условиях.

Характер распределения обменивающихся ионов между минералом и раствором обычно определяется законом действующих масс и в общем случае зависит как от свойств кристаллической фазы и раствора, так и от внешних условий (температуры, давления). Константа ионообменного равновесия определяет избирательность минерала по отношению к ионам, участвующим в обменной реакции. Различная избирательность по отношению к ионам разного вида обуславливает способность минеральных ионитов извлекать из растворов определенные ионы. Особым видом избирательности является ситовой эффект, характеризующийся жесткими требованиями к размерам ионов, участвующих в ионообменных изоморфных замещениях.

Изучение кинетики ионообменных реакций показывает, что лимитирующей стадией является диффузия обменных ионов в кристаллической решетке минералов. При этом с ростом температуры раствора значительно возрастают скорости обмена ионов между

кристаллической и жидкой фазами. Кинетические параметры ионообменных реакций (константы скорости, энергии активации) значительно отличаются от процессов образования изоморфных смесей в результате синтеза минералов, а высокие скорости обмена и низкие энергии активации реакций являются одними из основных характеристик ионного обмена.

Таковы основные положения, нашедшие свое отражение в подходе к экспериментальному исследованию сорбционных свойств океанических конкреций и корок.

2.2.1. ПОДВИЖНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Взаимодействие в равновесных условиях океанических ЖМК различной минералого-геохимической специализации – бузеритовых (обр. 1, 2, 8), вернадитовых (обр. 3) и вернадит-бузеритовых (обр. 9) – с растворами солей щелочных, щелочноземельных, цветных и редких металлов приводит к интенсивному поглощению указанных элементов железомарганцевой составляющей ЖМК (табл. 16). В свою очередь катионы железомарганцевой составляющей переходят в жидкую фазу проявляя при этом дифференцированную подвижность. Ионообменные реакции протекают с максимальным извлечением в раствор щелочных и щелочноземельных металлов, которые вносят доминирующий вклад в сорбционную емкость. Для щелочных металлов характерно взаимное вытеснение, а также незначительное извлечение щелочноземельных металлов. Однако щелочные металлы не вытесняют в раствор Mn^{2+} и катионы цветных металлов. Взаимодействие бузеритовых конкреций (обр. 8) с растворами щелочноземельных металлов сопровождается практически полным извлечением катионов щелочных и в значительной степени взаимным вытеснением за исключением Mg, кроме того, Mg и Ba частично вытесняют некоторые цветные металлы (Cu, Ni). В ионообменных реакциях с участием цветных металлов из ЖМК извлекается (в отн. %): Na – 85...95; Ca – 70...98; K – 50...70; Mg – 30...50, а также переходит в раствор Mn^{2+} (количество вытесненного марганца устанавливали по его содержанию в равновесной жидкой фазе). Наибольшее количество марганца извлекается в раствор при получении Со-формы ЖМК. Наблюдается частичное вытеснение свинцом, меди, никеля и цинка, кобальтом и медью никеля и цинка. Между ионообменными реакциями с участием катионов щелочных и цветных металлов отмечается существенное различие: в первом случае сохраняется эквивалентность обмена, тогда как во втором наблюдается избыточная сорбция цветных металлов по отношению к щелочным и щелочноземельным.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований позволяют считать марганцевые минералы океанических конкреций и

Таблица 16

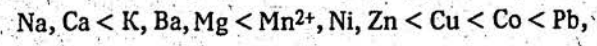
Химический состав катионных форм океанических конкреций и корок

№ обр.	Тип ЖМК	Катионная форма	Содержание катионов, %										Количество вытесненного Mn^{2+} , мг-экв/г	Сумма вытесненных катионов, мг-экв/г	Сорбционная емкость, мг-экв/г	
			Na	K	Ca	Mg	Ba	Cu	Ni	Co	Zn	Pb				
1	Бузеритовый	Исходные ЖМК	0,83	0,29	1,46	1,45	0,34	0,41	0,51	0,25	0,03	0,09	—	—	—	—
			1,73	0,13	0,40	1,30	0,20	0,41	0,51	0,25	—	—	0,60	0,75	—	
			0,13	0,29	0,35	1,06	0,19	0,41	0,38	3,20	—	—	1,31	1,00	—	
2	"	Исходные ЖМК	1,66	0,59	1,40	1,33	0,27	0,93	0,89	0,14	0,08	0,05	—	—	—	
			0,14	0,16	0,29	0,73	0,22	0,83	0,79	0,14	—	—	1,91	1,85	—	
			0,15	0,25	0,32	0,88	0,27	0,93	5,64	0,14	—	—	1,62	1,40	—	
8	"	Исходные ЖМК	0,14	0,24	0,30	0,88	0,23	0,93	0,80	5,12	—	—	1,95	1,66	—	
			1,81	0,72	1,45	1,75	0,20	1,04	1,08	0,22	0,14	0,06	—	—	—	
			2,19	0,26	0,66	1,63	0,18	1,03	1,05	0,20	0,13	0,06	0,95	0,96	—	
		Na	0,27	3,70	0,74	1,63	0,18	1,03	1,05	0,13	0,20	0,06	1,15	0,95	—	
			0,18	0,33	0,62	2,75	0,15	0,83	1,02	0,20	0,13	0,06	1,39	0,82	—	
			0,08	0,11	0,03	1,03	14,9	0,93	0,80	0,19	0,10	0,05	2,21	2,17	—	
		Cu	0,074	0,19	0,02	1,12	0,03	7,50	0,94	0,19	0,11	0,03	2,20	2,02	—	
			0,074	0,19	0,01	1,42	0,05	1,00	5,45	0,20	0,12	0,06	1,80	1,50	—	
			0,077	0,23	0,01	1,07	0,01	1,00	0,84	5,65	0,11	0,05	2,19	1,85	—	
		Co	0,088	0,20	0,02	1,20	0,02	1,00	1,00	0,20	6,10	0,06	2,08	1,88	—	
			0,074	0,07	0,01	0,95	—	0,87	0,71	0,19	0,08	22,5	2,52	—		
			0,074	0,07	0,01	0,95	—	0,87	0,71	0,19	0,08	22,5	2,52	—		

№ обр.	Тип ЖМК	Катионная форма	Содержание катионов, %										Количество вытесненного Mn ²⁺ , мг-экв/г	Сумма вытесненных катионов, мг-экв Me/г	Сорбиционная ем-кость Me/г	
			Na	K	Ca	Mg	Ba	Cu	Ni	Co	Zn	Pb				
3	Вернадитовый ЖМК	Исходные	1,56	0,33	1,60	1,07	0,21	0,27	0,33	0,11	0,04	0,14	-	-	-	-
		Co	0,13	0,12	0,38	0,53	0,18	0,27	0,21	4,86	-	-	0,27	2,05	1,60	
		Cu	0,09	0,10	0,15	0,51	0,13	6,12	0,18	0,11	-	-	0,03	1,81	1,84	
9	Вернадит-бузеритовый ЖМК	Ni	0,13	0,11	0,32	0,52	0,27	0,27	5,10	0,11	-	-	0,02	1,78	1,63	
		Исходные	0,57	0,32	3,17	1,25	-	0,26	0,50	0,52	0,05	0,28	-	-	-	
		Na	1,78	0,10	1,55	1,04	-	0,24	0,46	0,50	0,04	0,28	0,88	0,88	0,18	
		K	0,16	3,16	1,80	1,60	-	0,24	0,47	0,50	0,04	0,28	1,07	1,07	0,80	
		Cu	0,07	0,08	0,70	0,53	-	5,68	0,40	0,46	0,02	0,20	2,10	2,10	1,78	
		Ni	0,10	0,14	1,28	0,64	-	0,24	3,78	0,50	0,03	0,28	1,68	1,68	1,29	
9	Вернадит-бузеритовый ЖМК	Co	0,08	0,10	1,04	0,50	-	0,22	0,42	5,25	0,03	0,22	1,93	1,93	1,78	
		Zn	0,07	0,12	1,20	0,65	-	0,25	0,48	0,52	5,18	0,28	1,73	1,73	1,58	
		Pb	0,05	0,06	0,62	0,50	-	0,20	0,38	0,45	0,03	20,0	2,19	2,19	1,93	

Примечание. Полужирным шрифтом выделены содержания металла в соответствующей катионной форме

корок – бузерит-I; асболан, вернадит – природными катионообменниками. Приведенные в табл.16 данные позволяют наметить следующий общий ряд сродства металлов к ЖМК различных минералого-геохимических типов:



соответствующий ряду уменьшения ионообменной подвижности катионов металлов в исходных образцах конкреций и корок.

Весьма интересным представлялось сопоставление ионообменной подвижности идентичных металлов в исходных образцах ЖМК и их катионных производных. В частности, уже очевидно (табл. 16, 17), что Na и Ca обладают самой высокой из всех изучавшихся металлов ионообменной подвижностью, легко вытесняясь любыми противоионами как из исходных образцов, так и из катионных (Na) форм.

Детальное изучение в равновесных статических условиях взаимодействия Na-формы бузеритовых конкреций (обр. 2) с растворами солей цветных металлов показано, что сорбция катионов цветных металлов сопровождается полным вытеснением натрия, а также значительным извлечением в раствор магния и кальция (см. табл. 17).

В случае обменной реакции $Na^+ \rightarrow Co^{2+}$ дополнительно извлекается еще и Mn^{2+} . Во всех рассмотренных реакциях ионного обмена, как уже отмечалось выше, сорбция сопровождается эквивалентностью обмена.

Проведено также изучение в динамических условиях взаимодействия той же Na-формы (обр. 2) с раствором характеризующимся низкой концентрацией сорбируемого катиона. Результаты, представленные на рис. 10, показывают, что процесс сорбции катионов меди

Таблица 17

Вытеснение катионов из Na-формы бузеритовых конкреций цветными металлами (обр. 2, класс 0,25 ... 0,15 мм)

Противоион	Количество вытесненного катиона, мг-экв/г								
	Na	K	Mg	Ca	Mn ²⁺	Cu	Ni	Co	Σ
Ni ²⁺	1,00	0	0,44	0,25	0,02	0	-	0	1,71
Co ²⁺	1,00	0	0,40	0,25	0,24	0	0,01	-	1,90
Cu ²⁺	1,00	0	0,60	0,25	0,08	-	0,03	0	1,96

Примечание. Количество вытесненного катиона определялось по составу равновесной жидкой фазы.

сопровождается эквивалентным вытеснением Na⁺ на заключительной стадии которого в раствор переходят катионы Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺.

Вопрос о поведении цветных металлов требует более пристального внимания. В табл. 18 объединены результаты взаимодействия катионных форм ЖМК с растворами солей металлов и азотной кислоты, которые показывают, что как и в исходных образцах цветные металлы характеризуются дифференцированной ионообменной подвижностью. Для рассмотренных процессов можно выделить следующие наблюдаемые тенденции. При использовании в качестве противоионов — Na⁺ свинец, медь, кобальт и кадмий незначительно вытесняются из катионных форм ЖМК, тогда как цинк и никель обмениваются на натрий в ощутимых количествах, однако и в этом случае не удается достичь их полной замены. Еще меньшее извлечение для цветных металлов (за исключением Cd) наблюдается, когда противоионом является катион Mg²⁺ (обр. 8). В свою очередь Mg оказывается достаточно подвижным, извлекаясь в раствор на 50–60% независимо от применявшихся противоионов цветных металлов. При использовании в качестве противоионов катионов Co²⁺ и Cu²⁺ удается извлечь значительные количества Mg, Zn, Cd, Ni (из обр. 1) и Cu (обр. 2 и 3) из катионных форм ЖМК. Реакции обмена между триадой цветных металлов (Cu, Ni, Co) приводят к частично взаимному вытеснению металлов в раствор (что уже отмечалось ранее), при этом оно тем больше, чем менее окристаллизованы марганцевые минералы — из

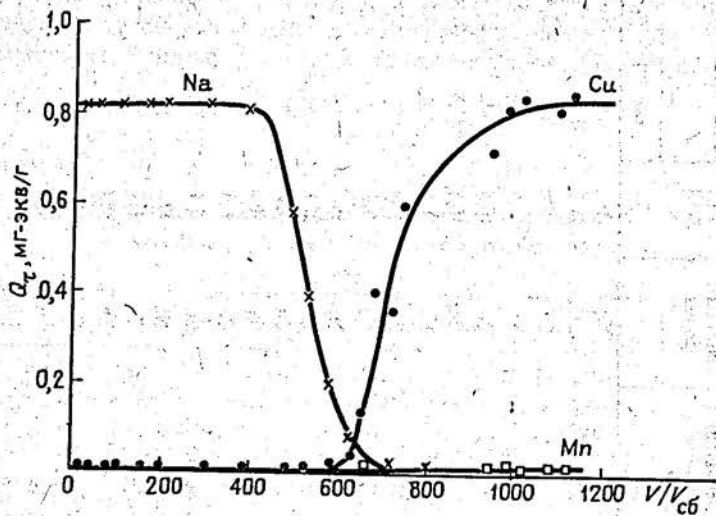


Рис. 10. Сорбция меди в динамических условиях из $8 \cdot 10^{-4}$ н. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на конкрециях (обр. 2, Na-форма)

Таблица 18

Извлечение цветных металлов их монокаатионных форм ЖМК растворами электролитов

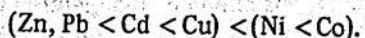
№ обр.	Основной Мп-минерал	Катионная форма	1 н. NaCl	Степень извлечения металлов, %										HNO ₃			
				1 н. Me (NO ₃) ₂										0,1 н.	1,0 н.		
				Mg	Zn	Cu	Ni	Co	Cd	Pb							
8**	Бузерит	Mg	—	56,8	48,7	53,2	57,2	58,2	—	—	—	—	—	—	—	—	
		Zn	8,6	—	70,4	39,3	63,9	65,5	74,6	—	—	—	—	—	—	—	—
		Cu	16,4	0,8	—	19,5	6,7	23,4	48,7	—	—	—	—	—	—	—	—
		Ni	52,5	3,5	41,2	—	25,5	33,6	53,6	—	—	—	—	—	—	—	—
		Co	16,5	6,0	22,7	27,5	—	23,4	57,2	—	—	—	—	—	—	—	—
		Cd	18,3	30,8	78,0	51,9	31,3	—	79,3	—	—	—	—	—	—	—	—
		Pb	6,7	1,0	30,7	4,2	7,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Zn	52,7	—	—	71,8	83,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1*	*	Cu	3,6	—	—	36,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Ni	66,7	—	—	—	70,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Co	8,9	—	—	45,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Cu	6,5	—	—	21,9	60,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Ni	40,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2*		Co	6,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Cu	5,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Ni	30,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Co	8,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Zn	68,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3*	Вернадит	Cu	15,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Ni	67,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Co	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Co	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Образцы обрабатывались растворами солей металлов в динамических условиях при Ж: Т = 200 и скорости пропускания раствора 16 мл/ч.
 ** Образцы контактировали с растворами солей металлов в статистическом режиме при Ж: Т = 100.

обр. 1 степень извлечения металлов больше, чем из обр. 8. Наибольшей подвижностью из всех цветных металлов характеризуется кадмий, а наименьшей свинец, степень извлечения которого независимо от использования противоионов составляет до 10%, и только в случае катионов Cu^{2+} она возрастает до 30%. При этом важно отметить, что в ионообменных реакциях между цветными металлами не достигается полного вытеснения сорбированного катиона и сохраняется та же возрастающая последовательность подвижности, что и в реакциях ионного обмена с участием натрия:



Замена противоионов – катионов металла на противоион $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$ сопровождается изменением характера подвижности сорбированных металлов из катионных форм ЖМК. Наиболее полно сорбированные катионы цветных металлов извлекаются в динамических условиях 0,1 н. HNO_3 . Только для кобальта отсутствует заметное извлечение из всех образцов ЖМК и $\delta\text{-MnO}_2$. Следует обратить внимание и на тот факт, что извлечение Ni и Co из Ni- и Co-форм конкреций (обр. 8) 0,1 н. HNO_3 в статических условиях составляет только 55,5 и 36,0% соответственно, что значительно меньше остальных цветных металлов. Повышение концентрации кислоты в 10 раз приводит к возрастанию извлечения Ni и Co в 1,5 раза, тогда как для других металлов оно слабо сказывается на выщелачивании их из катионных форм конкреций. В данном случае проявляется аналогия с извлечением Ni и Co при кислотном декатионировании конкреций (обр. 8). Анализ полученных результатов по элюированию сорбированных катионов цветных металлов позволяет разделить металлы, характеризующиеся различным сродством к ЖМК, на две группы:



Для уточнения механизма поглощения кобальта конкрециями были проведены специальные эксперименты по изучению зависимости ионообменной подвижности этого катиона от времени его нахождения (времени "старения") в конкрециях [82].

Анализ полученных данных (рис. 11, 12; табл. 19) показывает, что при увеличении содержания в конкрециях (обр. 2) сорбированного кобальта и одинаковом времени "старения" Co-форм (период хранения Co-формы образцов в воздушно-сухом состоянии) количество десорбированного кобальта возрастает до определенного его содержания в конкрециях, а затем становится постоянным (см. рис. 11). С увеличением времени "старения" десорбция кобальта убывает по экспоненте (см. рис. 11), при этом по достижении определенной емкости количество десорбированного кобальта зависит от содержания его в твердой фазе.

Рис. 11. Зависимость извлечения кобальта (0,1 н. HNO_3 динамика) от содержания его в фазе конкреций (обр. 2)

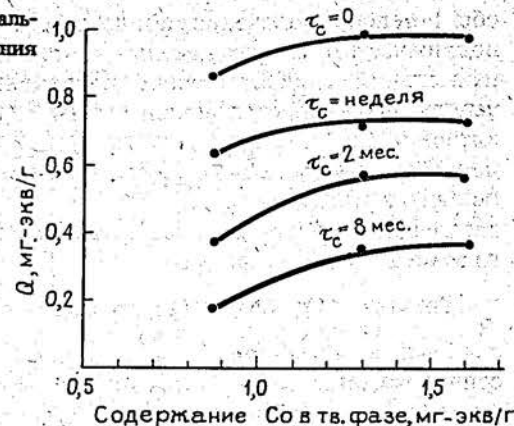
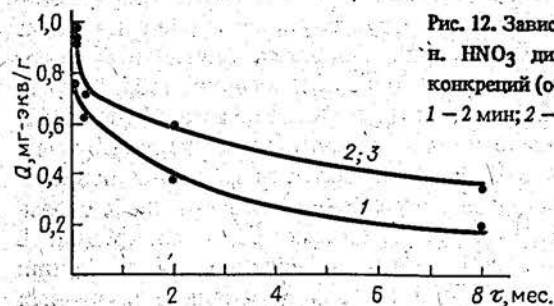


Рис. 12. Зависимость извлечения кобальта (0,1 н. HNO_3 динамика) от времени контакта конкреций (обр. 2) с 1 н. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
1 – 2 мин; 2 – 6 ч; 3 – 3 недели



Важной особенностью процесса элюирования катионных форм бузеритовых конкреций (обр. 8) является различное поведение марганцевых и железистых минералов. Как и в случае кислотного декатионирования конкреций, при элюировании в раствор переходит Mn^{2+} , тогда как структурный Mn^{4+} – в реакцию ионного обмена с участием H^+ не вступает. Доказательством являются результаты химического анализа, которые показали, что содержание Mn^{4+} до и после кислотной обработки катионных форм конкреций остается постоянным. В то же время взаимодействие конкреций с растворами азотной кислоты приводит к растворению оксигидроксидов железа приблизительно на 65%.

Таким образом, представленные в настоящем разделе экспериментальные результаты однозначно показали, что элементы в железомарганцевой составляющей ЖМК и их катионных производных, включая катионные модификации $\delta\text{-MnO}_2$ в реакциях ионного обмена и кислотного декатионирования проявляют дифференцированную подвижность, уменьшающуюся в ряду:

Таблица 19

Зависимость извлечения сорбированного кобальта от времени нахождения его в конкрециях (обр. 2)

№ п/п	Время обработки конкреций 1 н. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Количество сорбированного кобальта, мг-экв/г	Время "старения" Со-форм конкреций	Количество кобальта, оставшегося в конкрециях после обработки 0,1 н. HNO_3 , мг-экв/г
1	2 мин	0,87	0	0,12
2	"	0,87	1 неделя	0,24
3	"	0,87	2 мес	0,49
4	"	0,87	8 мес	0,69
5	6 ч	1,30	0	0,32
6	"	1,30	1 неделя	0,58
7	"	1,30	2 мес	0,71
8	"	1,30	8 мес	0,95
9	7 сут	1,60	0	0,64
10	"	1,60	1 неделя	0,88
11	"	1,60	2 мес	1,04
12	"	1,60	8 мес	1,24

$(\text{Na}, \text{Ca} > \text{K}, \text{Mg}) \gg (\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pb}) \gg \text{Ni}^* > \text{Co}$,

где Ni^* – по данным элюирования его из Ni -формы конкреций в статических условиях. Полученные данные несут дополнительную информацию для обсуждения вопроса о формах нахождения металлов в этих образованиях. Сорбированные по ионообменному механизму (на что указывает эквивалентность обмена) катионы цветных металлов фиксируются в рудной части ЖМК. В целом процесс сорбции цветных металлов является сложным, многостадийным, изучение которого будет продолжено ниже.

2.2.2. СОРБИЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ

Величиной, характеризующей ионообменные (сорбционные) свойства минералов, является обменная (сорбционная) емкость, определяемая количеством обменных ионов, приходящихся на 1 г минерала и выражающаяся в мг-экв/г. В зависимости от условий проведения ионообменного процесса емкость ионита может быть различной.

Полная обменная емкость (ПОЕ) характеризует максимальное

количество ионов, которое может быть поглощено ионитом при его насыщении. Это постоянная величина, соответствующая полному изоморфному замещению одного иона на другой в определенной кристаллохимической позиции, возможному при данных условиях. ПОЕ определяется как в статическом, так и в динамическом режимах.

Равновесная статическая обменная емкость (РСОЕ) ионита определяется при достижении равновесия в статических условиях с раствором определенного объема и состава. Статическая емкость – непостоянная величина.

Динамическая (рабочая) обменная емкость (ДОЕ) – количество ионов, поглощенных ионитом при пропускании раствора через его слой до проскока сорбируемого иона. Рабочая емкость определяется по выходной кривой, является непостоянной величиной – зависит от скорости пропускания раствора через ионит, величины зерен ионита и состава раствора.

Необходимым условием сохранения электронейтральности ионита является содержание противоионов, которое определяется числом фиксированных ионов, поскольку электрический заряд этих ионов в каждый момент времени и на любом участке ионита должен компенсироваться зарядом противоионов.

В результате взаимодействия при нормальных термодинамических параметрах океанических ЖМК, континентального тодорокита и синтетического вернадита ($\delta\text{-MnO}_2$) с водносолевыми растворами щелочных, щелочноземельных, цветных и редких металлов получены катионные формы соответствующих образований. В каждой из форм определена равновесная статическая сорбционная емкость по соответствующему металлу (табл. 20–22). Приведенные значения

Таблица 20

Сорбционные емкости бузеритовых конкреций

№ обр.	Поглощаемый элемент	Содержание в катионной форме, %	Сорбционная емкость	
			мг-экв г	г-экв моль (MnO_{2-x})
2	Li	0,42	0,60	0,11
8		0,50	0,71	0,14
1	Na	1,73	0,75	0,21
2		2,30	1,00	0,20
5		1,95	0,85	0,20
8		2,19	0,95	0,20
Тодорокит		0,76	0,33	0,05

Продолжение табл. 20

№ обр.	Поглощаемый элемент	Содержание в катионной форме, %	Сорбционная емкость	
			мг-экв	г-экв
			г	моль (MnO _{2-x})
2	K	3,50	0,90	0,22
8		4,12	0,96	0,22
2	Cs	10,61	0,89	0,18
8		12,62	0,94	0,22
2	Sr	4,87	1,11	0,22
8		5,66	1,30	0,25
2	Ba	12,40	1,81	0,36
8		14,90	2,17	0,44
2	Mn ²⁺	3,90	1,42	0,29
8		4,15	1,51	0,30
1	Ni	2,73	0,94	0,25
2		4,10	1,40	0,28
5		3,82	1,30	0,31
8		5,45	1,50	0,35
Тодорокит		0,40	0,14	0,02
1	Co	2,96	1,00	0,28
2		4,75	1,66	0,32
5		4,94	1,68	0,40
8		5,65	1,85	0,37
Тодорокит		0,77	0,26	0,04
1	Zn	3,63	1,11	0,36
2		5,27	1,61	0,32
5		5,93	1,81	0,43
8		6,15	1,88	0,35
Тодорокит		1,04	0,42	0,06
1	Cu	4,39	1,38	0,39
2		5,82	1,83	0,37
5		5,42	1,71	0,40
8		7,50	2,03	0,43
Тодорокит		2,19	0,68	0,10
1	Cd	7,31	1,30	0,36
2		9,61	1,71	0,34
5		8,90	1,58	0,37

Продолжение табл. 20

№ обр.	Поглощаемый элемент	Содержание в катионной форме, %	Сорбционная емкость	
			мг-экв	г-экв
			г	моль (MnO _{2-x})
8		9,83	1,76	0,38
Тодорокит		0,67	0,12	0,02
1	Pb	14,41	1,40	0,39
2		22,85	2,20	0,43
5		21,55	2,10	0,50
8		22,5	2,17	0,44
Тодорокит		2,94	0,28	0,04
1	Ag*	14,6	1,36	0,38
2		18,4	1,71	0,34
8		19,2	1,78	0,38
8	La ³⁺	0,46	0,10	0,02
8	Y ³⁺	4,02	1,36	0,27
8	Cr ³⁺	2,55	1,48	0,22
8	Bi ³⁺	22,44	3,23	0,53
8	Cr ⁶⁺	0,26	0,30	0,06
8	W ⁶⁺	2,90	0,94	0,12
8	Mo ⁶⁺	3,37	2,11	0,42

*Сорбция Ag проводилась из 0,1 н. AgNO₃ в темноте.

Таблица 21

Сорбционные емкости вернадитовых конкреций

№ обр.	Поглощаемый элемент	Содержание в катионной форме, %	Сорбционная емкость	
			мг-экв	г-экв
			г	моль (MnO ₂)
10	Li	0,48	0,68	0,18
3	Na	2,30	1,00	0,31
4		1,50	0,65	0,29
6		1,42	0,62	0,25

Продолжение табл. 21

№ обр.	Поглощаемый элемент	Содержание в катионной форме, %	Сорбционная емкость	
			мг-экв г	г-экв моль (MnO ₂)
7		1,33	0,68	0,18
9		1,39	0,60	0,18
10		1,54	0,67	0,20
	K	3,16	0,80	0,23
7	Cs	7,98	0,60	0,16
7	Sr	7,21	1,64	0,43
	Ba	17,16	2,50	0,65
	Mn ²⁺	3,58	1,30	0,36
3	Ni	4,12	1,63	0,66
4		3,17	1,10	0,50
6		4,00	1,36	0,50
7		4,67	1,59	0,41
9		3,18	1,06	0,32
10		2,96	1,01	0,37
3	Co	4,72	1,60	0,66
4		4,38	1,49	0,54
6		4,90	1,66	0,61
7		7,05	2,39	0,62
9		4,58	1,55	0,47
10	Co	4,08	1,38	0,50
3	Zn	5,21	1,59	0,66
4		5,05	1,55	0,68
6		6,05	1,85	0,68
7		8,26	2,53	0,66
9		5,35	1,64	0,49
10		4,82	1,47	0,63
3	Cu	5,85	1,84	0,76
4		4,84	1,52	0,66
6		5,75	1,81	0,66
7		9,13	2,87	0,74
9		5,29	1,67	0,50
10		4,50	1,42	0,52

Продолжение табл. 21

№ обр.	Поглощаемый элемент	Содержание в катионной форме, %	Сорбционная емкость	
			мг-экв г	г-экв моль (MnO ₂)
3	Cd	10,1	1,80	0,72
4		8,11	1,44	0,63
6		9,70	1,72	0,63
7		11,9	2,12	0,66
9		8,67	1,54	0,46
10		8,67	1,54	0,57
3	Pb	20,96	2,02	0,80
4		17,52	1,69	0,74
6		20,49	1,98	0,73
7		29,9	2,89	0,75
9		19,50	1,90	0,57
10		17,54	1,66	0,61
9	Ag*	18,4	1,71	0,71

Таблица 22

Химический состав катионных форм синтетического вернадита
(δ - MnO₂)

№ обр.	Катионная форма образца	№ исходного образца	Раствор, используемый для приготовления катионной формы	Содержание обменных элементов		
				Вытесняемый, мг-экв/г	Поглощаемый	
					мг-экв/г	мг-экв моль MnO ₂
1	K	—	0,1 н. KMnO ₄ + 3% H ₂ O ₂	—	2,95	0,34
2	K	1	1 н. KOH	—	2,90	0,34
3	H	1	0,1 н. HNO ₃	0,01	Не опр.	Не опр.
4	K	3	1 н. KOH	—	2,90	0,34
5	Na	3	1 н. NaNO ₃	—	1,31	0,15
6	Na	5	1 н. NaOH	—	2,41	0,28
7	Li	5	2,5 н. LiOH	0,01	2,62	0,30
8	Ni		Ni(NO ₃) ₂	0,05	2,86	0,33
9	Cu	2	1 н. Cu(NO ₃) ₂	0,02	3,20	0,37
10	Co		Co(NO ₃) ₂	0,05	3,80	0,43

№ обр.	Катионная форма образца	№ исходного образца	Раствор, используемый для приготовления катионной формы	Содержание обменных элементов		
				Вытесняемый, мг-экв/г	Поглощаемый	
					мг-экв/г	мг-экв моль MnO ₂
11	Ni		Ni(NO ₃) ₂	—	1,38	0,16
12	Cu	3	1 н. { Cu(NO ₃) ₂ Co(NO ₃) ₂	—	2,22	0,26
13	Co			—	2,72	0,32
14	Ni	4	1 н. { Ni(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂ Co(NO ₃) ₂	0,04	3,41	0,27
15	Cu			0,02	2,87	0,33
16	Co			0,04	3,41	0,39
17	Li	5	1 н. LiCl	0,04	1,30	0,15
18	K		{ KCl RbCl CsCl	0,03	1,32	0,15
19	Rb			0,02	1,29	0,15
20	Cs			0,02	1,10	0,13
21	Ni	5	1 н. { Ni(NO ₃) ₂ Co(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂ Zn(NO ₃) ₂ Pb(NO ₃) ₂	0,04	1,36	0,16
22	Co			0,02	2,82	0,32
23	Cu			0,01	2,58	0,30
24	Zn			0,04	2,20	0,25
25	Pb			0,01	2,72	0,32
26	Ni	6	1 н. { Ni(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂ Co(NO ₃) ₂	0,02	2,40	0,28
27	Cu			0,02	2,70	0,31
28	Co			0,02	3,05	0,35
29	Ni	7	1 н. { Ni(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂ Co(NO ₃) ₂	0,01	2,73	0,32
30	Cu			0,01	3,42	0,40
31	Co			0,01	3,84	0,44

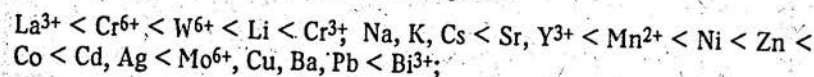
Примечание. Все катионные модификации δ-MnO₂ тяжелых металлов получены на основе образцов в H, Li, Na, K-формах (№ 1-7), именуемых в графе 3 таблицы исходными.

сорбционных емкостей исследуемых образцов ЖМК выражены в следующих единицах измерения: в %, мг-экв Me на 1 г воздушно-сухого образца и в г-экв Me на моль MnO₂. Массовые проценты удобны для сравнительного анализа содержания металла до и после сорбции, но они не отражают эквивалентность обмена одного металла на другой (одних металлов на другие). Поэтому в практике ионного обмена

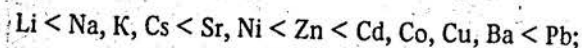
принято выражать ёмкость в мг-экв Me на 1 г ионита, при этом, как правило, ионит является однофазной (мономинеральной) системой. В отношении океанических ЖМК такой подход в выражении ёмкости является упрощенным из-за полиминеральности данных образований. Принимая во внимание этот факт, целесообразнее выражать ёмкость в г-экв Me на моль MnO₂, приняв допущение о концентрировании металлов сорбционно-активными центрами в марганцевой составляющей ЖМК. Кроме того, расчет ёмкости в данных единицах приводит к корреляции между содержаниями сорбированного металла и марганца в соответствующей катионной форме, тогда как при расчете ёмкости в мг-экв Me/г значения ее различаются из-за различий в величине плотности катионных форм (или металлов, значительно отличающихся по атомной массе). Таким образом, приведенные значения сорбционных ёмкостей по Cs, Cd, Ba, Pb несколько занижены относительно остальных металлов. Кроме того, в случае цветных металлов (Cu, Ni, Co) величины сорбционных ёмкостей найдены по разности содержания элементов в катионных формах и исходных образцах.

По величинам сорбционных ёмкостей (г-экв Me/моль MnO₂) наблюдаются следующие ряды возрастания ёмкости ЖМК к изученным металлам:

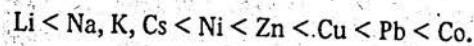
бузеритовые конкреции —



вернадитовые конкреции —



синтетический диоксид марганца —



Сравнительный анализ этих рядов показывает, что для обоих минералого-геохимических типов ЖМК характерно возрастание сорбционной ёмкости от щелочных к цветным и редким металлам. Значения сорбционных ёмкостей ЖМК превосходят ёмкости тодорита и синтетического вернадита. При этом ряды возрастания ёмкости природного и синтетического вернадита идентичны. Высокие значения сорбционных ёмкостей позволяют считать, что сорбция металлов протекает во всем кристаллохимическом объеме марганцевых минералов ЖМК. Это справедливо и в случае с синтетическим диоксидом марганца.

Для щелочных металлов в пределах каждого индивидуального образца сорбционная ёмкость характеризуется постоянством значений

и в изученной группе образцов независимо от типа ЖМК изменяется в относительно небольшом интервале (0,6–1,0 мг-экв/г). Величины сорбционных ёмкостей конкреций и корок по цветным и редким металлам значительно превосходят содержания этих элементов (включая суммарные) в исходных образцах, а также их средних содержания в конкрециях Мирового океана. В частности, ЖМК могут содержать в 10–25 раз больше меди, никеля, кобальта, 100–200 раз больше цинка и свинца, а кадмия, висмута, серебра в тысячи раз больше.

Как отмечалось выше, величины содержаний Cu и Ni, Σ Ni, Cu и Σ Ni, Cu, Co возрастают с увеличением отношения Mn/Fe независимо от минерального состава ЖМК. В этом смысле определенный интерес представляет рассмотрение зависимости сорбционных ёмкостей от величины Mn/Fe (рис. 13). В пределах рассмотренных образцов можно сделать следующие выводы. В отличие от содержаний элементов (Cu, Ni, Co в исходных образцах, их содержания в катионных формах, а также величины сорбционных ёмкостей не проявляют четкой корреляции с отношением Mn/Fe. При существенных различиях в величинах Mn/Fe образцы характеризуются близкими значениями сорбционных ёмкостей. Более того, для отдельных образцов, характеризующихся относительно низкими значениями отношений Mn/Fe, например, для обр. 3 и 7, поглотительная способность по Cu; Ni; Co и другим цветным

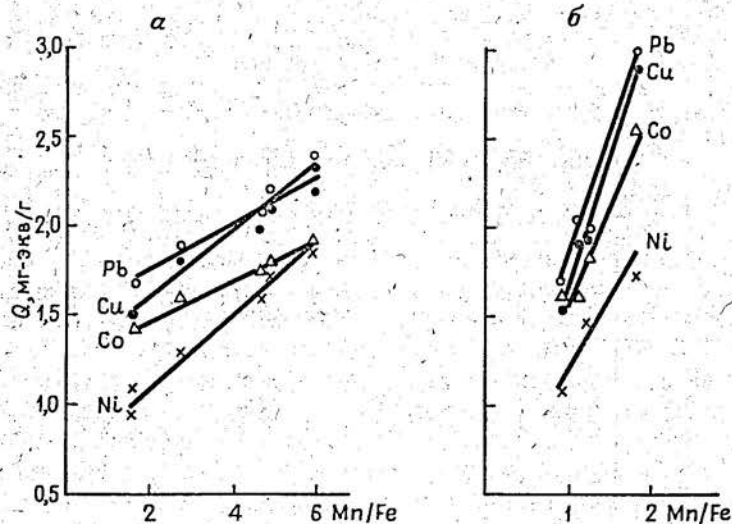


Рис. 13. Зависимость сорбционной ёмкости конкреций от отношения Mn/Fe: а — обр. 1, 2, 5, 8, 9, 10; б — обр. 3, 4, 6, 7

металлам соизмерима или выше, чем для обр. 2, 5, 8 с большим отношением Mn/Fe. Однако, если рассмотреть ту же зависимость с учетом минерального состава марганцевого компонента ЖМК, т. е. отдельно для бузерита и вернадита, то и в том и другом случае наблюдается четкая связь сорбционной ёмкости конкреций с отношением Mn/Fe. А именно, с увеличением относительного содержания марганца сорбционная ёмкость бузеритовых и вернадитовых конкреций возрастает в прямо пропорциональной зависимости.

Иными словами число сорбционных центров в ЖМК определяется минеральным составом марганцевой составляющей и возрастает с увеличением ее относительного содержания. Первый тезис также вытекает из результатов, где сорбционная ёмкость выражена в г-экв на моль MnO_2 . В частности, сорбционная ёмкость бузеритовых конкреций изменяется в интервале 0,20–0,53 г-экв/моль MnO_{2-x} и характеризуется более низкими значениями, чем у вернадита — 0,25–0,8 г-экв/моль MnO_2 .

Таким образом, различие в сорбционных ёмкостях бузеритовых и вернадитовых конкреций объясняется кристаллохимическими особенностями этих минералов. Вернадит по сравнению с бузеритом-I и асболоном считается наиболее разупорядоченным минералом, для которого характерна значительная структурная дефектность в псевдослоистой матрице, а, следовательно, и больший отрицательный заряд. По-видимому, за счет этого количество сорбированных металлов в вернадите больше, чем в двух других марганцевых минералах. Кроме того, на сорбционную ёмкость оказывает влияние железо, которое, возможно, занимает сорбционные центры в структуре марганцевых минералов ЖМК, на это же указывает и Н. С. Скорнякова [63]. Однако роль железа в ЖМК и, в частности, его влияния на сорбционную ёмкость до конца еще не установлена. Это подтверждает сравнительный анализ сорбционной ёмкости природного и синтетического вернадита, который показывает, что в одних и тех же условиях природный образец характеризуется большей ёмкостью по цветным металлам, чем его искусственный аналог.

Ёмкость относится к важнейшим физико-химическим характеристикам сорбентов и зависит от ряда факторов: концентрации, pH, состава и температуры раствора, от природы поглощаемого иона металла. Рассмотрим влияние этих величин на сорбционную ёмкость ЖМК.

Между сорбционной ёмкостью ЖМК и природой поглощаемого иона металла наблюдается определенная взаимосвязь. Экспериментальное изучение поглощения ионов цветных металлов установило их ярко выраженную групповую сорбцию на конкрециях и корках, но за исключением кобальта природа поглощаемого иона металла не выявлена [78, 81, 87]. Выше уже отмечалось, что конкреции и корки обогащены и многими другими элементами. Поэтому нами расширен спектр

изучаемых металлов. Для исследований были взяты редкие (Y, Cr, Bi, Mo, W), редкоземельные (La) и благородные металлы (Ag). Интерес к этим элементам вызван еще и тем, что все они (за исключением Ag) в растворах являются многозарядными ионами и находятся в них либо в виде комплексов (Mo), либо в составе анионов (Mo, W, Cr⁶⁺), сорбция которых протекает со значительными трудностями. Проведенные эксперименты по сорбции этих металлов на бузеритовых конкрециях (обр. 8) показали следующее (см. табл. 20).

Так, при сорбции трех- и шестивалентного хрома сорбционная ёмкость по Cr³⁺ более чем в 4 раза превосходит ёмкость по Cr⁶⁺. Для данного минерального вида ЖМК, по-видимому, нехарактерно поглощение La³⁺, W⁶⁺ и Cr⁶⁺, о чем свидетельствуют низкие значения сорбционных ёмкостей. В отличие от перечисленных выше металлов Y³⁺ сорбируется в количественном выражении как Sr²⁺, а значения сорбционных ёмкостей по Ag и Mo находятся на фоне цветных металлов (Co, Cu, Pb). Наибольшая поглощательная способность бузеритовых конкреций из всего спектра изучаемых металлов установлена для висмута, сорбционная ёмкость по которому достигает значения 0,53 г-экв Me/моль MnO_{2-x}. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что бузеритовые конкреции избирательно поглощают редкие и редкоземельные элементы, причём заряд и радиус поглощаемого иона металла, по-видимому, не оказывают решающего влияния на сорбционную ёмкость, на которую большее воздействие оказывает природа поглощаемого металла.

Подтверждением сказанному являются результаты сорбции молибдена и вольфрама. Сорбция этих металлов осуществлялась из растворов, в которых Mo и W находились в виде молибдат- и вольфрамат-ионов, радиусы которых значительно превосходят радиусы сорбированных катионов металлов. Как видно из приведенных данных (см. табл. 20), бузеритовые конкреции интенсивно поглощают молибден (ёмкость 0,42 мг-экв Me/моль MnO_{2-x}, тогда как к вольфраму они проявляют низкую поглощательную способность (ёмкость 0,12 г-экв Me/моль MnO_{2-x}, и соответственно эти металлы занимают противоположные позиции в вышеприведенном ряду возрастания ёмкости конкреций. Из результатов по сорбции хрома, молибдена и вольфрама вытекает еще одно важное свойство конкреций. Учитывая, что молибден и вольфрам в океанической среде также находятся в виде указанных выше ионов [73], а сорбция Cr⁶⁺ проводилась из водного раствора бихромата натрия, то можно утверждать, что бузеритовые конкреции являются не только катионообменником, но и природным ионитом.

С целью оценки влияния физико-химических условий на сорбционную ёмкость марганцевых минералов проведено экспериментальное изучение поглощения металлов в зависимости от катионно-анионного состава и концентрации растворов, размера частиц конкреций.

Бузеритовые конкреции (обр. 8) проявляют химическую устойчивость (т. е. не растворяется оксигидроксид MnO₂) в хлоридных, нитратных, сульфатных и аммиачных растворах, при этом концентрирование металлов в них не зависит от анионного состава водно-солевых растворов (табл. 23). На примере сорбции Cu (которую можно рассматривать как представителя ряда Zn, - Cd - Cu - Pb), Ni и Co видно, что равновесная сорбционная ёмкость конкреций для первых двух реализуется независимо от состава жидкой фазы, тогда как по Co достижение максимальной сорбционной ёмкости возможно только при высоких значениях pH растворов.

Поэтому важное место в наших исследованиях было отведено связи сорбционной ёмкости конкреций и pH растворов. Для решения поставленной задачи проведен комплекс экспериментов, включивший в себя не только традиционные способы изучения влияния pH на сорбцию ионов металлов исходными образцами и продуктами их декационирования. Большое внимание было уделено также изучению воздействия кислотно-щелочной обработки на сорбционные характеристики сорбентов. На наш взгляд такой подход позволяет во всех деталях рассмотреть возможности изучаемого сорбента, его химическую устойчивость.

Таблица 23

Равновесная сорбционная ёмкость бузеритовых конкреций в зависимости от состава раствора (обр. 8, Ж: Т = 100, t = 22°C, класс 0,25 ... 0,10 мм)

Катионная форма конкреций	Сорбционная ёмкость, мг-экв/г				
	1 н. MeCl _x	1 н. Me(NO ₃) _x	1 н. Me _x (SO ₄) _y	1 н. Me(NO ₃) ₂	
				в 1 н. NH ₄ OH	в 7 н. NH ₄ OH
Li	0,64	0,62	0,58	—	—
Na	0,92	0,95	0,93	—	—
K	0,94	0,94	0,95	—	—
Cs	0,94	0,95	0,92	—	—
Sr	1,30	1,27	1,28	—	—
Ba	2,12	2,17	2,14	—	—
Zn	1,88	1,88	1,85	—	—
Ni	1,50	1,50	1,47	1,40	1,45
Co	1,82	1,85	1,80	2,31	2,35
Cu	2,00	2,03	2,05	2,02	2,06
Cd	1,73	1,76	1,75	—	—
Pb	2,14	2,17	2,15	—	—

Водородный показатель (рН) является одной из важнейших физико-химических характеристик любой системы, включающей водно-солевые растворы. От величины рН зависит как форма нахождения соединений, присутствующих в системе в растворимом состоянии, так и состояние твердой фазы, находящейся в контакте с водно-солевым раствором. Значимость величин рН наиболее велика при протекании различных поверхностных процессов. Установлено, что рН сильно влияет на свойства свежеосажденного оксида металла. В частности, с изменением рН раствора происходит изменение поверхностного заряда оксидных и гидроксидных соединений. Для многих соединений подобного типа определены рН изоэлектрического состояния (или нулевого заряда) поверхности ($pH_{изс}$). Наиболее низким по сравнению с другими гидроксидами значениями $pH_{изс}$ характеризуется свежеосажденный диоксид марганца ($\delta\text{-MnO}_2$) — 1,3–2,2. В настоящее время общепризнано, что кислотно-основные свойства гидроксидов, в том числе и $\delta\text{-MnO}_2$ и их сорбционная активность находятся в тесной взаимосвязи.

Для изучения кислотно-основных свойств ЖМК и установления рН изоэлектрического состояния поверхности были использованы отдельные образцы, предварительно прошедшие кислотную обработку. При этом были изучены и образцы, подвергшиеся кислотному модифицированию в мягких условиях (0,1 н. HNO_3) и образцы, обработка которых велась в относительно жестких условиях (1–5 н. H_2SO_4 , $t = 22\text{--}75^\circ\text{C}$), повлекших за собой растворение не только железистой, но и частично марганцевой составляющей ЖМК. Путем изучения зависимости ΔpH ($\Delta pH = pH_{равн}$ равновесного раствора — $pH_{исход}$ исходного раствора) от $pH_{равн}$ равновесного раствора системе конкреции (Н-форма) — двухкомпонентные растворы ($\text{KCl} + \text{KOH}$ или HCl) установлено, что все образцы, как и $\delta\text{-MnO}_2$ характеризуются низкими значениями $pH_{изс}$. При этом наиболее низкие значения $pH_{изс}$ отличаются у образцов, обработанных в изученных условиях концентрированными растворами кислот.

Изучение кислотно-основных свойств ЖМК проводилось также методом потенциометрического титрования. Анализ полученных результатов показывает, что кислотная обработка в целом не приводит к снижению поглотительной способности конкреций. Во всех образцах ЖМК, как и в синтетическом вернадите, присутствует большое число неодинаковых по кислотным свойствам активных центров. В частности, на кривых титрования обр. 1, 2, 3 и $\delta\text{-MnO}_2$ (рис. 14) наблюдается три волны, свидетельствующие о наличии трех типов ОН-групп, для которых найдены соответственно следующие значения логарифмов констант диссоциации:

1) $\delta\text{-MnO}_2$ — $pK_1 = 3,4$, $pK_2 = 5,0$, $pK_3 = 9,0$;

2) обр. 1, 2, 3 — $pK_1 = 5,5$, $pK_2 = 7,4$, $pK_3 = 11,3$.

Смещение $pH_{изс}$ и кривых потенциометрического титрования

Рис. 14. Кривые потенциометрического титрования Н-форм:

1 — $\delta\text{-MnO}_2$; 2 — конкреций, обр. 1, 2, 3 0,1 н. NaOH при $\mu = 0,1$ (NaCl).

Н-формы получены обработкой исходных обр. 1, 2, 3 0,1 н. HNO_3 в динамических условиях

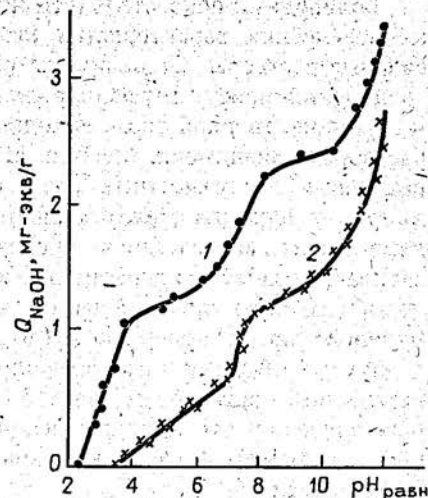
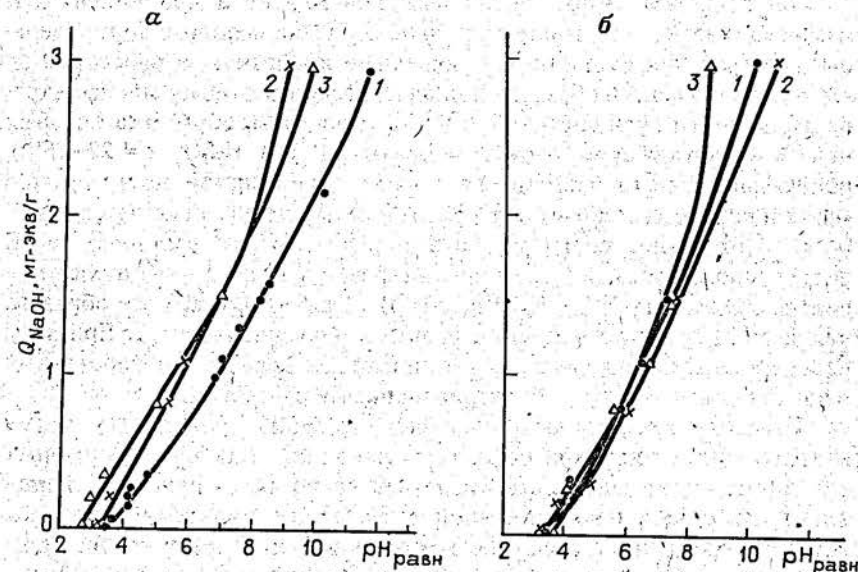


Рис. 15. Кривые потенциометрического титрования Н-форм конкреций (обр. 7) 0,1 н. NaOH при $\mu = 0,1$ (NaCl).

Н-формы получены в статических условиях ($t = 22^\circ\text{C}$, Ж:Т = 500, $\tau = 2$ недели) обработкой обр. 7: а — 1) 0,1 н. HNO_3 ; 2) 1 н. HNO_3 ; 3) 5 н. HNO_3 ; б — 1) 0,1 н. H_2SO_4 ; 2) 1 н. H_2SO_4 ; 3) 5 н. H_2SO_4



Н-форм конкреций относительно $\delta\text{-MnO}_2$ в более щелочную область может быть связано как с неполным декатированием исходных образцов (в частности, при использовании разбавленных кислот), так и с присутствием гидроксида железа. Характер кривых потенциометрического титрования кислотных модификаций обр. 7 (см. рис. 13) свидетельствует о том, что в наблюдаемом диапазоне колебаний кислотных свойств активных центров отсутствуют скачкообразные

переходы. При этом, естественно, что для OH-групп со слабыми кислотными свойствами, присутствующими во всех образцах, следует ожидать известных трудностей при замещении ионов водорода другими катионами. Потеря сорбционной ёмкости конкреций может быть связана и с тем, что высушивание Н-форм сопровождается конденсацией OH-групп, приводящей к снижению числа активных центров. Данный тезис подтвержден результатами сравнительной оценки сорбции меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) на Na-, $\text{H}_{\text{влагная}}$ -, $\text{H}_{\text{воздушно-сухая}}$ -формах

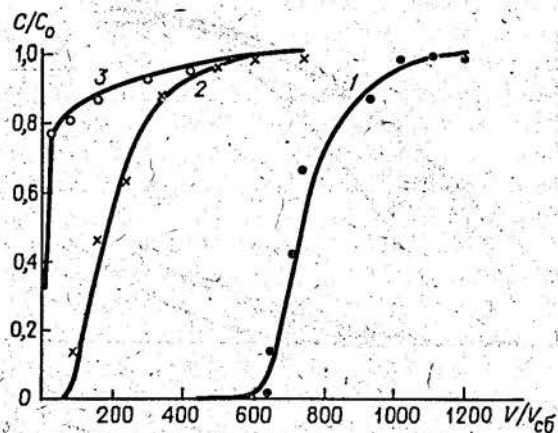


Рис. 16. Сорбция меди в динамических условиях из 0,001 н. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на конкрециях: 1 — Na-формы; 2 — H-форма влажная; 3 — H-форма воздушно-сухая. Навеска конкреций $P = 2,0$ г; размер колонки: $h = 9,5$ см; $d = 0,5$ см; скорость протекания раствора 16 мл/ч; C_0 — концентрация меди в исходном растворе; C — концентрация меди в отобранной пробе, г-экв/л; V — объем отобранной пробы, мл; $V_{\text{сб}}$ — объем колонки, занимаемый сорбентом, мл

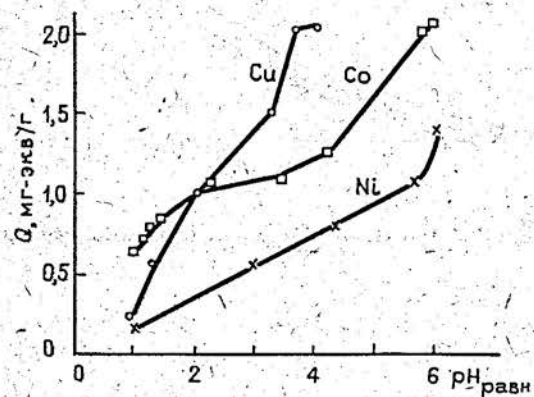


Рис. 17. Влияние pH на сорбцию цветных металлов на конкрециях (обр. 2, Na-форма): $C_{\text{Ni}}, C_{\text{Cu}}, C_{\text{Co}} = 5 \cdot 10^{-2}$ г-экв/л; $\mu = 0,1$ (NaOH + NaCl)

конкреций (рис. 15). Наибольшая ёмкость по меди реализуется на конкрециях в солевой форме. При переводе последних в $\text{H}_{\text{влагная}}$ -форму происходит снижение сорбционной ёмкости до 0,52 мг-экв/г, высушивание на воздухе H-формы конкреций приводит к дальнейшему уменьшению сорбционной ёмкости по меди (0,14 мг-экв/г).

Наблюдаемое резкое увеличение сорбируемости катионов метал-

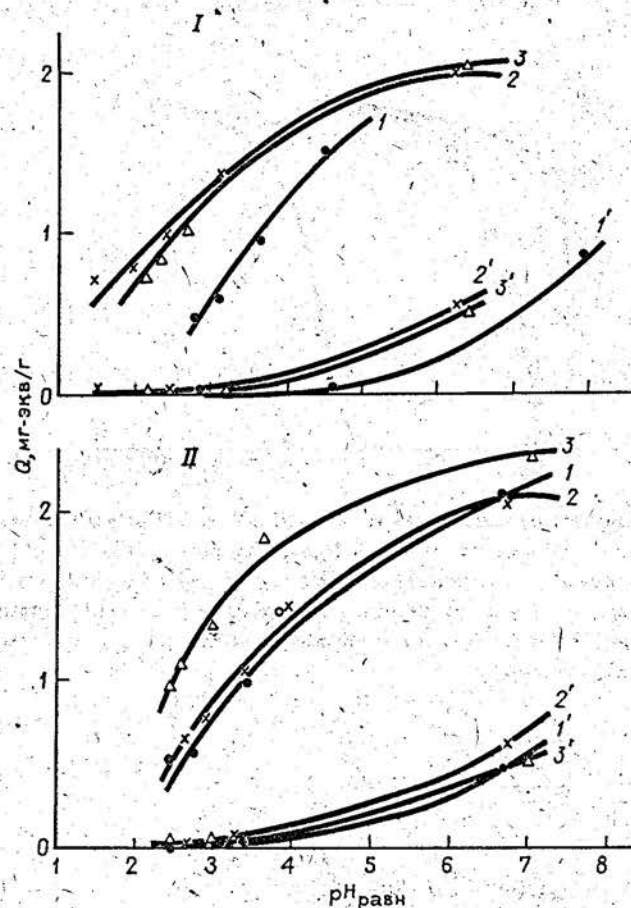


Рис. 18. Влияние pH на сорбцию меди (1, 2, 3) и натрия (1', 2', 3') на конкрециях (обр. 7, H-формы). $C_{\text{Cu}} = 2 \cdot 10^{-2}$ г-экв/л; $\mu = 0,1$ (NaOH + NaCl), Ж : Т = 100. H-формы получены обработкой обр. 7 растворами кислот (см. рис. 15): I — 1, 1', 0,1 н. HNO_3 ; 2, 2', 1 н. HNO_3 ; 3, 3', 5 н. HNO_3 ; II — 1, 1', 0,1 н. H_2SO_4 ; 2, 2', 1 н. H_2SO_4 ; 3, 3', 5 н. H_2SO_4

лов при возрастании pH растворов (рис. 16–21) свидетельствует о том, что полная сорбционная емкость исходных образцов ЖМК, их синтетического аналога и продуктов их кислотного модифицирования реализуется только при высоких значениях pH растворов.

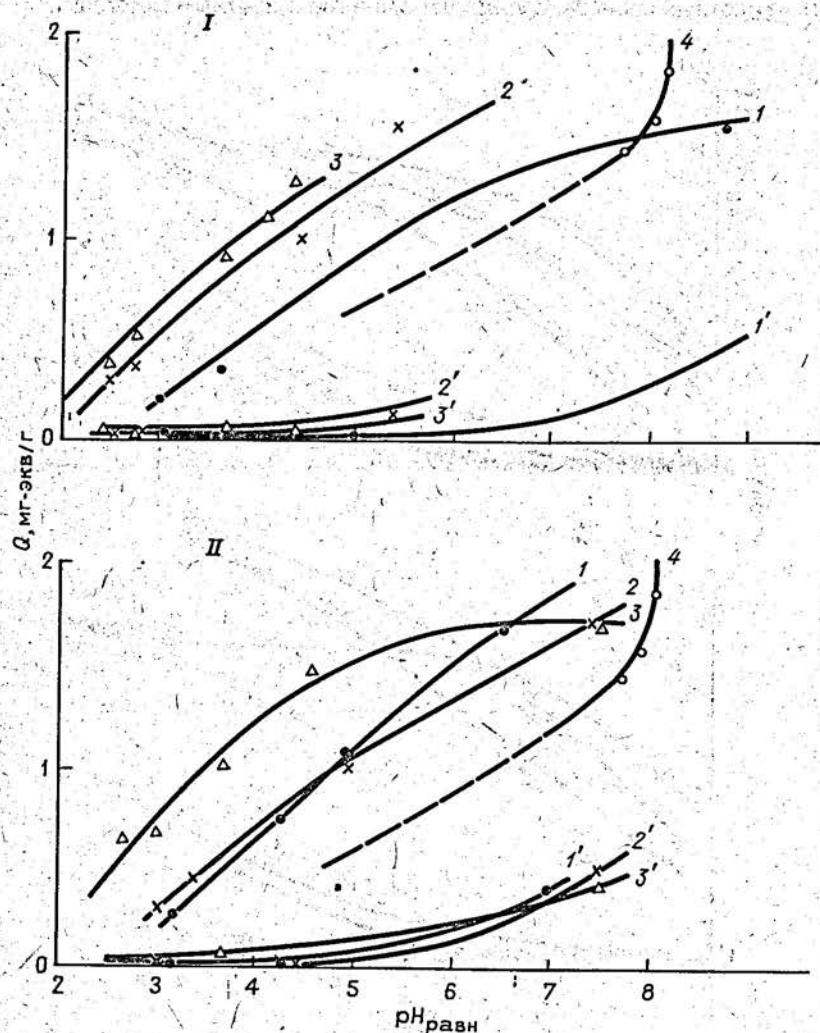


Рис. 19. Влияние pH на сорбцию никеля (1, 2, 3) и натрия (1', 2', 3') на бетонных (обр. 7, Н-формы).
 $C_{Ni} = 2 \cdot 10^{-2}$ г-экв/л, $\mu = 0,1$ (NaOH + NaCl), Ж : Т = 100. Обозначения см. на рис. 15, 18. 4 – исходный образец

И, наконец, представленные в данном разделе результаты иллюстрируют и тот факт, что активные центры конкреций и $\delta\text{-MnO}_2$ характеризуются не только дифференцированными кислотными свойствами, но и дифференцированным средством к катионам металлов. В частности, все активные центры рассматриваемых сорбентов, независимо от их кислотных свойств, проявляют средство к цветным металлам.

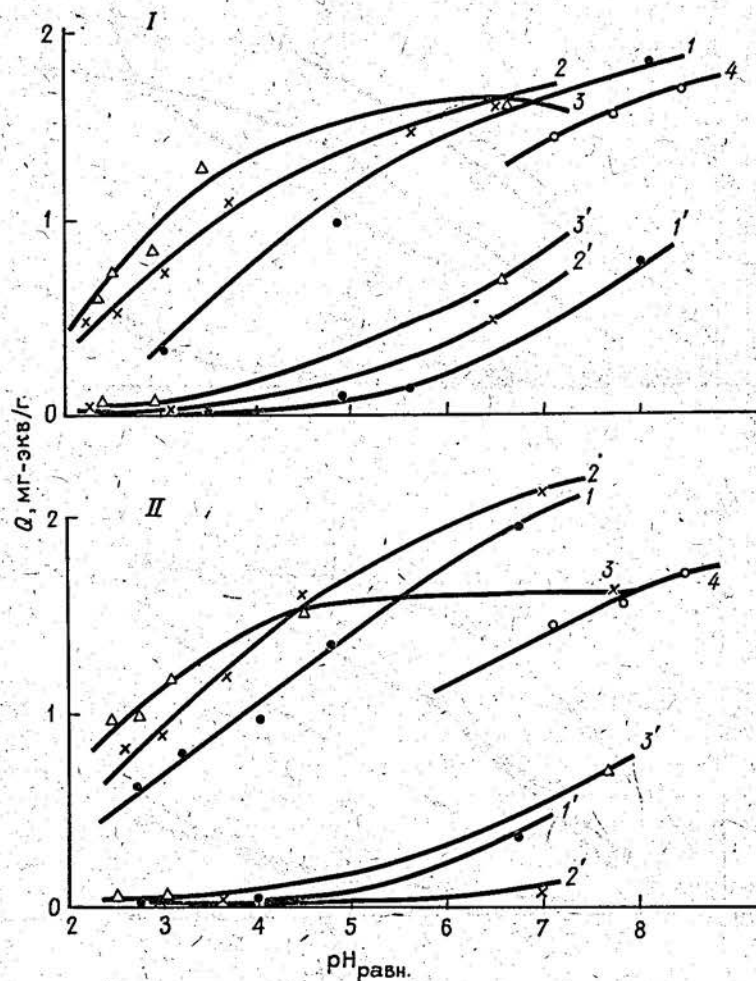


Рис. 20. Влияние pH на сорбцию кобальта (1, 2, 3) и натрия (1', 2', 3') на бетонных (обр. 7, Н-формы):
 $C_{Co} = 2 \cdot 10^{-2}$ г-экв/л, $\mu = 0,1$ (NaOH + NaCl), Ж : Т = 100. Обозначения см. на рис. 15, 18. 4 – исходный образец

Равновесная сорбционная емкость бузеритовых конкреций
в зависимости от физико-химических параметров обмена
(обр. 8, $t = 22^\circ\text{C}$)

Класс конкреций, мм	Ж : Т	Концентрация растворов солей металлов, г-экв/л	Сорбционная емкость, мг-экв/Ме/г					
			Cu	Co	Ni	Zn	Pb	Cd
1,0 ... 0,5	100	1,0	1,92	1,65	1,56	1,53	2,10	1,60
		0,1	1,80	1,57	1,40	1,40	1,96	1,45
		0,01	1,58	1,32	1,08	1,17	1,74	1,22
0,50 ... 0,25	100	1,0	2,0	1,80	1,58	1,77	2,15	1,74
		0,1	1,94	1,74	1,38	1,65	2,08	1,55
		0,01	1,70	1,46	1,10	1,40	1,94	1,33
0,25 ... 0,10	100	1,0	2,03	1,85	1,50	1,83	2,17	1,76
		0,1	1,95	1,80	1,27	1,60	2,10	1,56
		0,01	1,74	1,53	1,03	1,44	1,90	1,30
2,0 ... 0,5	40	1,0	1,94	1,70	1,64	—	1,70	—
		0,50 ... 0,25	1,90	1,70	1,64	—	1,70	—
		< 0,10	2,00	1,76	1,64	—	1,70	—
1,0 ... 0,5	10	1,0	1,86	1,51	1,65	—	—	—
		0,5 ... 0,25	1,82	1,50	1,52	—	—	—
		0,25 ... 0,1	1,64	1,48	1,48	—	—	—

снижение равновесных сорбционных емкостей наблюдается у Cu и Co в классе 0,25...0,10 мм, у Pb оно отмечается при уменьшении от 100 к 40. Однако в целом значительных расхождений в величинах сорбционной емкости конкреций не отмечается.

Таким образом, наблюдаемые вариации величин сорбционных емкостей у индивидуальных образцов для изученной совокупности природных и синтетических материалов в целом позволяют выделить следующие основные факторы, влияющие на сорбционную емкость ЖМК и их синтетического аналога ($\delta\text{-MnO}_2$):

1) относительное содержание марганца (Mn/Fe в пределах одного минерального вида марганцевой составляющей — бузерита и вернадита);

2) природа поглощаемого катиона;

3) кислотно-основные характеристики (pH) раствора.

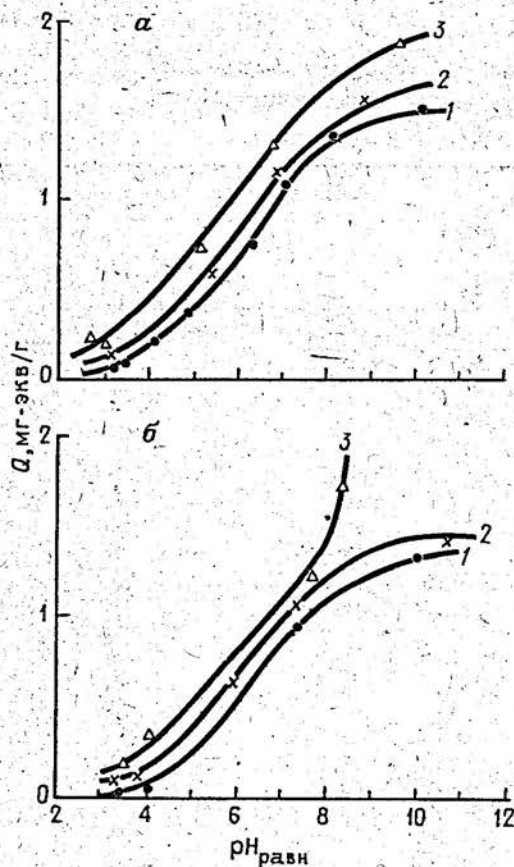


Рис. 21. Влияние pH на сорбцию натрия на конкрециях (обр. 7, H-форма):
 $C_{\text{Na}} = 0,1$ г-экв/л, $\mu = 0,1$ (NaOH + NaCl), Ж : Т = 100.
Обозначения см. на рис. 15

Изучение влияния размера частиц на сорбционную емкость проводилось на трех классах крупности бузеритовых конкреций (табл. 24). Результаты экспериментов показывают, что с уменьшением размера частиц (увеличением раскрытия зерен) наблюдается незначительное увеличение сорбционной емкости конкреций по каждому металлу.

Наибольшее влияние на сорбционную емкость оказывает концентрация растворов солей металлов (табл. 24). Уменьшение содержания катиона металла в растворе приводит к снижению равновесной сорбционной емкости по соответствующему металлу, значения которой остаются достаточно высокими в изученных концентрационных интервалах (1,0 — 0,01 н. растворы).

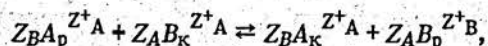
На примере бузеритовых (обр. 8) конкреций изучено влияние соотношения фаз Ж : Т на сорбционную емкость (см. табл. 24). Из представленных данных видно, что при уменьшении Ж : Т от 40 до 10

2.2.3. КИНЕТИКА ИОНООБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Для понимания роли ионообменных реакций в процессах минералообразования важное значение приобретают данные о скоростях ионообменных реакций при условиях, приближающихся к условиям протекания природных процессов, полученные в лабораторных экспериментах. Анализ литературного материала, в котором обсуждаются различные аспекты сорбционного концентрирования металлов в ЖМК, показал, что в кинетике ионообменных реакций до сих пор не уделялось внимание, хотя важность данной проблемы не вызывает сомнения. Поэтому экспериментальному изучению кинетики сорбции металлов наряду с другими вопросами ионного обмена в нашей работе было отведено достаточно большое внимание. Основной задачей исследований являлось снятие кинетических кривых, позволяющих определять время, необходимое для достижения равновесия. В связи с тем, что вопросы о механизмах и формах нахождения цветных металлов в ЖМК входили в основной комплекс решаемых задач, значительное место при изучении кинетики сорбционных процессов отводилось обратимости и эквивалентности обмена катионов металлов на конкрециях и корках. Для ряда ионообменных реакций были проведены систематические исследования, позволяющие оценить кинетические параметры обмена на океанических ЖМК.

Метод расчета кинетических параметров обмена

Расчет кинетических параметров ионообменной реакции для ионов A^{Z^+} и B^{Z^+} , имеющий вид:



где Z_A и Z_B — заряды обменных катионов A и B ; индексы p и k относятся к раствору и конкрециям соответственно, и определение области действия механизма, лимитирующего скорость обмена, проводились по предложенной нами методике. Рассмотрим любую кинетическую кривую для ионообменной реакции, скорость обмена которой контролируется внутридиффузионным механизмом, что, как правило, имеет место при обмене на природных минералах (рис. 22). В общем случае в интервале времени от 0 до τ_∞ , где τ_∞ — время установления равновесия между раствором и конкрециями (имея в виду прежде всего марганцевые минералы) действуют два механизма: внешне- и внутридиффузионный. Однако, исходя из особенностей структуры конкреций, одной из которых является наличие большого числа обменных центров на поверхности этих минералов, очевидно, что в

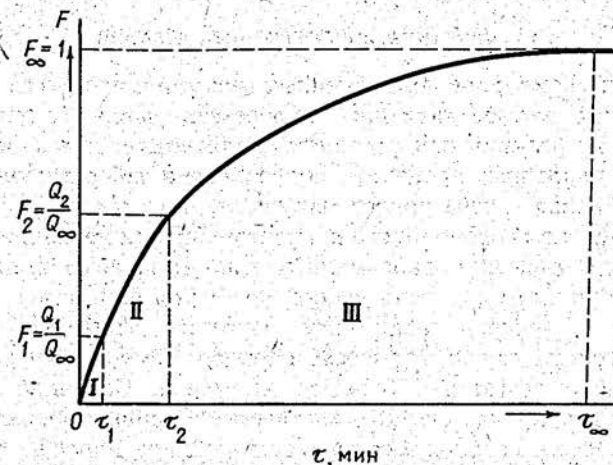


Рис. 22. Кинетическая кривая гетерогенного ионообменного процесса:
 $Z_B A_p^{Z^+} + Z_A B_k^{Z^+} \rightleftharpoons Z_B A_k^{Z^+} + Z_A B_p^{Z^+}$

интервале от 0 до τ_1 , при $\tau_1 \rightarrow 0$, обмен между ионами $A_p^{Z^+}$ и $B_k^{Z^+}$ протекает только на поверхности частиц конкреций, то есть по внешнелиффузионному механизму. Выражение для константы скорости внешнелиффузионного процесса (R) имеет вид

$$R = \frac{3D^p}{r \Delta \tau_0 K}, \quad (2.1)$$

где D^p — коэффициент диффузии катиона A^{Z^+} в растворе, $\text{см}^2/\text{с}$; r — средний радиус частиц конкреций, см ; $\Delta \tau_0$ — толщина диффузионного слоя пленки жидкости, окружающей частицу, см ; $K = \frac{C_k}{C_p}$ — равновесный коэффициент распределения.

Однако в данном случае аналитический либо графический расчет по этой формуле встречает серьезные трудности, ввиду сложности определения $\Delta \tau_0$, а также из-за очень малого значения времени τ_1 . Поэтому, использовал формулу для определения скорости поглощения входящего катиона A^{Z^+} , которая применяется также для расчета $\Delta \tau_0$:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{3D^p C}{r \Delta \tau_0}, \quad (2.2)$$

где C — концентрация обменивающего катиона в растворе (в мг-экв/мл), было получено более удобное выражение для расчета константы скорости внешнелиффузионного процесса

$$R = \frac{dQ/dt}{CK} \quad (2.3)$$

Как видно из этой формулы, все величины, стоящие в правой части, находятся из экспериментальных данных. Кроме того, так как время τ_1 очень мало, то концентрация исходного раствора, даже в статических опытах, практически не изменяется.

В интервале от τ_1 до τ_2 , где τ_2 — время установления равновесия обмена между ионами $A_p^{Z^+A}$ и $B_k^{Z^+B}$ на поверхности конкреций, количество катиона A^{Z^+A} , заместившего катион B^{Z^+B} , будет определяться отношением скоростей обмена на поверхности и внутри зерна конкреций.

В интервале от τ_2 до τ_∞ (где τ_∞ — время установления равновесия обмена между ионами $A_p^{Z^+A}$ и $B_k^{Z^+A}$ на поверхности и внутри зерна конкреций) количество катиона A^{Z^+A} , заместившего катион B^{Z^+B} , будет определяться только обменом внутри частиц конкреций, т. е. внутридиффузионным механизмом. В этом случае рассчитывается эффективный коэффициент диффузии (D') и константа скорости внутривнутридиффузионного процесса (B). Для сферических частиц ионообменника расчетные уравнения имеют следующий вид:

$$F = \frac{Q_\tau}{Q_\infty} = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{D' \cdot \tau}{\pi}}; \quad B = \frac{\pi^2 \cdot D'}{r^2} \quad (2.4)$$

где D' — эффективный коэффициент диффузии обменивающейся пары ионов, $\text{см}^2/\text{с}$; r — радиус частицы, см ; τ — время контакта, с .

В данной работе эффективный коэффициент диффузии рассчитывается, исходя из уравнения (2.4) и графика в координатах ($F - \sqrt{\tau}$) по формуле

$$D' = \frac{\pi r^2}{36} \text{tg}^2 \alpha \quad (2.5)$$

Таким образом, анализ кинетических кривых по данной методике позволяет не только определить механизм, лимитирующий скорость обмена, но и сравнивая константы скорости внешне- и внутридиффузионных процессов дает возможность примерно оценить, на сколько скорость обмена по одному из механизмов выше, чем по другому. При этом следует отметить, что к полученным значениям кинетических параметров следует относиться критически. Это вызвано сложностью изучаемого процесса, а также трудностью определения некоторых параметров, и в первую очередь размера зерна конкреций. Поэтому в данной работе основное внимание было уделено установлению общих закономерностей, а не числовым значениям получаемых величин.

Результаты сорбции металлов непосредственно на океанических конкрециях (обр. 8) представлены в табл. 25. Из приведенных данных можно отметить следующие основные закономерности сорбции металлов. Конкреции концентрируют металлы за сравнительно короткое время и с достаточно высокими скоростями. Для всего изучаемого спектра металлов характерно уменьшение скорости сорбции при увеличении содержания поглощаемого катиона в соответствующей катионной форме конкреций. При поглощении конкрециями цветных и редких металлов не наблюдается изменения скорости сорбции металлов от их атомных радиусов, за исключением сорбции Мо. Концентрирование металлов сопровождается вытеснением из конкреций щелочных (Na и K) и щелочноземельных (Ca и Mg) элементов (в табл. 25 даны средние значения степеней извлечения этих металлов из исходных конкреций). Наибольшей подвижностью обладают Na и Ca, которые извлекаются в раствор практически полностью; K занимает промежуточное положение (степень извлечения до 80%), и только Mg наиболее прочно удерживается в структуре марганцевых минералов, извлекаясь в раствор до 40%.

Сравнивая представленные кинетические зависимости, можно условно выделить три группы металлов по скоростям их сорбции океаническими конкрециями (в относительных процентах сорбции от максимально достижимого значения емкости):

5 мин: (Mo*, Mo**) < (Ni, Co) < (Cd, Cu, Bi, Zn, Pb);

1 ч: (Mo*, Mo**) < (Ni, Co) < (Cd, Bi, Zn, Cu, Pb);

6 ч: (Mo*, Mo**) < (Ni, Co) < (Cd, Bi, Zn, Cu, Pb);

1 сут: (Mo*, Mo**) < Co < Cd < Ni < Bi < Zn < Pb < Cu.

Первую группу составляют наиболее быстро поглощаемые конкрециями металлы Cd → Pb (рассматривая время контактирования 5 мин — 6 ч). За первые 5 мин контактирования реализуется 60–70% сорбционной емкости, а за несколько часов — 90–96% емкости. Вторую группу составляют Co и Ni, которые несколько медленнее концентрируются в конкрециях: за те же временные интервалы реализуется ~ 55% и 85% сорбционной емкости. Общим для металлов первых двух групп является их практически полное поглощение за 1 сут.

К самостоятельной группе должен быть отнесен молибден, кинетика сорбции которого относительно других цветных металлов значительно хуже. Как и в случае металлов первых двух групп, содержание молибдена в конкрециях возрастает равномерно (до определенного времени), хотя скорость сорбции ниже. Так, за первые 5 мин молибден поглощается приблизительно на 40%, а за несколько часов реализуется около 60% емкости независимо от состава раствора. Однако при дальнейшем поглощении молибдена конкрециями наблюдается зависимость сорбции от состава раствора. Значительный скачок в величине емкости в случае сорбции Мо из раствора молибдата аммония наблю-

Содержание обменяемых катионов металлов в конкрециях в зависимости от времени их контакта с однокомпонентными растворами (обр. 8, класс 0,25 ... 0,1 мм, Ж: Т = 200)

Время контакта	Содержание металлов в катионных формах, мг-экв Ме/г конкре											Степень извлечения металлов из исходных ЖМК, %				
	Zn	Ni	Co	Cu	Pb	Cd	Bi	Mo*	Mo**	Na	K	Ca	Mg			
0	0,04	0,37	0,07	0,32	0	0	0	0,03	0,03	—	—	—	—			
1 мин	0,86	0,82	0,86	1,22	1,16	0,87	1,84	0,72	0,62	46,2	42,4	52,8	15,8			
2 мин	1,02	0,90	0,93	1,36	1,28	0,95	1,97	0,77	0,70	53,8	48,5	59,4	19,6			
5 мин	1,24	1,00	1,07	1,50	1,53	1,10	2,21	0,84	0,87	63,5	55,2	68,5	24,3			
15 мин	1,40	1,18	1,18	1,66	1,68	1,23	2,46	0,92	1,00	72,8	62,3	76,3	28,7			
30 мин	1,47	1,31	1,27	1,80	1,84	1,32	2,62	0,97	1,08	83,3	67,7	84,7	31,5			
1 ч	1,64	1,38	1,36	2,06	2,02	1,49	2,88	1,06	1,13	88,6	73,5	92,4	33,6			
6 ч	1,74	1,57	1,66	2,20	2,08	1,57	3,03	1,20	1,25	91,7	76,6	95,6	35,7			
12 ч	1,80	1,66	1,74	2,24	2,10	1,62	3,12	1,27	1,30	94,0	78,2	97,8	37,3			
1 сут	1,82	1,78	1,82	2,30	2,10	1,68	3,24	1,38	1,38	95,2	78,6	98,4	37,8			
2 сут	1,84	1,83	1,87	2,33	2,13	1,74	3,30	1,85	1,50	95,8	79,0	99,1	38,2			
4 сут	1,86	1,83	1,92	2,35	2,17	1,76	3,35	1,98	1,62	96,3	79,3	99,2	38,6			
7 сут	1,88	1,86	1,92	2,36	2,17	1,76	3,38	2,10	2,12	96,6	79,4	99,4	39,0			
14 сут	1,88	1,86	1,94	2,36	2,18	1,76	3,36	2,10	2,14	96,9	79,6	99,5	39,2			

* Сорбция Mo из раствора молибдата аммония.

** Сорбция Mo из раствора молибдата натрия.

1685

дается в интервале 1–2 сут, а в случае сорбции из раствора молибдата натрия – 4–7 сут. Такое поведение молибдена объясняется тем, что сорбция этого металла осуществлялась из раствора, в которых Mo находится в виде молибдат-ионов, в то время как все остальные изучаемые металлы находятся в растворах в виде катионов, к тому же радиус молибдат-иона значительно превосходит радиус любого сорбируемого катиона металла ($r_{\text{MoO}_4^{2-}} = 0,345 \text{ нм}$, а $r_{\text{Pb}^{2+}} = 0,120 \text{ нм}$).

Таким образом, представленные результаты отражают закономерности кинетики сорбции ионов металлов на океанических конкрециях. Однако для более детальных исследований кинетики ионообменных реакций были использованы катионные формы конкреций, на которых была установлена эквивалентность и обратимость обмена катионов металлов.

Результаты сорбции ионов металлов на катионных формах конкреций показывают, что конкреции являются эффективными сорбентами. Сравнивая представленные кинетические кривые сорбции и временные изменения соотношений обменяемых катионов в конкрециях можно отметить как некоторые сходства, так и различия в сорбционном поведении металлов в изученных гетерогенных системах. Для выявления их ниже рассмотрены основные закономерности сорбции для каждого металла отдельно.

По ходу кривых (рис. 23, 24), на которых изображена кинетика сорбции катионов щелочных металлов на соответствующих формах конкреций, можно видеть, что их сорбция протекает с высокими скоростями. Половина обменной емкости по катионам Na^+ (K-форма); K^+ , Cs^+ (Na-форма) реализуется за 30 с, а Na^+ (Cs-форма) – за 6 мин. Следует отметить, что для всех рассматриваемых катионов щелочных

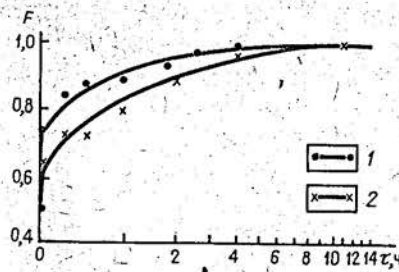


Рис. 23. Кинетические кривые сорбции щелочных металлов на конкрециях (обр. 1, Na-форма, 0,32 ... 0,25 мм): 1 – калий, 2 – цезий; $C_K, C_{Cs} = 1 \text{ г-экв/л}$; Ж: Т = 200; F – степень достижения сорбционного равновесия

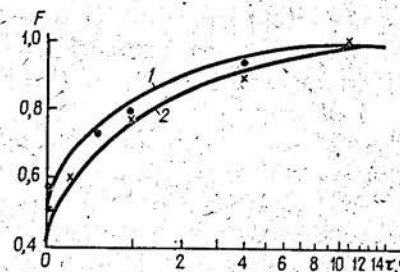


Рис. 24. Кинетические кривые сорбции натрия: 1 – на K-форме; 2 – на Cs-форме конкреций (обр. 1). $C_{\text{Na}} = 1 \text{ г-экв/л}$

Содержание обмениваемых катионов щелочных металлов в конкрециях
в зависимости от времени их контакта
с однокомпонентными растворами (обр. 1, класс 0,25 ... 0,32 мм,
Ж : Т = 200)

Время контакта	Содержание сорбируемых (1) и вытесняемых (2) катионов в конкрециях, мг-экв/г							
	1		2		1		2	
	K ⁺ - Na ⁺		Na ⁺ - K ⁺		Cs ⁺ - Na ⁺		Na ⁺ - Cs ⁺	
0	0	0,75	0	0,75	0	0,75	0	0,67
0,5 мин	0,38	0,41	0,37	0,35	-	-	-	-
1 мин	0,56	0,24	0,40	0,27	0,43	0,20	0,19	0,46
15 мин	0,63	0,17	-	-	0,48	0,12	0,44	0,19
30 мин	0,65	0,11	0,55	0,20	0,48	0,10	-	-
1 ч	0,67	0,10	0,60	0,10	0,53	0,09	0,58	0,10
2 ч	-	-	-	-	0,60	0,06	-	-
4 ч	0,75	0,07	0,70	0,05	0,64	0,05	0,68	0,03
11 ч	0,75	0,05	0,75	0,05	0,67	0,05	0,75	0,03
24 ч	0,75	0,05	0,75	0,05	0,67	0,05	0,75	0,03

металлов отмечается заметное снижение скорости сорбции с увеличением содержания поглощаемого катиона в конкрециях. Наблюдается уменьшение скорости поглощения и с увеличением размера сорбируемого (или вытесняемого) катиона. Последнее обстоятельство, вероятно, можно связать с тем, что при увеличении размера катиона возрастает прочность его связи с матрицей сорбента, а также затрудняется диффузия во внутрикристаллических полостях минерала.

Как видно из табл. 26, сорбция катионов щелочных металлов характеризуется эквивалентностью и обратимостью, характерными для ионообменного механизма сорбции.

На рис. 25-27 приведены кинетические кривые сорбции катионов цветных металлов на Na- и Ca-формах конкреций. Анализ полученных результатов показывает, что сорбция этих металлов, как и щелочных, протекает весьма интенсивно. Половина обменной емкости для катионов Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ реализуется за 0,5-15 мин. Наблюдается и тенденция, отмеченная выше для щелочных металлов - снижение скорости сорбции с увеличением в конкрециях содержания поглощаемых катионов цветных металлов. Наиболее сильно этот процесс выражен при поглощении конкрециями катионов Co²⁺ и Ni²⁺.

Рис. 25. Кинетические кривые сорбции цветных металлов на конкрециях (обр. 1, Na-форма, 0,32 ... 0,25 мм):
1 - Zn; 2 - Co; 3 - Ni. C_{Ni},
Co, Zn = 1 г-экв/л; Ж : Т =
= 200

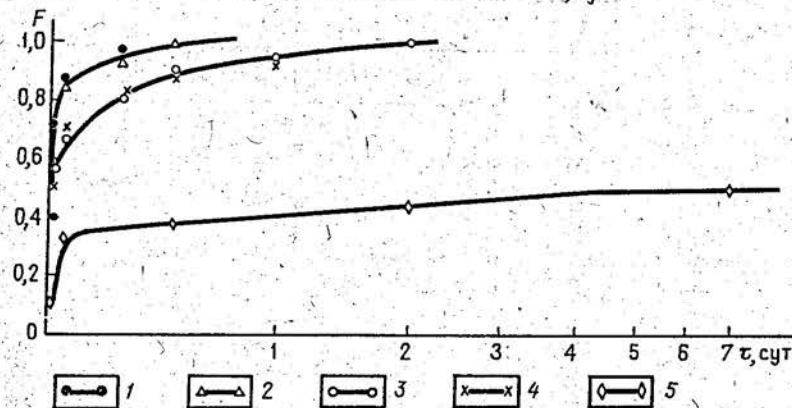
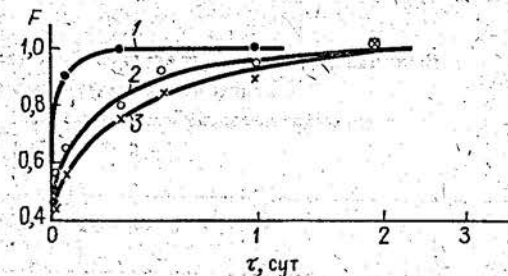


Рис. 26. Кинетические кривые сорбции цветных металлов на конкрециях (обр. 1, Ca-форма, 0,32 ... 0,25 мм):

1 - Cd; 2 - Zn; 3 - Co; 4 - Ni; 5 - Co на Ni-форме. Обозначения см. на рис. 25

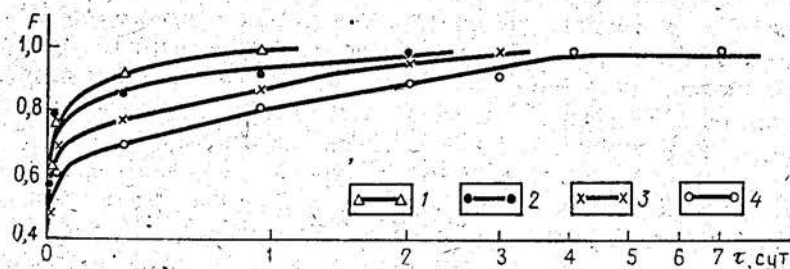


Рис. 27. Кинетические кривые сорбции цветных металлов на конкрециях (обр. 2, Na-форма, 0,25-0,15 мм):

1 - Cd; 2 - Cu; 3 - Co; 4 - Ni. Обозначения см. на рис. 25

Результаты из табл. 27, 28 показывают, что сорбция катионов цветных металлов на Na- и Ca-формах конкреций сопровождается эквивалентным вытеснением в жидкую фазу катионов Na⁺ и Ca²⁺, вплоть до практически полного их вытеснения. Затем эта эквивален-

Содержание обмениваемых катионов металлов в конкрециях в зависимости от времени их контакта с однокомпонентными растворами (обр. 1, класс 0,25 ... 0,32 мм, Ж : Т = 200)

Время контакта	Содержание сорбируемых (1) и вытесняемых (2) катионов в конкрециях, мг-экв/г											
	1		2		1		2		1		2	
	Zn ²⁺ - Na ⁺	Na ⁺ - Zn ²⁺	Na ⁺ - Na ⁺	Co ²⁺ - Na ⁺	Co ²⁺ - Na ⁺	Na ⁺ - Co ²⁺	Ni ²⁺ - Na ⁺	Ni ²⁺ - Na ⁺	Na ⁺ - Ni ²⁺	Na ⁺ - Ni ²⁺	Na ⁺ - Ni ²⁺	Na ⁺ - Ni ²⁺
0	0	0,75	0	1,10	0	0,75	0	1,00	0	0,75	0	0,80
0,5 мин	0,50	0,40	-	-	0,29	0,46	-	-	0,30	0,44	0,06	0,75
1 мин	-	-	0,04	0,97	-	-	-	-	-	-	-	0,75
2 мин	0,66	0,32	0,17	0,93	0,41	0,34	0,03	1,00	0,31	0,35	-	-
15 мин	0,89	0,13	-	-	0,45	0,28	0,03	1,00	0,46	0,24	0,11	0,66
1 ч	1,00	0,08	0,23	0,84	0,55	0,20	0,08	0,95	0,51	0,11	0,19	0,58
6 ч	1,10	0,06	0,27	0,86	0,66	0,06	0,08	0,95	0,64	0,11	0,25	0,54
11 ч	1,10	0,06	-	-	0,75	0,06	0,09	0,95	0,73	0,10	0,29	0,50
24 ч	-	-	0,34	0,76	0,84	0,03	0,09	0,95	0,76	0,04	0,29	0,50
48 ч	-	-	0,34	0,76	0,90	0,03	0,09	0,95	0,80	0,04	0,30	0,45
72 ч	-	-	0,36	0,70	1,00	0,03	0,09	0,95	-	-	0,30	0,44
7 сут	-	-	0,36	0,70	-	-	0,09	0,95	0,80	0,04	0,30	0,44

Содержание обмениваемых катионов металлов в конкрециях в зависимости от времени их контакта с однокомпонентными растворами (обр. 1, класс 0,25 ... 0,32 мм, Ж : Т = 200)

Время контакта	Содержание сорбируемых (1) и вытесняемых (2) катионов в конкрециях, мг-экв/г											
	1		2		1		2		1		2	
	Ca ²⁺ - Ca ²⁺	Zn ²⁺ - Ca ²⁺	Zn ²⁺ - Ca ²⁺	Ni ²⁺ - Ca ²⁺	Ni ²⁺ - Ca ²⁺	Co ²⁺ - Ca ²⁺	Co ²⁺ - Ca ²⁺	Co ²⁺ - Ni ²⁺	Co ²⁺ - Ni ²⁺	Co ²⁺ - Ni ²⁺	Co ²⁺ - Ni ²⁺	Co ²⁺ - Ni ²⁺
0	0	0,80	0	0,80	0	0,80	0	0,80	0	0,80	0	0,80
0,5 мин	0,44	0,39	0,37	0,44	0,44	0,43	0,29	0,40	0,11	0,72	0,11	0,72
2 мин	0,51	0,31	0,44	0,31	0,29	0,31	0,38	0,35	0,14	0,70	0,14	0,70
15 мин	-	-	0,74	0,16	0,45	0,25	0,50	0,20	-	-	-	-
1 ч	1,11	0,05	0,96	0,07	0,54	0,12	0,70	0,10	0,33	0,54	0,33	0,54
6 ч	1,21	0,02	1,08	0,02	0,63	0,05	0,81	0,05	-	-	-	-
11 ч	1,28	0,02	1,11	0,02	0,73	0,06	0,89	0,05	0,37	0,44	0,37	0,44
24 ч	1,31	0,02	1,11	0,02	0,75	0,05	0,91	0,05	-	-	-	-
48 сут	1,30	0,03	-	-	0,80	0,03	1,0	0,04	0,45	0,37	0,45	0,37
7 сут	-	-	-	-	0,80	0,03	-	-	0,50	0,32	0,50	0,32

тность нарушается за счет избыточной по отношению к Na^+ и Ca^{2+} сорбции катионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} .

На рис. 28 приведены кинетические кривые сорбции Na^+ на катионных формах конкреций, содержащих в качестве макрокомпонента соответствующий цветной металл. Нетрудно заметить, что при обратном вытеснении цветных металлов катионами Na^+ наблюдается уменьшение скорости процесса и недостижение сорбционной емкости по натрию. Относительно Na - и Ca -форм конкреций уменьшается и скорость сорбции Co^{2+} на Ni -форме конкреций, а также наблюдается недостижение сорбционной емкости по кобальту.

Результаты, представленные в табл. 27, показывают, что сорбция Na^+ на катионных формах цветных металлов сопровождается эквивалентным вытеснением соответствующих катионов в жидкую фазу. Однако полного вытеснения цветных металлов за время экспериментов достичь не удается. Наибольшая необратимость установлена для катионов Co^{2+} , который практически не вытесняется в раствор катионами Na^+ .

Анализ полученных по описанной выше методике результатов показывает, что при данных условиях скорость обмена для всех обменивающихся пар ионов в гетерогенных системах ($\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+(\text{Cs}^+)$ и $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+})$) контролируется внутридиффузионным механизмом, так как константа скорости внешнедиффузионного процесса R значительно выше константы скорости внутридиффузионного процесса B (табл. 29). При этом обмен одновалентных катионов протекает значительно быстрее, чем одно- и двухвалентных, в основном за счет более быстрой диффузии одновалентных катионов внутри зерна конкреций (марганцевых минералов). Кроме того, более высокая скорость обмена при низких содержаниях противоиона в твердой фазе, чем при высоких содержаниях, объясняется высокой скоростью

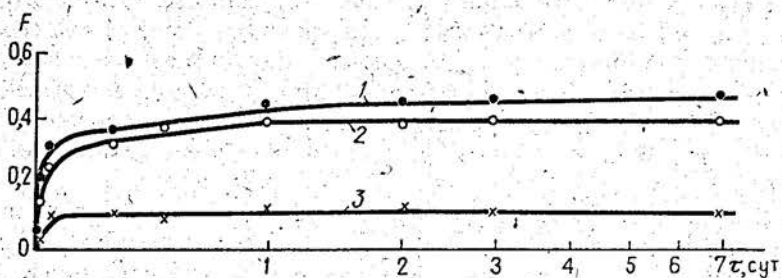


Рис. 28. Кинетические кривые сорбции натрия:

1 — на Zn -форме; 2 — на Ni -форме; 3 — на Co -форме конкреций (обр. 1); $C_{\text{Na}} = 1$ г-экв/л;

Ж: Т = 200

Таблица 29

Кинетические параметры обмена металлов на океанических конкрециях (обр. 1)

Обменные катионы	$\tau_{1/2}$, с	$\tau_{\text{равн}}$, мин	Константа скорости		Эффективный коэффициент диффузии D' , см ² /с
			внешней диффузии R , с ⁻¹	внутренней диффузии B , с ⁻¹	
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$	30	240	1,11	$4,54 \cdot 10^{-6}$	$2,26 \cdot 10^{-10}$
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	42	340	0,79	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-11}$
$\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$	66	310	0,50	$3,30 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^{-10}$
$\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$	480	360	0,32	$8,60 \cdot 10^{-7}$	$4,27 \cdot 10^{-11}$
$2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	50	0,25	1,2	—	—
$2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Co}^{2+}$	120	2,0	0,75	$1,75 \cdot 10^{-7}$	$8,72 \cdot 10^{-12}$
$2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	120	2,0	0,75	$4,87 \cdot 10^{-7}$	$2,42 \cdot 10^{-11}$
$\text{Zn}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$	180	4,0*	0,13	$3,24 \cdot 10^{-7}$	$1,61 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ni}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$	$27 \cdot 10^2$ *	4,0*	0,08	$1,49 \cdot 10^{-7}$	$7,39 \cdot 10^{-12}$
$\text{Co}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$	30*	4,0*	0,08	$3,71 \cdot 10^{-8}$	$1,85 \cdot 10^{-12}$

*Метастабильные равновесия

обмена по внешнедиффузионному механизму, чем по внутридиффузионному.

В результате экспериментов по изучению сорбционного поглощения катионов металлов конкрециями по времени можно констатировать, что во своем сорбционном поведении изученные металлы можно разделить на две группы. К первой группе относятся катионы щелочных металлов (можно к этой группе отнести Ca), характеризующиеся полной обратимостью и эквивалентностью обмена между собой на конкрециях. Вторую группу составляют катионы цветных металлов для которых наблюдается отсутствие обратимости обмена, сохранение эквивалентности обмена за определенный промежуток времени как в системе щелочной — цветной металл, так и при обмене одного цветного металла на другой.

С целью оценки влияния физико-химических условий сорбционного процесса на кинетику поглощения катионов металлов конкрециями проведено экспериментальное изучение сорбции в зависимости от концентрации и температуры растворов, размера частиц конкреций.

В частности, изучена сорбция катионов Zn^{2+} на Na -форме конкреций из растворов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ различной концентрации. Анализ полученных результатов (рис. 29) показывает, что скорость сорбции цинка

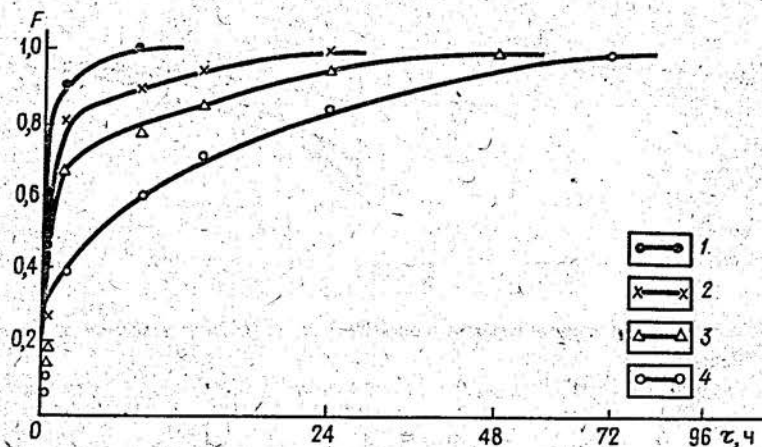


Рис. 29. Кинетические кривые сорбции цинка на конкрециях (обр. 1, Na-форма) в зависимости от концентрации раствора $Zn(NO_3)_2$

1 — 1 н.; 2 — 0,1 н.; 3 — 0,01 н.; 4 — 0,001 н.; Ж: $T = 200$

падает с уменьшением концентрации катионов Zn^{2+} в жидкой фазе, оставаясь, при этом достаточно высокой. Все кривые сорбции металлов характеризуется затянутостью конечных участков, т. е. с увеличением содержания сорбируемого катиона, в данном случае цинка, независимо от его концентрации в растворе, скорость процесса сорбции замедляется. Следует отметить, что с уменьшением концентрации растворов происходит резкое увеличение коэффициентов распределения:

$(K_p, \frac{мг-экв/г}{мг-экв/мл})$: 1) 1,1 (1 н.); 2) 10,8 (0,1 н.); 3) 180,9 (0,01 н.); 4) 3100

(0,001 н.), что свидетельствует о селективности конкреций к катионам Zn^{2+} . На примере сорбции цинка и цезия (на Na-форме конкреций) изучено влияние размера частиц на кинетику поглощения металлов. Полученные кинетические кривые (рис. 30) указывают на возрастание скорости сорбции с уменьшением размера частиц. Характер кривых сорбции металлов на конкрециях различной крупности идентичен. При низких концентрациях противоиона в конкрециях обмен протекает значительно быстрее, чем при высоких концентрациях. Однако для всех изученных классов отмечается сохранение высоких скоростей обмена, в первую очередь, т. е. во внешнедиффузионной области на начальной стадии процесса, что объясняется чрезвычайно развитой поверхностью конкреций.

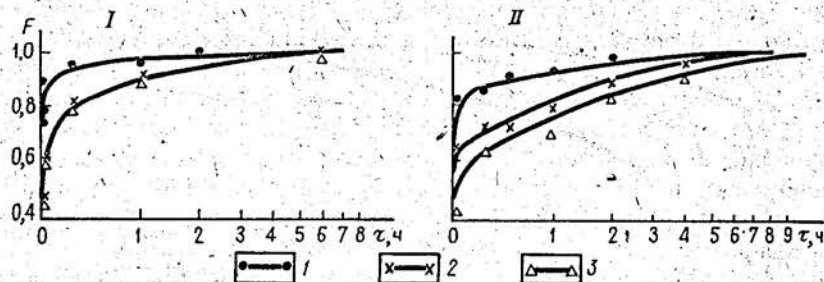


Рис. 30. Кинетические кривые сорбции цинка (I) и цезия (II) в зависимости от размера частиц конкреций.

1 — 0,10 ... 0,06 мм; 2 — 0,32 ... 0,25 мм; 3 — 1,0 ... 0,5 мм. $C_{Zn}, C_s = 1$ г-экв/л; Ж: $T = 200$

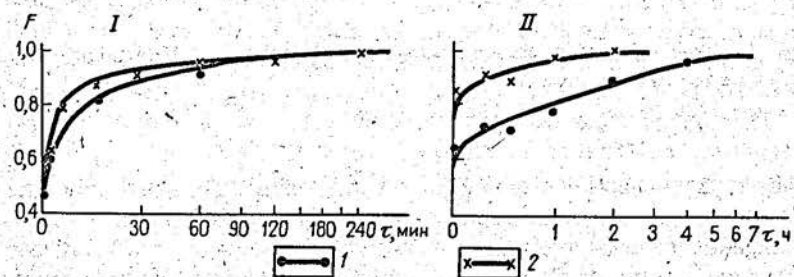


Рис. 31. Кинетические кривые сорбции цинка (I) и цезия (II) в зависимости от температуры:

1 — 22°C; 2 — 75°C; $C_{Zn}, C_s = 1$ г-экв/л; Ж: $T = 200$

Результаты влияния температуры на скорость протекания сорбционных процессов приведена на рис. 31. В изученных интервалах температур (22–75°C) скорость сорбции одно- и двухвалентных катионов с увеличением температуры возрастает, хотя относительные изменения ее незначительны.

2.3. СОРБЦИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

В настоящем разделе рассмотрено влияние внешних факторов — концентрации и соотношения извлекаемых компонентов — на сорбцию металлов из двух- и многокомпонентных растворов в равновесных условиях. Важное место в представленном материале занимают результаты по изучению поведения катионов цветных металлов при их одновременной сорбции на конкрециях. Изучение подобных процессов является важной задачей, так как экспериментально устанавли-

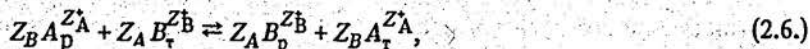
ваемые в этих условиях характеристики позволяют выявить одно из наиболее специфических и ценных свойств конкреций – селективность к катионам металлов.

Сорбция металлов из двухкомпонентных растворов. Для характеристики ионообменных равновесий в растворах с соизмеримыми концентрациями противоионов наиболее часто используется метод построения изотерм с последующим расчетом на основании экспериментальных данных и известных физико-химических величин термодинамических параметров обмена.

Изотермы ионного обмена определяют зависимость относительного поглощения (Y_A, Y_B) от относительной концентрации катионов металлов (X_A, X_B) в равновесном растворе при постоянной суммарной концентрации противоионов в жидкой фазе и температуре.

Отсутствие набухания у конкреций и δ -MnO₂, небольшое изменение содержания воды в различных катионных формах позволяет применить термодинамическое описание процесса обмена на цеолитах [74] для обратимых ионообменных реакций, протекающих на конкрециях и δ -MnO₂.

Распределение обменных катионов между твердой фазой и раствором обычно подчиняется закону действующих масс и, как уже отмечалось в разд. 2.2.3, может быть описано уравнением



где Z_A, Z_B – заряды обменных катионов A, B ; индексы "р" и "т" относятся к раствору и твердой фазе, относительные концентрации обменивающихся катионов в равновесном растворе и твердой фазе определяются следующим образом:

$$X_A = \frac{Z_A m_p^A}{Z_A m_p^A + Z_B m_p^B}; X_B = \frac{Z_B m_p^B}{Z_A m_p^A + Z_B m_p^B};$$

$$Y_A = \frac{Z_A m_r^A}{Z_A m_r^A + Z_B m_r^B}; Y_B = \frac{Z_B m_r^B}{Z_A m_r^A + Z_B m_r^B}, \quad (2.7)$$

где m_p^A, m_p^B – концентрации ионов в равновесном растворе, мг-экв/мл; m_r^A, m_r^B – концентрации ионов в равновесной твердой фазе, мг-экв/г.

Термодинамическая константа такого равновесия выражается уравнением

$$K_r = K_c \frac{f_{A(r)}^{Z_B}}{f_{B(r)}^{Z_A}}, \quad (2.8)$$

где $f_{A(r)}^{Z_B}, f_{B(r)}^{Z_A}$ – коэффициенты активности катионов в твердой фазе; K_c – исправленный коэффициент селективности.

Исправленный коэффициент селективности (K_c) рассчитывается на основании экспериментальных данных и известных физико-химических величин:

$$K_c = Y_A^{Z_B} X_B^{Z_A} \Gamma / Y_B^{Z_A} X_A^{Z_B} Q, \quad (2.9)$$

где $\Gamma = \gamma_B^{Z_A} / \gamma_A^{Z_B}$ – учитывает влияние активности ионов A и B в равновесном смешанном растворе, обычно для растворов электролитов это соотношение используется в виде

$$\Gamma = \left[\gamma_{\pm BY}^{(Z_B+1)} \right]^{Z_A} / \left[\gamma_{\pm AY}^{(Z_A+1)} \right]^{Z_B} \quad (2.10)$$

где $\gamma_{\pm AY}$ и $\gamma_{\pm BY}$ – средние моляльные коэффициенты активности электролитов в растворе,

$$Q = Z_B^{Z_A} / Z_A^{Z_B N (Z_A - Z_B)} \quad (2.11)$$

учитывает влияние концентрации раствора на установление ионообменного равновесия, где N – общая нормальность исходного раствора.

Для расчета константы термодинамического равновесия ионного обмена используется выражение [14]

$$\lg K_r = 0,434 (Z_B - Z_A) + \int_0^1 \lg K_c d Y_A. \quad (2.12)$$

Для определения термодинамической константы обмена строится "зависимость Кьелланда" – зависимость $\lg K_c$ от относительной концентрации иона в твердой фазе (Y_A), затем путем интегрирования площади под кривыми находится второй член правой части уравнения (2.12).

Изменение свободной энергии (ΔG) в реакции ионного обмена, описываемой уравнением (2.1), определяется по выражению

$$\Delta G = - \frac{2,3 RT}{Z_A Z_B} \lg K_r. \quad (2.13)$$

Для изучения характера распределения обменивающихся ионов между Na-формами исследуемых образцов и хлоридными растворами щелочных металлов ($m_p^A + m_p^B = 0,1$ н.) были получены изотермы обмена: $Na^+ - Li^+$; $Na^+ - K^+$; $Na^+ - Cs^+$ на двух образцах конкреций (1

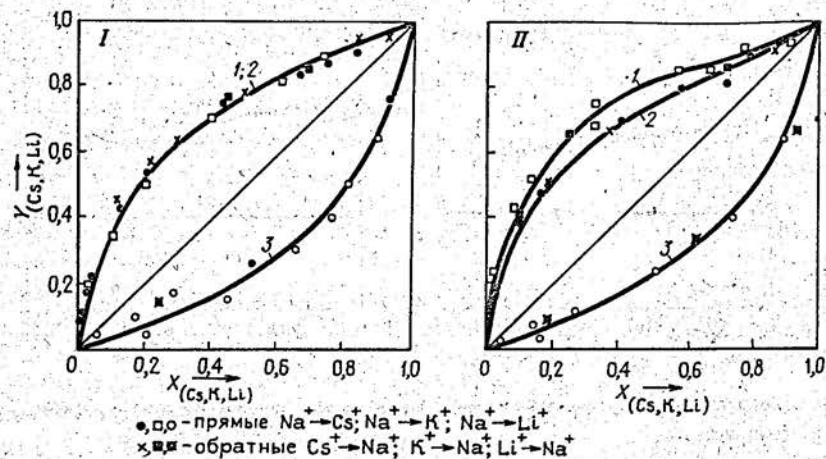


Рис. 32. Изотермы обмена щелочных металлов на конкрециях:
I — обр. 1, 3; II — $\delta\text{-MnO}_2$. 1 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$; 2 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$; 3 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$

и 3) и $\delta\text{-MnO}_2$ (рис. 32). Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что сорбция щелочных металлов на обоих образцах протекает по обратимому ионообменному механизму. Изотермы $\text{Na}^+ - \text{K}^+$; $\text{Na}^+ - \text{Cs}^+$ характеризуется постоянной избирательностью к ионам K^+ и Cs^+ во всем интервале относительной концентрации противоиона в равновесной жидкой фазе. Изотерма $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$ этих же образцов характеризуется постоянной избирательностью к катиону Na^+ . Для двух образцов конкреций отмечается совпадение изотерм $\text{Na}^+ - \text{Cs}^+$; $\text{Na}^+ - \text{K}^+$.

Величины исправленных коэффициентов селективности для изученных пар ионов слабо зависят от степени заполнения твердой фазы поглощаемым ионом (рис. 33). Это свидетельствует об относительной энергетической однородности обменных центров конкреций и $\delta\text{-MnO}_2$. В частности, в системах $\text{Na}^+ - \text{K}^+$; $\text{Na}^+ - \text{Cs}^+$ с увеличением содержания ионов K^+ и Cs^+ в твердой фазе величина $\lg K_c$ линейно убывает. Аналогичная зависимость для системы $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$ имеет вид прямой с постоянным значением $\lg K_c$. Такой характер зависимостей можно объяснить изменением гидратации обменивающихся ионов, тогда как гидратация ионов Li^+ , вероятно, не зависит от содержания в фазе конкреций и $\delta\text{-MnO}_2$, это связано также с уменьшением селективности конкреций и $\delta\text{-MnO}_2$ при увеличении степени обмена.

Расчет термодинамической константы обмена проведен по уравнению

$$\lg K_T = \int_0^1 \lg K_c dY_A \quad (2.14)$$

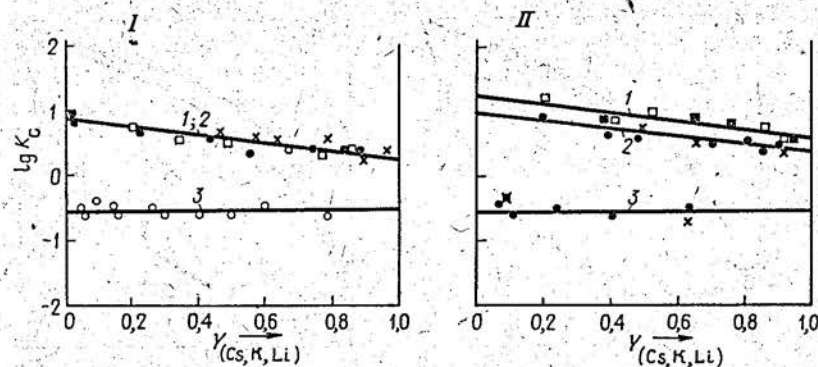
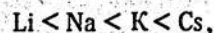


Рис. 33. Зависимость исправленного коэффициента селективности от содержания противоиона в фазе сорбента.

Обозначения см. на рис. 32

Полученные значения термодинамических величин (табл. 30, 31) позволяют расположить щелочные металлы в следующем ряду возрастающего сродства к конкрециям и $\delta\text{-MnO}_2$:



соответствующий ряду возрастания ионных радиусов. Установленный ряд совпадает с рядом сродства щелочных металлов к синтетической $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и может быть объяснен различиями в энергии электростатического взаимодействия противоионов с матрицей сорбентов, которая обратно пропорциональна квадрату радиуса гидратированных ионов. Как известно, для щелочных металлов радиусы гидратированных ионов по сравнению с негидратированными располагаются в обратном порядке. Совпадение значений термодинамических величин для обмена $\text{Na}^+ - \text{K}^+$; $\text{Na}^+ - \text{Cs}^+$ на конкрециях (в случае $\delta\text{-MnO}_2$ их бли-

Таблица 30

Термодинамические параметры обмена щелочных металлов на конкрециях (обр. 1, 3)

Обменные катионы	Радиус про- противоиона $r \cdot 10, \text{нм}$	$\lg K_c$ при Y_A			K_T	ΔG , кДж/г-ион
		0,1	0,5	0,9		
$\text{Na}^+ - \text{Cs}^+$	1,65	0,83	0,61	0,30	4,07	-3,52
$\text{Na}^+ - \text{K}^+$	1,33	0,83	0,61	0,30	4,07	-3,52
$\text{Na}^+ - \text{Li}^+$	0,68	-0,57	-0,57	0,57	0,26	+3,27

зость) свидетельствует об отсутствии у конкреций и $\delta\text{-MnO}_2$ ярко выраженной селективности к крупным катионным щелочных металлов. Наиболее характерной особенностью изученных равновесий является близость термодинамических параметров обмена для конкреций и $\delta\text{-MnO}_2$.

Проведенное сравнительное изучение характера распределения

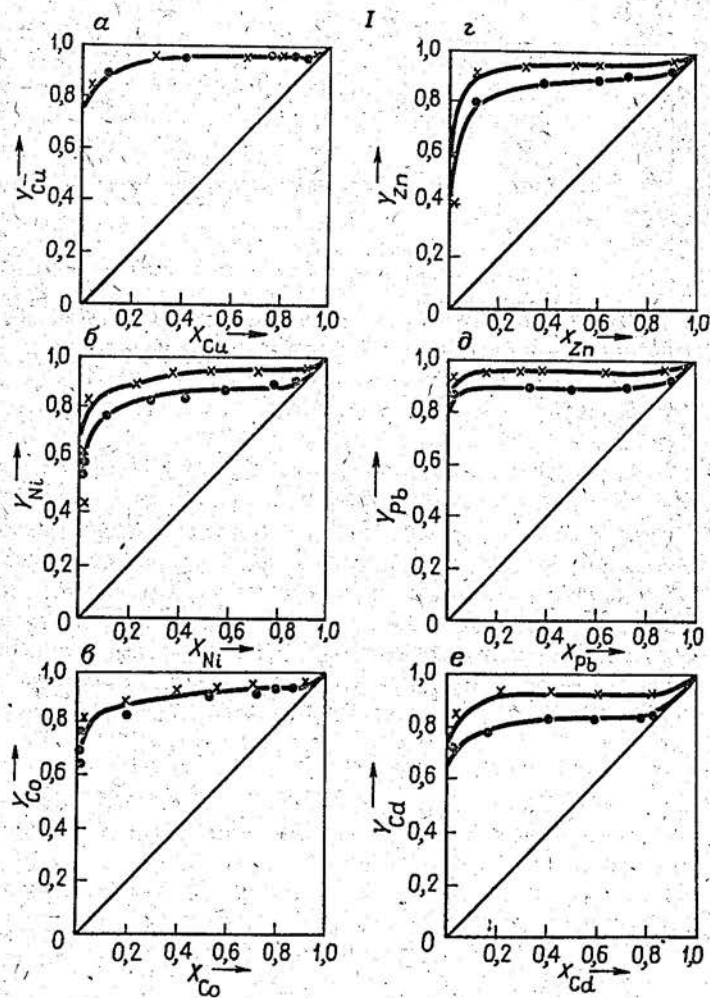
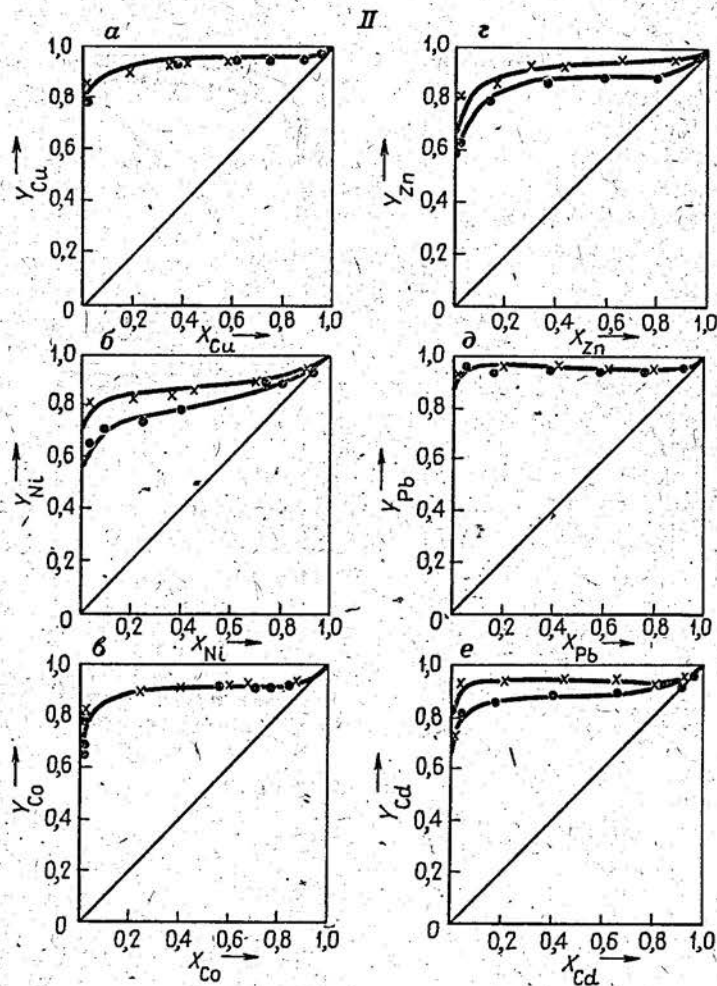


Рис. 34. Изотермы обмена $\text{Na} \rightarrow \text{Me}^{2+}$ (где $\text{Me}^{2+} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{Cd}$) на конкрециях: I — обр. 1; II — $\delta\text{-MnO}_2$; а — $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$; б — $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}$; в — $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$; г — $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$; д — $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$; е — $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}$

обменивающихся ионов между исследуемыми образцами (обр. 1 и $\delta\text{-MnO}_2$) и нитратными растворами, содержащими ионы Na^+ и соответствующего цветного металла ($m_{\text{Na}} + m_{\text{Me}} = 0,1 \text{ н.}$) (рис. 34) показало, что все изотермы характеризуются постоянной резко выраженной избирательностью к катионам цветных металлов и отсутствием обратимости. При этом "обратные" изотермы ($\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$) располагаются выше



● прямые

× обратные

Термодинамические параметры обмена щелочных металлов на $\delta\text{-MnO}_2$

Обменные катионы	Радиус противоположнона $r \cdot 10, \text{нм}$	$\lg K_c$ при Y_A			K_T	$\Delta G, \text{кДж/г-ион}$
		0,1	0,5	0,9		
$\text{Na}^+ - \text{Cs}^+$	1,65	1,23	0,85	0,65	7,08	-4,90
$\text{Na}^+ - \text{K}^+$	1,33	0,83	0,65	0,40	4,47	-3,73
$\text{Na}^+ - \text{Li}^+$	0,68	-0,55	-0,55	-0,55	0,28	+3,17

"прямых" ($\text{Na}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+}$), а также для всех изотерм характерна слабая зависимость состава твердой фазы от относительного содержания противоположнона в жидкой фазе.

На бузеритовых конкрециях (обр. 2) и $\delta\text{-MnO}_2$ получены изотермы обмена цветных металлов: $\text{Ni}^{2+} - \text{Co}^{2+}$; $\text{Ni}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ (рис. 35). Эти изотермы также характеризуются отсутствием обратимости. При этом состав твердой фазы в системе $\text{Ni}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ слабо зависит от состава равновесного раствора, а в системе $\text{Ni}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ наблюдается значительное изменение состава твердой фазы с изменением относительной концентрации противоположнона. Ni-форма конкреций обнаруживает селективность к Cu^{2+} и Co^{2+} на начальных участках изотерм, затем с увеличением концентрации противоположнонов (Cu^{2+} , Co^{2+}) происходит изменение избыточности. Для $\delta\text{-MnO}_2$ это явление отсутствует, изотерма $\text{Ni}^{2+} - \text{Co}^{2+}$

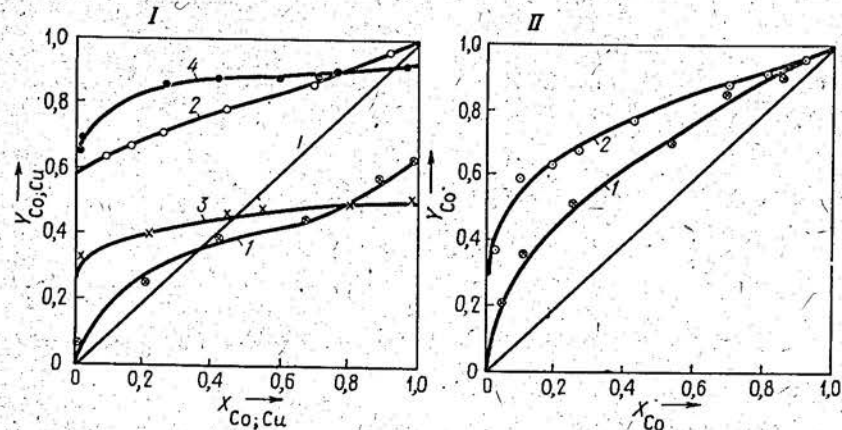


Рис. 35. Изотермы обмена цветных металлов на конкрециях:

I — обр. 2; II — $\delta\text{-MnO}_2$; 1 — $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$; 2 — $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$; 3 — $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$; 4 — $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$

характеризуется постоянной селективностью к ионам кобальта, хотя и здесь отмечается некоторое снижение селективности к кобальту при сорбции последнего на Ni-форме $\delta\text{-MnO}_2$. При обмене на Cu- и Co-формах наблюдается постоянная селективность к ионам Cu^{2+} и Co^{2+} . Это свидетельствует о том, что после сорбции катионы Cu^{2+} и Co^{2+} более прочно фиксируются конкрециями, чем Ni^{2+} .

Таким образом, результаты изучения равновесий сорбции методом построения изотерм установили, что конкреции и $\delta\text{-MnO}_2$ характеризуются отчетливо выраженной селективностью к катионам цветных металлов. Необратимость изотерм обмена для гетерогенных систем натрий — цветной металл и цветной металл (1) — цветной металл (2) еще раз убедительно показывает, что в отличие от щелочных сорбция цветных металлов протекает по сложному механизму, включающему не только ионообменные реакции.

Сорбция микроколичеств цветных металлов. Как показали экспериментальные результаты, приведенные в предыдущих разделах, конкреции интенсивно поглощают цветные металлы из одно- и двухкомпонентных растворов. Однако эти данные не позволяют оценить относительное сродство катионов цветных металлов к конкрециям. В настоящем разделе приведены результаты детального изучения сорбции металлов из водно-солевых растворов, где в качестве макрокомпонента использовались ионы Na^+ — основного солевого компонента природных вод, а в качестве микрокомпонентов — катионы цветных металлов.

Изучение закономерностей распределения микроколичеств цветных металлов между модельными хлоридно-натровыми растворами и различными образцами конкреций проведено в равновесных статических и динамических условиях. Для характеристики протекающих сорбционных процессов были рассчитаны равновесные коэффициенты распределения (K_p) и разделения (α). Равновесный коэффициент распределения (K_p) характеризует степень извлечения иона в зависимости от сродства к кристаллической фазе:

$$K_p = Y_A / X_A, \quad (2.15)$$

где Y_A — концентрация катиона в равновесной твердой фазе; X_A — концентрация катиона в равновесной жидкой фазе. Коэффициент разделения (α) определяет преимущественную степень извлечения одного иона по сравнению с другими:

$$\alpha = Y_A Y_B / X_A X_B. \quad (2.16)$$

Изучение распределения металлов из двухкомпонентных растворов $\text{Na}^+ - \text{Cu}^{2+}$ (Co^{2+} , Ni^{2+}), содержащих в качестве макрокомпонента катионы Na^+ , проведено в равновесных динамических условиях на

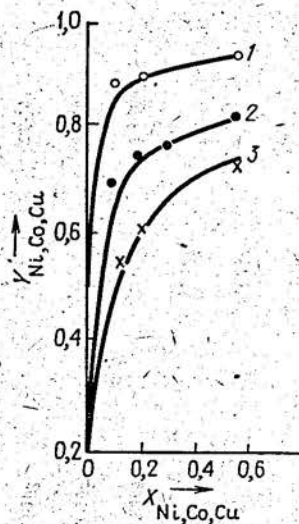


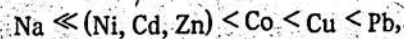
Рис. 36. Начальные участки изотермы обмена:
1 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$; 2 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Co}^{2+}$; 3 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ на конкрециях (обр. 1, Na-форма)

Na-форме конкреций. После определения равновесных концентраций в жидкой и твердой фазах для рассматриваемых систем были построены начальные участки изотерм (рис. 36) и рассчитаны равновесные коэффициенты распределения и разделения катионов металлов (табл. 32).

Анализ полученных результатов показывает, что конкреции обладают резко выраженной селективностью к катионам цветных металлов, возрастающей в ряду: $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Cu}$. С уменьшением содержания цветных металлов в растворе эффективность отделения никеля, кобальта и меди от натрия возрастает, при этом анионный состав растворов не влияет на равновесные характеристики.

Для оценки закономерностей сорбции цветных металлов из многокомпонентных растворов в равновесных статических условиях получены данные по распределению металлов между раствором и конкрециями в зависимости от pH и соотношений макро- (Na) и микрокомпонентов (Pb, Cu, Co, Cd, Zn, Ni) и рассчитаны равновесные коэффициенты распределения (табл. 33).

Полученные результаты показывают, что в изученных концентрационных условиях ($J : T = 1000$) равновесные коэффициенты распределения для цветных металлов характеризуются большими значениями. Цветные металлы можно расположить в следующем ряду возрастающего сродства к конкрециям:



который соответствует возрастанию коэффициентов распределения. Увеличение концентрации цветных металлов от 0,01 до 0,1 мг/мл (для

1115

Таблица 32

Распределение металлов между конкрециями (Na-форма) и двухкомпонентными растворами (обр. 1)

Состав исходного раствора	Концентрация компонентов в исходном растворе, мг-экв/мл	pH равн	Содержание компонентов в равновесной твердой фазе, мг-экв/г			Равновесный коэффициент распределения K_p , мг-экв/г / мг-экв/мл			Коэффициент разделения							
			Na	Co	Ni	Cu	Co	Ni	Cu	Co/Na	Ni/Na	Cu/Na				
NaNO_3	$0,1 \cdot 10^{-4}$	5,41	0,37	0,69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	5,40	0,30	0,77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	5,38	0,30	1,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	5,42	0,40	0,66	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NaCl	$0,1 \cdot 10^{-4}$	5,40	0,31	0,80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CoCl_2	$0,1 \cdot 10^{-4}$	5,39	0,30	1,09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	5,40	0,45	—	0,60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NaNO_3	$0,1 \cdot 10^{-4}$	5,40	0,38	—	0,61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	5,38	0,20	—	0,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	5,40	0,18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NaNO_3	$0,1 \cdot 10^{-4}$	5,38	0,17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	5,38	0,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Распределение металлов между конкрециями и многокомпонентными растворами

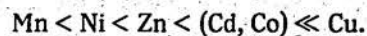
№ обр.	Состав исходных растворов, мг/мл			рН _{исх.}	рН _{равн.}	Равновесный коэффициент распределения K_p , мг-экв/мл						
	Na	Ni, Cd, Cu, Pb, Co				Na	Mn	Ni	Zn	Cd	Co	Cu
1	2,3	0,01		5,47	2,6	3,6·10 ²	3,7·10 ²	4,4·10 ²	5,9·10 ²	6,3·10 ²	8,1·10 ³	1,2·10 ⁴
2			5,55	5,20	3,1	4,0·10 ²	4,1·10 ²	5,4·10 ²	5,6·10 ²	1,1·10 ³	1,4·10 ⁴	1,6·10 ⁴
3				5,50	2,3	1,8·10 ²	1,1·10 ²	1,5·10 ³	1,6·10 ³	1,6·10 ³	7,2·10 ⁴	7,3·10 ⁴
1	2,3	0,01	6,16	6,10	2,4	-	2,1·10 ³	5,1·10 ³	3,1·10 ³	3,4·10 ³	2,1·10 ⁴	2,6·10 ⁴
2				6,52	3,0	-	3,1·10 ³	7,2·10 ³	2,4·10 ³	8,5·10 ³	3,0·10 ⁴	3,7·10 ⁴
3				6,76	2,2	-	-	1,3·10 ⁴	6,5·10 ⁴	3,5·10 ³	3,5·10 ⁴	3,7·10 ⁴
1	2,3	0,10	4,97	4,23	0,4	-	32,2	35,6	33,9	70,2	1,6·10 ²	4,4·10 ³
2				4,40	0,3	-	22,4	23,6	28,5	1,7·10 ²	1,7·10 ²	1,2·10 ³
3				4,50	0,3	-	10,0	10,0	11,9	46,0	2,5·10 ²	1,9·10 ³
1	13,8	0,01	5,86	5,34	0,2	-	5,5·10 ²	6,2·10 ²	1,3·10 ²	7,9·10 ²	7,1·10 ³	1,1·10 ⁴
2				5,54	0,3	-	5,8·10 ²	6,9·10 ²	1,3·10 ²	1,1·10 ³	7,4·10 ³	1,4·10 ⁴
3				6,51	0,2	-	8,6·10 ²	9,8·10 ²	2,6·10 ²	1,3·10 ³	1,5·10 ⁴	1,3·10 ⁴
1	13,8	0,01	7,29	6,78	0,4	-	5,8·10 ²	1,4·10 ⁴	3,3·10 ⁴	1,1·10 ³	-	-
2				6,51	0,3	-	7,9·10 ²	2,4·10 ⁴	3,7·10 ⁴	1,1·10 ³	-	-
3				7,06	0,2	-	1,3·10 ³	3,1·10 ⁴	4,9·10 ⁴	1,9·10 ³	-	-

каждого компонента) приводит к значительному уменьшению равновесных коэффициентов распределения для Ni, Cd, Zn, Co, Cu в то время как для свинца эта характеристика остается без изменения, так как из более концентрированного по цветным металлам раствора (0,1 мг/мл) свинец сорбируется в подавляющем количестве и реализует практически всю сорбционную емкость конкреций. Однако порядок возрастания равновесных коэффициентов распределения и, соответственно, ряды селективности остаются практически без изменений. Повышение рН раствора при неизменных концентрациях ионов металлов приводит к увеличению сорбции всех цветных металлов и, соответственно, их коэффициентов распределения при сохранении в основном ряда селективности.

Для изучения закономерностей распределения цветных металлов из многокомпонентных растворов во времени проведен фронтальный анализ. Через конкреции, помещенные в микроколонку, пропускался нитратный раствор изучаемых катионов. В отобранных пробах определяли концентрацию каждого компонента и затем строили зависимость относительной концентрации C/C_0 (где C — концентрация исследуемого компонента в отобранной пробе, C_0 — концентрация исследуемого компонента в исходном растворе) от количества колонных объемов V/V_{c6} (где V — объем отобранной пробы; V_{c6} — объем колонки, занимаемый сорбентом).

Фронтальный анализ шестикомпонентного нитратного раствора, содержащего катионы Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} в равной концентрации, проведен на исходных конкрециях (обр. 3) до установления равновесия по всем компонентам.

Анализ полученных кривых (рис. 37) показывает, что в процессе сорбции цветных металлов из раствора, приведенного состава, можно выделить условно две стадии, характеризующие особенности поведения отдельных компонентов во времени. Так, на первой стадии происходит сорбция всех цветных металлов, присутствующих в растворе, пока сорбционная емкость не реализуется полностью. На второй стадии происходит сорбция только ионов Cu^{2+} за счет вытеснения Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . Вытеснения сорбированного катиона Co^{2+} в раствор не происходит. Ряд селективности, полученный на основании фронтального анализа (с учетом равновесных коэффициентов распределения (K_p , $\frac{мг-экв/г}{мг-экв/мл}$: Cu 610; Co 153; Cd 154; Zn 110; Ni 53); имеет следующий вид:



При десорбции цветных металлов, содержащихся в конкрециях после проведения фронтального анализа, 0,1 н. раствором HNO_3 отмечается полное извлечение сорбированных катионов в жидкую фазу,

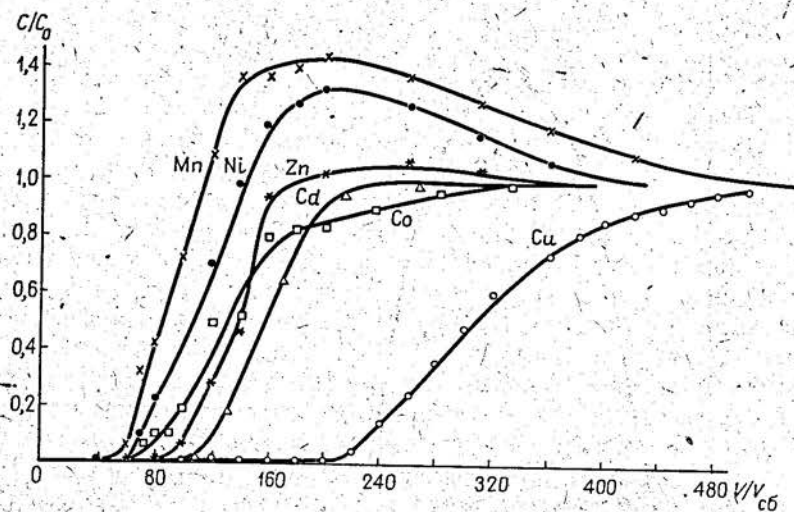


Рис. 37. Фронтальный анализ при поглощении катионов цветных металлов из многокомпонентного раствора на конкрециях (обр. 3).

$P = 2,0 \text{ г}, 0,25 \dots 0,15 \text{ мм}$ ($h = 9,5 \text{ см}, d = 0,5 \text{ см}$), скорость протекания раствора 16 мл/ч , $C_0 = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ г-экв/л}$ — концентрация каждого компонента, Mn, Ni, Zn, Cd, Co, Cu (нитраты) в исходном растворе; C — концентрация компонента в отобранной пробе, г-экв/л; V — объем отобранной пробы, мл; $V_{сб}$ — объем колонки, занимаемый сорбентом, мл

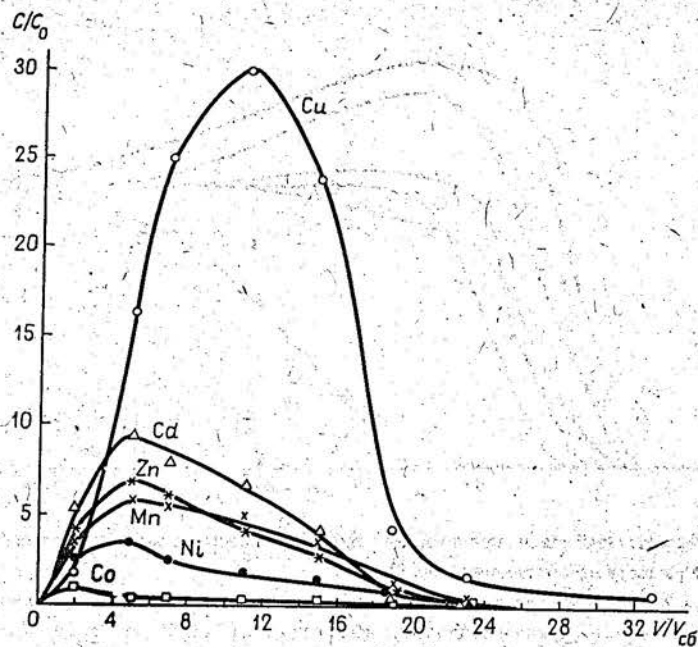


Рис. 38. Элюирование катионов цветных металлов $0,1 \text{ н. HNO}_3$ после фронтального анализа многокомпонентного раствора (см. рис. 37).

Скорость протекания элюата 16 мл/ч . Обозначения см. на рис. 37

Таблица 34

Состав конкреций (обр. 3) после цикла сорбция — десорбция

Операция	Содержание металлов в конкрециях, мг-экв/г					
	Cu	Cd	Co	Zn	Ni	Mn
Сорбция (см. рис. 37)	0,77	0,34	0,30	0,14	0,10	Не опр.
Десорбция (см. рис. 37)	0,02	0,01	0,24	0,01	0,03	Не опр.

кроме кобальта, который не десорбируется кислотой и концентрируется в фазе конкреций (рис. 38, табл. 34). Катионы цветных металлов располагаются в следующем ряду возрастания концентрирования на стадии десорбции: $\text{Ni} < \text{Mn} < \text{Zn} < \text{Cd} \ll \text{Cu}$, который в целом совпадает с рядом сродства конкреций к цветным металлам. Повышенный переход марганца в жидкую фазу при элюировании, по-видимому, объясняется спецификой механизма сорбции кобальта (см. гл. 4).

Фронтальный анализ шестикомпонентного нитратного раствора, содержащего катионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} в равной концентрации, проведен как до установления равновесия (рис. 39), так и до проскока в раствор наиболее сорбируемого катиона — Pb^{2+} (см. рис. 39).

Анализ полученных в равновесных условиях кривых сорбции микроколичеств цветных металлов (см. рис. 39) показывает, что в процессе сорбции можно условно выделить несколько стадий. На первой стадии, как и в предшествующем примере, происходит одновременная сорбция всех компонентов до полной реализации сорбционной емкости конкреций. На второй стадии происходит сорбция только катионов Cu^{2+} и Pb^{2+} за счет вытеснения Ni^{2+} ; Zn^{2+} ; Cd^{2+} . И на третьей стадии сорбируются только катионы свинца за счет вытеснения меди и довытеснения никеля, цинка, кадмия. Десорбция кобальта на всем протяжении процесса незначительна. Химический анализ конкреций после проведения фронтального анализа также показывает, что большая часть емкости реализуется за счет поглощения свинца ($Q_{\text{Pb}} = 1,6$

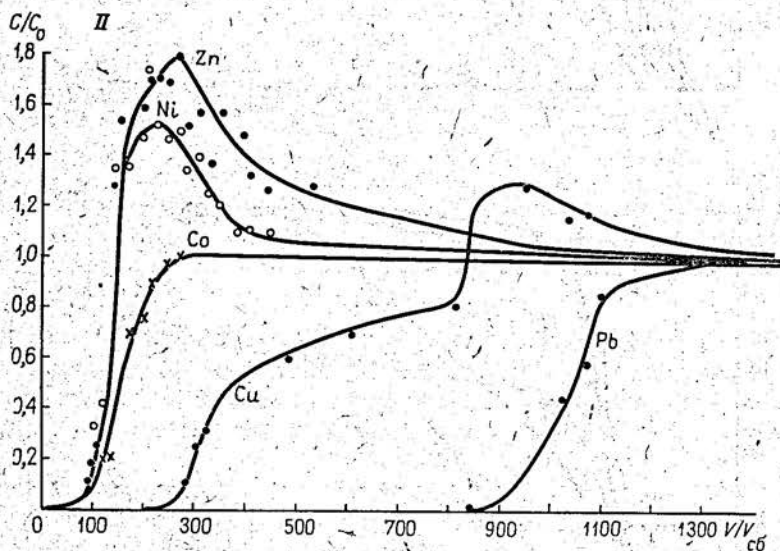
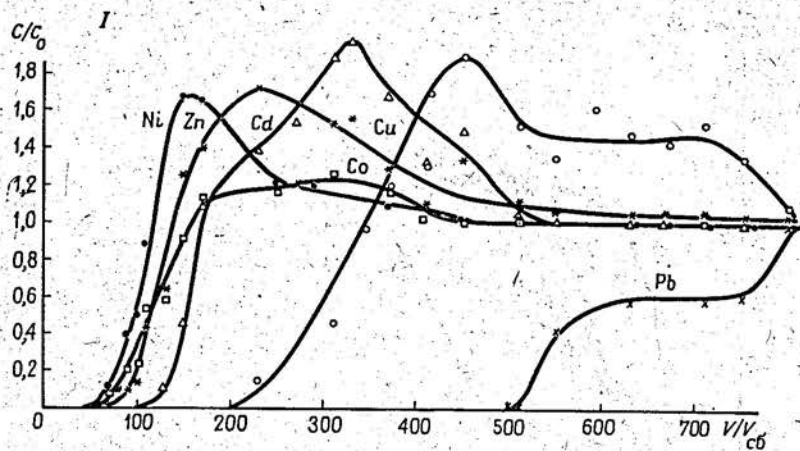
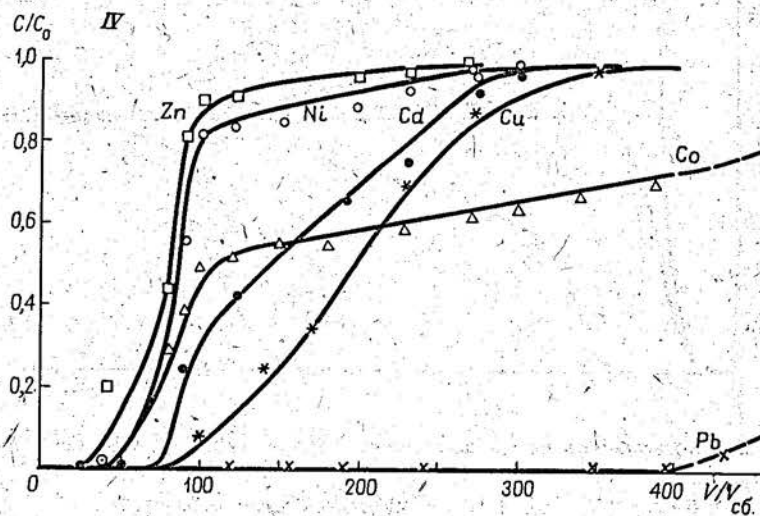
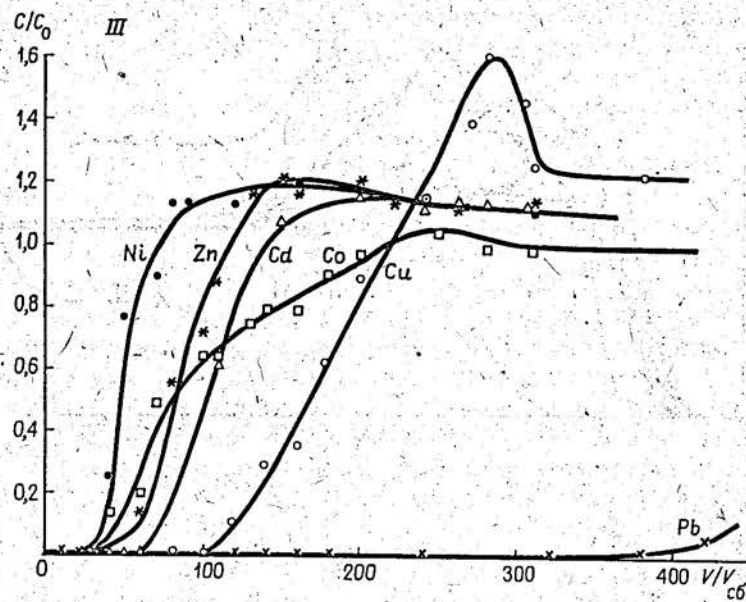


Рис. 39. Фронтальный анализ при поглощении катионов Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} на конкрециях:

I — обр. 3; II — обр. 7; III — обр. 2; IV — $\delta\text{-MnO}_2$. Обозначения см. на рис. 37

мг-экв/г) и в незначительной степени за счет меди и кобальта ($Q_{\text{Cu}} = 0,04$ мг-экв/г; $Q_{\text{Co}} = 0,2$ мг-экв/г). Ряд селективности на основании выше приведенных данных имеет вид: $(\text{Ni}; \text{Zn}; \text{Cd}; \text{Co}) \ll \text{Cu} \ll \text{Pb}$, который совпадает с рядом, полученным на модельных растворах, содержащих хлористый натрий (см. табл. 32). Следовательно, катионы

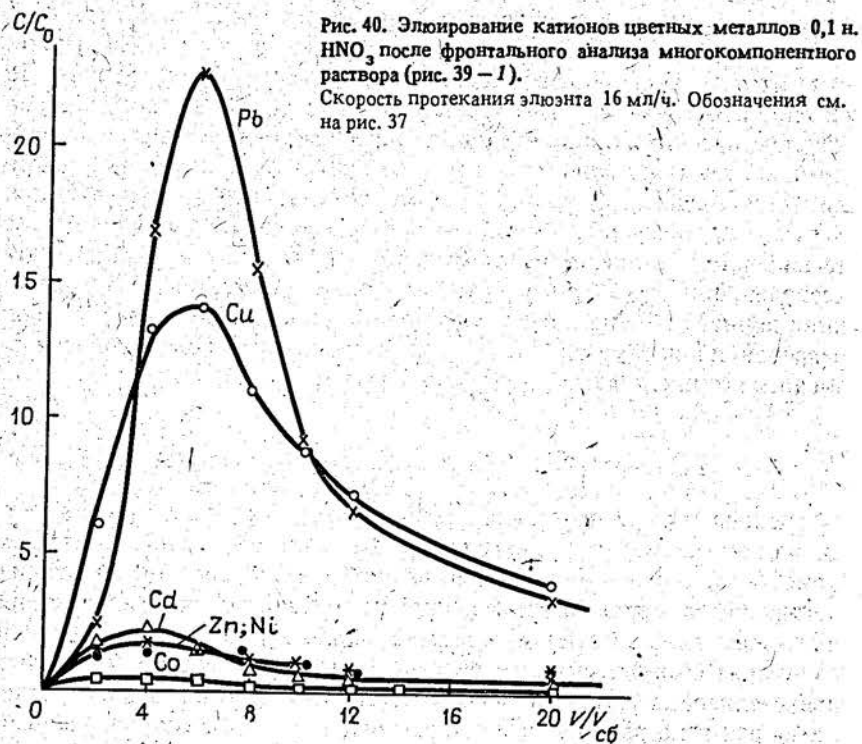


натрия не влияют на характер равновесного распределения цветных металлов.

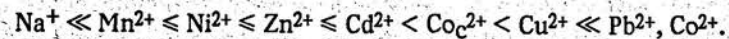
Анализ кривых фронтального разделения, полученных на обр. 2 (см. рис. 39) и H-форме $\delta\text{-MnO}_2$ (см. рис. 39-IV) показывает, что основные закономерности поведения цветных металлов сохраняются и в

этих случаях. Основные отличия связаны с отсутствием стадии вытеснения Cu^{2+} , в случае обр. 2 и до вытеснения никеля, цинка, кадмия свинцом в связи с более ранним прекращением процесса сорбции и несколько иным характером вытеснения Ni ; Zn ; Cd из твердой фазы, обусловленное различиями самих конкреций. В случае фронтального разделения цветных металлов на $\delta\text{-MnO}_2$, при сохранении закономерностей разделения цветных металлов, взаимовытеснения цветных металлов не наблюдается, возможно, это в первую очередь связано с тем, что процесс был изучен только до проскока по Pb^{2+} , кроме того, вероятно, это связано и с тем, что катионы цветных металлов более прочно взаимодействуют с $\delta\text{-MnO}_2$.

Кислотное элюирование конкреций после фронтального анализа (обр. 3) раствором азотной кислоты (рис. 40) показало, что в этом случае имеет место значительное концентрирование в жидкой фазе свинца, меди. Концентрирование остальных металлов незначительно, так как первоначально сорбированные никель, цинк, кадмий были вытеснены на заключительном этапе сорбции свинцом и медью (см. табл. 35, рис. 39-1).



Таким образом, проведенные исследования показали, что конкреции и $\delta\text{-MnO}_2$ обладают ярко выраженной селективностью к катионам цветных металлов. На основании фронтального анализа и равновесных коэффициентов распределения получен следующий ряд возрастающего сродства катионов металлов к конкрециям:



Различное место кобальта в ряду селективности по результатам обменных реакций, кислотного декатионирования исходных конкреций, элюирования сорбированных катионов и фронтальному анализу указывает на отличные от других катионов механизм сорбции кобальта.

2.4. СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МАРГАНЦЕВЫХ МИНЕРАЛОВ В ЖМК

В предыдущих разделах были подробно рассмотрены ионообменные реакции, протекающие с участием океанических конкреций. Не менее актуально стоит вопрос о выявлении возможных структурных преобразований марганцевых минералов в процессе контактирования их с различными водно-солевыми растворами электролитов. Как известно, марганцевые минералы, входящие в состав конкреций, относятся к одним из наиболее сложных объектов исследования. До сих пор из-за низкой структурной упорядоченности, малых размеров кристаллических индивидуумов, тесного срастания с рентгеноаморфными минералами железа не все кристаллохимические характеристики встречающихся в конкрециях минералов выявлены в деталях. Углубление познаний в этой области происходит одновременно с расширением арсенала используемых методов исследований. Для исследования структурных преобразований минералов ЖМК в реакциях ионного обмена, кислотного декатионирования (см. гл. 3) и при нагревании как самих ЖМК, так и их катионных производных использовался комплекс физических методов (см. разд. 1.3).

2.4.1. РЕНТГЕНОГРАФИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ

Порошковая рентгеновская дифрактометрия, как правило, является надежным методом диагностики большинства тонкодисперсных минералов. Однако в случае марганцевых минералов океанических конкреций и корок использование рентгеновской дифрактометрии для идентификации этих минералов ограничено рядом причин. Первая из них как отмечалось ранее, связана с тем, что 1 нм фаза может быть представлена шестью различными марганцевыми минералами с близкими рентгенографическими характеристиками. Во-вторых, данный

метод позволяет определять значения этих характеристик (межплоскостных расстояний) в области малых углов ($3-5^\circ$) с $d \sim 1$ нм только приближенно. В связи с этим приводимые ниже величины межплоскостных расстояний в данной области дифракционной картины рассчитаны ориентировочно. Внутренним стандартом для определения интенсивностей соответствующих рефлексов на дифрактограммах могла служить интенсивность наиболее сильного отражения кварца. Однако в связи с небольшой интенсивностью линий и существенной зависимостью интенсивности от атомной массы обменного катиона металла количественная оценка не проводилась, а интенсивность линий оценивалась полуколичественно как очень сильная, сильная, слабая и очень слабая. Для подтверждения результатов, полученных методом рентгеновской дифрактометрии, образцы ЖМК и их многочисленные модификации анализировались также с помощью высоко разрешающего метода микродифракции электронов. Исследованиями, проведенными обоими методами, установлена близость результатов, что позволяет однозначно интерпретировать полученные данные.

Рассмотрим основные тенденции структурных преобразований марганцевых минералов в изученных системах: океанические конкреции – водные растворы солей металлов (рис. 41).

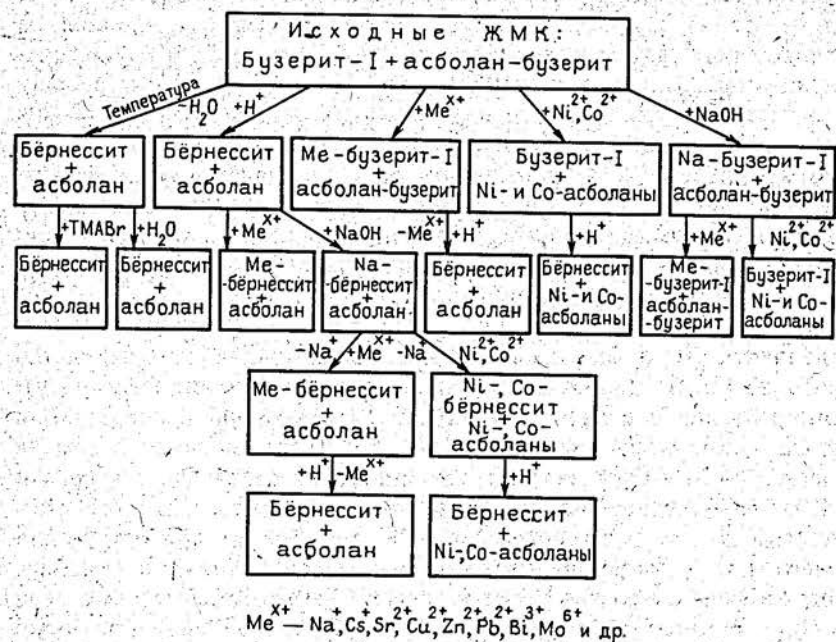


Рис. 41. Схема структурных преобразований марганцевых минералов океанических конкреций в водных растворах электролитов (обр. 8)

В результате сорбции в равновесных условиях щелочных, щелочноземельных, цветных и редких металлов были получены катионные формы океанических ЖМК. Физико-химические характеристики данного процесса подробно рассмотрены в разд. 2.2, поэтому здесь отметим, только, что в реакциях ионного обмена марганцевые минералы ЖМК и корок проявляют химическую устойчивость. Это подтверждается и данными рентгеновской дифрактометрии [25, 47, 86], показавшими, что во всех катионных формах бузеритовых (обр. 8) и вернадитовых (обр. 9) конкреций полностью сохраняется общий характер дифракционной картины исходных минералов (табл. 35). Кроме того, ни на одной из дифрактограмм не отмечаются дополнительные рефлексы, которые характеризовали бы образование новой фазы сорбированного металла с марганцевыми минералами конкреций. Это позволяет считать, что щелочные, щелочноземельные, цветные и редкие металлы входят в марганцевые минералы и занимают в них соответствующие структурные позиции. Метод микродифракции электронов также подтвердил, что в катионных формах бузеритовых конкреций (обр. 8) сохраняются все отражения, характерные для исходных марганцевых минералов [86].

Отличие дифрактограмм катионных форм от дифрактограммы исходных марганцевых минералов (бузерит-I и асболан, обр. 8) состоит в том, что сорбированный катион металла оказывает влияние на интенсивность базальных отражений с $d \sim 0,970$ и $0,485$ нм. Наблюдается следующая зависимость: с увеличением атомной массы сорбированного металла уменьшается интенсивность указанных рефлексов. Это отчетливо иллюстрируется на примере двух групп катионных форм конкреций: Na, Mg- и Cs, Ba, Bi-форм. Для первой группы базальные отражения с $d \sim 0,970$ и $0,485$ нм такой же интенсивности, что и в случае исходных марганцевых минералов конкреций, тогда как для второй группы катионных форм данные рефлексы характеризуются значительно более слабой интенсивностью.

Из всех изучаемых катионных форм конкреций (обр. 8) выделяются Ni- и Co-формы. Низкие концентрации этих металлов (особенно Co) в природных образцах позволяют установить присутствие асболана в исходных конкрециях только при использовании метода микродифракции электронов. В результате ионного обмена содержания Ni и Co в марганцевых минералах значительно возросли (5,45 и 5,65%, соответственно), что позволило расширить диагностические возможности рентгенографии. В Ni- и Co-формах при сохранении общего мотива дифракционной картины бузерита-I и асболана наблюдается изменение соотношения интенсивностей базальных рефлексов J_{001}/J_{002} . Это позволяет считать, что обработка конкреций водными растворами солей никеля и кобальта приводит к образованию дополнительной фазы асболана за счет бузерита-I, в результате чего в этих

Результаты исследований катионных форм конкреций

Катионная форма	Условия получения	Обменная емкость, мг-экв/г.к	Диагностические пики				Минеральный состав**	
			d, нм I*	d, нм I	d, нм I	d, нм I		
Исходные конкреции	—	—	0,9 70 4	0,7 22 1	0,4 85 3	0,2 44 2	0,1 41 1	Бз-1, А, Б
Na	Получены обработкой исходных конкреций растворами солей металлов	0,95	0,9 65 4	0,7 16 1	0,4 80 3	0,2 44 2	0,1 41 1	Бз-1, А, Б
Cs		0,94	0,9 60 2	0,7 18 1	0,4 78 2	0,2 44 2	0,1 42 1	Бз-1, А, Б
Mg		0,81	0,9 57 4	0,7 20 1	0,4 80 3	0,2 46 2	0,1 42 1	Бз-1, А, Б
Sr		1,30	0,9 65 3	0,7 22 2	0,4 80 3	0,2 45 3	0,1 41 1	Бз-1, А, Б
Ba		2,17	0,9 30 2	0,7 10 1	0,4 74 2	0,2 45 3	0,1 42 1	Бз-1, А, Б
Mn		1,82	0,9 60 3	0,7 18 1	0,4 80 3	0,2 45 2	0,1 42 1	Бз-1, А, Б
Zn		1,88	0,9 59 3	0,7 22 1	0,4 79 3	0,2 45 2	0,1 41 1	Бз-1, А, Б
Ni		1,50	0,9 59 3	0,7 20 1	0,4 77 3	0,2 45 2	0,1 41 1	Бз-1, А, Б
Co		1,85	0,9 55 3	0,7 22 1	0,4 80 3	0,2 45 2	0,1 41 1	Бз-1, А, Б
Cd		1,76	0,9 68 3	0,7 21 1	0,4 81 2	0,2 45 2	0,1 42 1	Бз-1, А, Б
Cu		2,02	0,9 59 3	0,7 24 1	0,4 78 3	0,2 44 2	0,1 41 1	Бз-1, А, Б
Pb		2,17	0,9 59 2	—	0,4 79 1	0,2 45 2	0,1 41 1	Бз-1, А, Б
Y ³⁺		1,36	0,9 45 2	0,7 22 2	0,4 75 2	0,2 45 3	0,1 41 1	Б, А
Cr ³⁺		1,48	0,9 40 3	0,7 14 1	0,4 72 2	0,2 43 2	0,1 41 1	Бз-1, А, Б
Vl ³⁺		3,38	0,9 47 2	—	0,4 70 1	0,2 42 3	0,1 41 1	Бз-1, А
Cr ⁶⁺		0,30	0,9 50 3	0,7 07 2	0,4 74 3	0,2 42 2	0,1 42 1	Бз-1, А, Б
W ⁶⁺		0,94	0,9 63 3	0,7 20 1	0,4 78 3	0,2 43 2	0,1 41 1	Бз-1, А, Б
Mo ⁶⁺		2,11	0,9 60 2	0,7 26 2	0,4 80 2	0,2 44 2	0,1 41 1	Бз-1, А, Б

Zn
Ni
Co
Cd
Cu
Pb

Формы конкреций после обработки 0,1 н./HNO₃

0,31
0,83
1,23
0,18
0,42
0,37

0,9 45 1
0,9 40 2
0,9 38 2
0,9 50 1
0,9 45 1
—

0,7 18 3
0,7 16 1
0,7 21 3
0,7 22 3
0,7 18 3
0,7 16 2

—
—
—
—
—
—

0,2 45 2
0,2 45 2
0,2 45 2
0,2 44 2
0,2 44 2
0,2 45 2

0,1 41 1
0,1 41 1
0,1 41 1
0,1 42 1
0,1 41 1
0,1 41 1

Б, А
Б, А
Б, А
Б, А
Б, А
Б

*Относительная интенсивность рефлексов: 4 — очень сильная, 3 — сильная, 2 — слабая, 1 — очень слабая, прочерк — отсутствие пиков.
**Условные обозначения марганцевых минералов: Бз-1 — бузериг-1, А — асболан, Б — бернессит.

Таблица 36

Энергия связи (в эВ) основных элементов в катионных формах бузериговых конкреций (обр. 2)

Катионная форма	Mn 3 s	Mn 2 p	Pb 4 f	Ni 2 p	Co 2 p
Исходные конкреции	84,1; 85,2; 89,6	642,7	—	—	—
Pb	84,3; 85,1; 89,9	642,9	137,7 139,2	—	—
Ni	84,3; 85,2; 89,9	642,9	—	855,4	—
Co	84,3; 85,2; 89,9	642,8	—	—	782,2

формах доминирующим минералом становится асболан. Структурное преобразование бузерита-I в асболан четко диагностируется методами микродифракции электронов и порошковой рентгеновской дифрактометрии [47, 86]. Последним методом установлено, что дифрактограмма Y-формы марганцевых минералов конкреций близка к дифракционным картинам Ni- и Co-форм. Это позволяет предположить, что Y в структуре марганцевых минералов образует, по-видимому, слои подобно асболановым.

Особый интерес представляют результаты микродифракционного изучения катионных форм (Cu, Ni, Co) вернадитовых конкреций и их искусственного аналога δ -Mn₂ [25]. В частности, методом микродифракции электронов установлено, что в Co- и Ni-формах конкреций (обр. 7, срок хранения на воздухе, или время "старения", - 1 год) в ассоциации с вернадитом присутствует марганцевая фаза, электронограмма которой по данным А. И. Горшкова содержит характерный для асболан-бузерита набор рефлексов. Аналогичные исследования, проведенные на синтетическом материале, также показали зависимость фазового состава от природы сорбированного катиона металла, а в случае цветных и от времени "старения" образца. По данным электронографии установлено, что в Co- и Ni-формах синтетического материала, прошедшего относительно длительный период "старения" (7 лет) в ассоциации с вернадитом присутствует бёрнессит. При этом микродифракционные картины Na- и свежеприготовленных Co- и Ni-форм синтетических образцов характерны для вернадитов. Таким образом, фазовый состав всех исследуемых образцов определялся природой сорбированного катиона, а также временем его нахождения в материале. Представленные результаты продемонстрировали раскристаллизацию вернадитов в асболан, бузерит или бёрнессит под воздействием сорбированных катионов цветных металлов. Отсутствие достаточных сведений о кристаллохимических особенностях вернадита затрудняют в настоящий момент интерпретацию полученных результатов. Очевидно, что этот вопрос требует дополнительных, более детальных исследований.

Наблюдаемые различия в структурных преобразованиях природного и синтетического вернадита, возможно, связаны с неодинаковой продолжительностью "старения" исследуемых материалов. Кроме того, нельзя не учитывать и тот факт, что в отличие от синтетической δ -MnO₂ в состав конкреций, как известно, входит железо в виде фазы ферроксигита, а возможно, и в виде изоморфной примеси.

В последние годы океанические конкреции подвергаются всесторонним исследованиям, в частности уделяется внимание определению степени окисления металлов в этих образованиях, что важно для понимания механизмов их накопления. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено присутствие Co³⁺ в

тихоокеанских конкрециях [120], а также в синтетическом бёрнессите [171]. Некоторые авторы считают, что при взаимодействии Co²⁺ с марганцевыми минералами происходит его окисление до Co³⁺ [169, 174]. Р. и В. Бёрнсы [103] предполагают, что обогащение свинцом вернадитовых конкреций также обусловлено тем, что свинец в высшей степени окисления +4 замещает Mn⁴⁺. Не менее остро стоит проблема определения степени окисления главного элемента конкреций - марганца. В первую очередь это относится к бузеритовым конкрециям, которые образуются в зоне окислительно-восстановительного барьера "вода-осадок". Работами последних лет установлено, что степень окисления марганца в конкрециях, расположенных на поверхности дна, колеблется от 1,90 до 2,00, при этом менее 1% всего Mn²⁺ [173], а степень окисления марганца в захороненных конкрециях и микроконкрециях находится в пределах 1,900-1,985 [35].

Наиболее интересные данные о степени окисления металлов в конкрециях получены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Этим методом проведена оценка различных зарядовых состояний для Mn в различных катионных формах бузеритовых конкреций (обр. 2) на основе совместного излучения линий 2p и 3s электронов по схеме, приведенной в работе [17]. Особенности поведения Pb оценивались по структуре линий 4f электронов, а Co- и Ni - по линии 2p электронов с учетом "Shake-up" структуры (табл. 36).

На основе экспериментальных данных проведена оценка степени окисления и гидролиза металлов в различных катионных формах бузеритовых конкреций. Результаты исследований показали (табл. 37), что во всех изученных образцах основными формами марганца являются Mn³⁺ и Mn⁴⁺ с преобладанием последней. Переходные 3d элементы (Ni, Co) находятся в высших степенях окисления (максимально у Co), тогда как для свинца на ряду с его высшей степенью окисления (Pb⁴⁺) регистрируется заметное количество (24%) двухвалентной формы. При этом интересно, что катионная (Pb) форма конкреций характери-

Таблица 37

Степень окисления и гидролиза металлов в катионных формах бузеритовых конкреций (обр. 2)

Катионная форма	Mn ³⁺ / Mn ⁴⁺	Pb ²⁺ / Co ³⁺	Co ²⁺ / Co ³⁺	Ni ²⁺ / Ni ³⁺	ОН / ΣО
Исходные конкреции	0,16	-	-	-	0,27
Pb	0,09	0,31	-	-	0,25
Co	0,29	-	0	-	0,46
Ni	0,25	-	-	0,08	0,43

зуется аномально высокой концентрацией гидроксильных групп, выпадающей из ранее установленной закономерности [17], по которой количество гидроксила функционально связано с количеством Mn^{3+} . Иными словами можно полагать, что избыточный гидроксил связан с Pb^{2+} , что находит свое отражение и в высокоэнергетическом смещении соответствующей линии на спектре свинца.

Изучение структурных особенностей марганцевых минералов океанических ЖМК было продолжено с помощью метода ИК-спектроскопии.

В исследовательской практике марганцевых минералов этот метод до сих пор не находит широкого применения, информация по этому вопросу ограничивается небольшим числом работ.

Интересной в этом отношении является работа Р. Поттера и Г. Росмана [182]. Авторы показали, что синтетические и природные образцы бёрнессита, тодорокита, бузерита имеют различную степень структурного совершенства, что отражается на характере их ИК-спектров. Отмечено, что благодаря высокой чувствительности в длинноволновой области ИК-спектроскопия дает более точную информацию о степени разупорядочения материалов рассматриваемой группы, по сравнению с рентгеновской дифрактометрией.

Свои представления о структурных особенностях бёрнессита и вернадита Ф. В. Чухров, А. И. Горшков и др. [40] основывают на комплексе физико-химических исследований, существенный вклад в которые вносит метод ИК-спектроскопии. Установлено, что основная полоса поглощения валентных колебаний связи $Mn-O$ у бёрнессита имеет два максимума — 510 и 470 cm^{-1} . Принимая во внимание результаты методов микродифракции электронов и ИК-спектроскопии, авторы пришли к выводу о самостоятельности минеральных видов бёрнессита и вернадита.

Эти же авторы в другой своей работе [48] рассматривают ту же область ИК-спектров вернадитов из различных районов Мирового океана. По форме основной полосы поглощения вернадиты были разделены на две группы: 1) основная полоса поглощения имеет на вершине два максимума — 500 и 435 cm^{-1} ; 2) основная полоса поглощения не раздвоена на вершине, а имеет один широкий максимум в интервале 600–400 cm^{-1} . Известно, что отсутствие максимумов на вершине и уширение полосы свидетельствует о разупорядоченности структуры. Однако тот же эффект создается и примесью ферроксигита в составе конкреций, полоса поглощения которого лежит в той же области, что у вернадитов.

Т. Н. Григорьева с соавторами [27] исследовала образец вернадита, отобранный с оптическим контролем. По данным рентгенографического анализа, исследуемый образец представляет собой плохо окристаллизованный минерал, дающий типичную дифракционную картину

вернадита. Изучены изменения его структуры при охлаждении до $-196^{\circ}C$ и нагревании до $1200^{\circ}C$. На ИК-спектре вернадита, полученном при низкой температуре, удалось четко зафиксировать сильную широкую полосу поглощения с максимумами при 520 и 475 cm^{-1} , обусловленную $Mn-O$ связями в октаэдрах MnO_6 , что не совпадает с максимумами вернадита, изученного в работах [40, 48]. Сдвиг максимумов в более коротковолновую область объясняется либо искажениями в октаэдрах, что приводит к различным длинам связей $Mn-O$, либо наличием изоморфных замещений $Mn \rightarrow Fe$ в структуре вернадита. Кроме того, спектр содержит довольно широкие полосы поглощения (1100–1000 cm^{-1}), которые объясняются наличием примесных минералов. При нагревании образца до 230 и $300^{\circ}C$ полосы поглощения, соответствующие $Mn-O$ связям, не претерпевали существенных изменений. Отжиг образца при $600^{\circ}C$ приводит к началу кристаллизации новой фазы — яacobсита. На ИК-спектре наблюдается расщепление основной полосы валентных колебаний $Mn-O$ связи на две с максимумами при 470 и 580 cm^{-1} , сохраняется широкая полоса при 1040–1100 cm^{-1} , исчезают полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям воды. Весь ИК-спектр представляет собой типичную картину шпинели.

С целью выявления механизмов накопления и форм вхождения цветных металлов в конкреции нами проведено систематическое изучение катионных форм конкреций и их синтетического аналога методом ИК-спектроскопии.

На рис. 42 представлены ИК-спектры исходных образцов ЖМК и тодорокита. Все образцы имеют широкую полосу поглощения в области 600–400 cm^{-1} со слабо выраженными максимумами и со значительным уширением в более высокочастотную область. Колебания в области 1100–950 cm^{-1} свидетельствуют о присутствии в образцах примесей гидроксидов железа в форме $\delta^{\prime}FeO(OH)$ и кремнезёма, присутствие которого фиксируется на всех спектрах (кварцевый дублет в области 890–750 cm^{-1}). Основные полосы поглощения как гидроксидов железа, так и силикатной части лежат в области 700–400 cm^{-1} , что приводит к наложению их на полосы поглощения $Mn-O$ связей, вызывая их уширение.

Можно отметить полную аналогию ИК-спектров исследуемых образцов со спектрами образцов конкреций, приведенными в литературе [27, 40, 48], как в частотном положении, так и в конфигурации полос поглощения. Наблюдаются лишь небольшие различия в интенсивности полос, не оказывающие заметного влияния на форму спектра в целом и, как уже говорилось выше, обусловленные наложением поглощения примесей. Данные ИК-спектроскопии подтверждены результатами рентгенографического анализа и хорошо с ними совпадают.

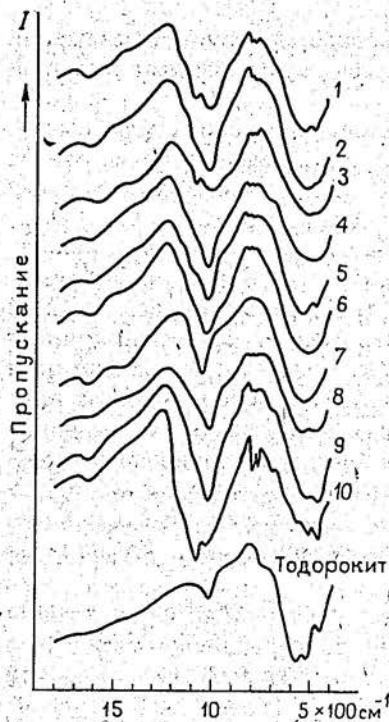


Рис. 42. ИК-спектры исследуемых образцов конкреций и тодорокита (см. табл. 7)

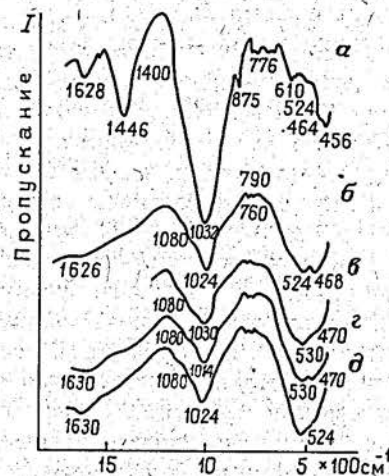


Рис. 43. ИК-спектры бузеритовых конкреций (обр. 8) и их модификаций:
а — Al — Si примесь; б — исходная Fe — Mn составляющая; в — д — катионные формы (в — Cu, г — Ni, д — Co)

Для более детальных исследований были использованы два различных в минералогическом отношении образца конкреций (обр. 8 — бузеритовый тип, обр. 7 — вернадитовый тип), а также синтетический вернадит $\delta\text{-MnO}_2$.

Спектр алюмосиликатной составляющей бузеритовых конкреций (обр. 8), отобранной с оптическим контролем, характеризуется [47]: полосой интенсивного поглощения в области $1100\text{--}940\text{ см}^{-1}$, полосой сильного поглощения с максимумом 456 см^{-1} и небольшими плечами 524 и 464 см^{-1} , характеризующие соответственно валентные и деформационные колебания SiO_4 -тетраэдров кремнекислородного каркаса, полосой-дублетом в области $800\text{--}760\text{ см}^{-1}$, обусловленной Si—O колебаниями колец из SiO_4 тетраэдров (рис. 43).

ИК-спектр железомарганцевой составляющей бузеритовых конкреций характеризуется интенсивной полосой поглощения с двумя максимумами — 524 и 470 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям связи MnO в октаэдрах MnO_6 (см. рис. 43). Максимумы четко разделены, интенсивности их сравнимы. Раздвоение основной полосы поглощения на вершине на два максимума по Ф. В. Чухрову с соавто-

рами [40], Р. Поттеру и Г. Росману [182] свидетельствует об искажении октаэдров MnO_6 , которые характеризуются двумя разными значениями длины связи MnO.

Сопоставив ИК-спектры железомарганцевой и силикатной составляющей конкреций в области $600\text{--}400\text{ см}^{-1}$, можно считать, что на валентные колебания октаэдров MnO_6 накладываются колебания Si—O—Si, но существенного влияния они не оказывают.

Спектры катионных форм марганцевых минералов конкреций имеют те же максимумы (530 и 470 см^{-1}), но в Cu- и Ni-формах уменьшается интенсивность низкочастотного пика (см. рис. 43). Иной вид имеет спектр Co-формы. Основная полоса поглощения имеет практически одно хорошо выраженное колебание с максимумом 524 см^{-1} , тогда как низкочастотное колебание проявляется в виде небольшого плеча. Наблюдаемый характер изменения формы основной полосы поглощения ИК-спектра бузеритовых конкреций после сорбции кобальта свидетельствует, по-видимому, об упорядочении структуры асболана. А. Мансо с соавторами [154] также отмечает более высокую структурную упорядоченность вокруг атомов кобальта по сравнению с никелем и марганцем.

Рассмотрим общие тенденции в изменении ИК-спектров вернадита [18]. Форма основной полосы поглощения в спектре природного вернадита (обр. 7) отличается от таковой в спектре бузерита. Основная полоса поглощения вернадита несколько уширена, не раздвоена на вершине, а имеет один широкий максимум в интервале $580\text{--}430\text{ см}^{-1}$. Уширение полосы и отсутствие максимумов на вершине обычно свидетельствует о слабой структурной упорядоченности, что подтверждает представления о вернадите как о минерале с весьма несовершенной структурой. С другой стороны, уширение основной полосы поглощения можно объяснить присутствием в образце ферроксигита ($\delta\text{-FeOON}$), основная полоса поглощения которого ($450\text{--}470\text{ см}^{-1}$) лежит в той же области, что и у вернадита. Спектр вернадита в Na-форме аналогичен спектру исходного минерала. Модифицирование вернадита катионами Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} приводит к одновременному сужению основной полосы поглощения и сдвигу ее в коротковолновую часть спектра. Особенно четко эти тенденции проявляются в Co-форме вернадита (рис. 44).

Переходя к анализу ИК-спектров образцов синтетического вернадита отметим сначала их отличительные особенности. В частности на ИК-спектрах исходного образца (С-1) и многих катионных форм (см. табл. 22), в отличие от природного вернадита, основная полоса поглощения имеет на вершине два максимума (как у бузерита). При этом интенсивность высокочастотного пика незначительно превышает интенсивность низкочастотного. Природа сорбированного катиона и кислотно-основные свойства растворов влияют на положение высоко-

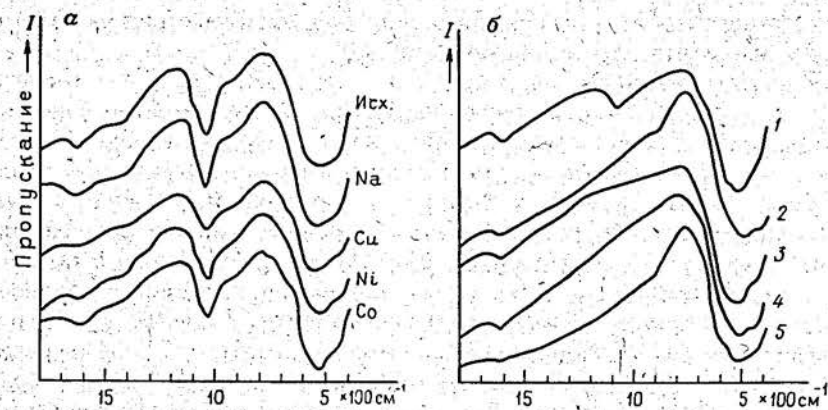


Рис. 44. ИК-спектры вернадитовых конкреций (обр. 7) и их модификаций.
 а — катионные формы исходных конкреций; б — катионные формы модифицированных конкреций. 1 — конкреции, обработанные 5 н. H_2SO_4 ; 2 — конкреции, последовательно обработанные 5 н. H_2SO_4 и 2,5 н. $LiOH$; 3 — Cu ; 4 — Ni ; 5 — Co — все формы получены на конкрециях после их кислотно-щелочного модифицирования

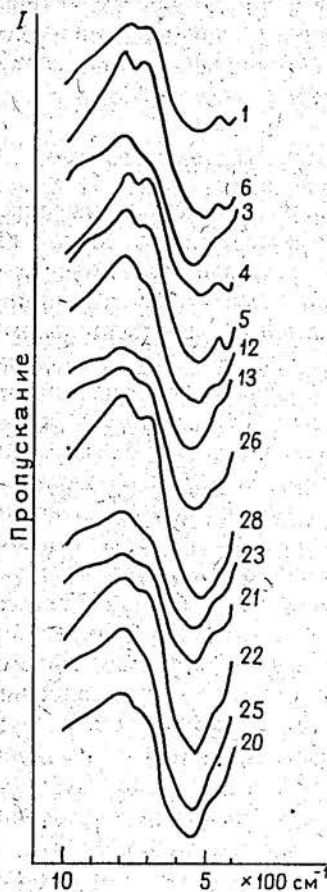


Рис. 45. ИК-спектры катионных модификаций δ - MnO_2 (см. табл. 22)

частотного максимума, практически не оказывая действия на положение низкочастотного максимума (рис. 45).

Наблюдаемые различия между ИК-спектрами природного и синтетического вернадита в первую очередь определяется гетерогенностью конкреций. Кроме того, сопоставляя ИК-спектры этих минералов и их катионных модификаций, можно сделать вывод, что нами получен ряд образцов, которые по форме спектра и характеру поглощения близки спектрам природных марганцевых минералов. Различие в положении максимумов этих образцов обусловлено природой вводимого катиона.

Основываясь на одинаковом характере изменения основной полосы поглощения марганцевых минералов ($600-400\text{ см}^{-1}$) под воздействием растворов электролитов и близости их конфигураций для идентичных условий обработки, можно предположить, что образцы, полученные на основе бузерита и вернадита, образуют непрерывные структурные вариации, основанные на едином слоистом мотиве, но различающиеся размером кристаллитов, степенью окисления марганца, структурным упорядочением, как в чередовании слоев, образуемых марганцем, так и в слоях марганца.

2.4.2. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МИНЕРАЛОВ

Существенное дополнение к общей картине структурных преобразований слоистых марганцевых минералов океанических конкреций дает термический анализ. Как известно, термическое поведение оксидов и гидроксидов марганца осложняется окислительно-восстановительными реакциями, суть которых сводится к последовательному восстановлению марганца, сопровождаемому выделением кислорода. При этом температуры преобразования отдельных оксидов изменяются в широких температурных интервалах. В этой связи даже в случае синтетических оксидов марганца, характеризующихся простым химическим и минеральным составом, продукты их нагревания чаще всего представлены смесью оксидов, суммарно фиксируемых химическим анализом как нестехиометрические соединения, которые можно рассматривать как твердые растворы. Очевидно, что с усложнением состава образца эти тенденции еще более усиливаются. Природа термических превращений исследуемых разновидностей конкреций в целом связана с их главными компонентами — оксигидроксидами марганца и железа. Однако интерпретация продуктов прокаливания конкреций, в первую очередь в высокотемпературной области, затруднена. Это прежде всего связано со сложным химическим составом конкреций. Кроме того, слабая раскристаллизованность оксигидроксилов марганца и железа приводит к затягиванию и перекрыванию наблюдаемых преобразований. Диагностику минеральных фаз в прокаленных образцах конкреций осложняется еще и близостью

дифрактометрических картин оксидных соединений марганца как между собой, так и с оксидными соединениями железа. В этой связи отсутствие данных о химическом составе вновь образуемых фаз позволяет по данным рентгенофазового анализа лишь весьма условно говорить о преобладании тех или иных минералов в продуктах прокаливания конкреций и их производных выше 500°C, считая, что все изученные материалы характеризуются многофазностью, с преобладанием соединений, относящихся к сложным оксидам.

Рассмотрим структурные преобразования минералов ЖМК, синтетической $\delta\text{-MnO}_2$ и их катионных производных при постепенном нагревании образцов до 1000°C, причем начнем с $\delta\text{-MnO}_2$ как наиболее простой системы, а затем перейдем к полиминеральным образованиям конкрециям и коркам. Основными процессами, протекающими при нагревании всех катионных производных $\delta\text{-MnO}_2$, являются обезвоживание и перекристаллизация, сопровождающаяся выделением кислорода за счет диссоциации оксидов марганца (рис. 46). Обезвоживание $\delta\text{-MnO}_2$ независимо от природы поглощенного катиона протекает в низкотемпературной области (до 320°C) с большим поглощением тепла. Количество цеолитной воды в образцах зависит от размера сорбированного катиона и его содержания в фазе $\delta\text{-MnO}_2$. Образцы, в состав которых входит катион с наибольшим ионным радиусом, содержат наименьшее количество воды. Эта зависимость наиболее отчетливо наблюдается для щелочных металлов и имеет линейный характер (рис. 47). При близких ионных радиусах элементов (в случае цветных металлов) воды меньше в тех образцах, где содержится наибольшее

Таблица 38

Потери в массе при нагревании катионных форм $\delta\text{-MnO}_2$

Катионные формы $\delta\text{-MnO}_2$	Потери в массе, %		
	20 – 1000°C	20 – 100°C	100 – 320°C
H	36,4	3,0	29,2
Li	32,0	3,2	24,4
Na	32,0	2,8	21,2
K	27,2	2,4	18,4
Rb	25,7	2,0	17,6
Cs	23,0	2,0	15,5
Ni	32,0	2,1	22,0
Co	36,0	2,4	23,5
Cu	30,2	2,8	21,2
Zn	32,6	2,4	23,6
Pb	19,4	1,9	10,1

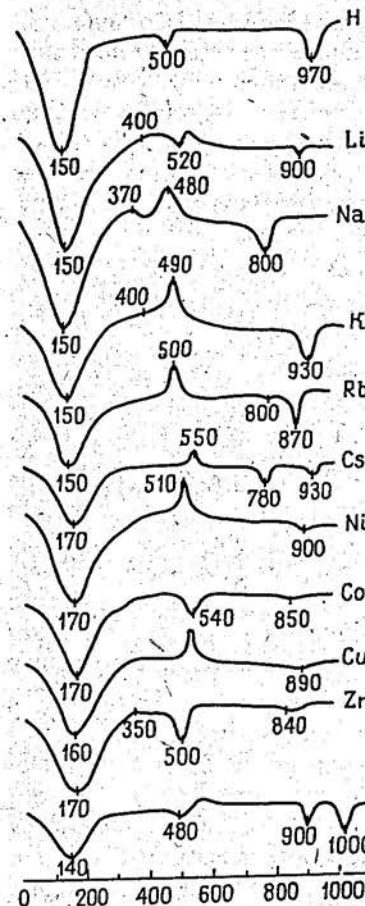


Рис. 46. Дифрактограммы катионных модификаций $\delta\text{-MnO}_2$

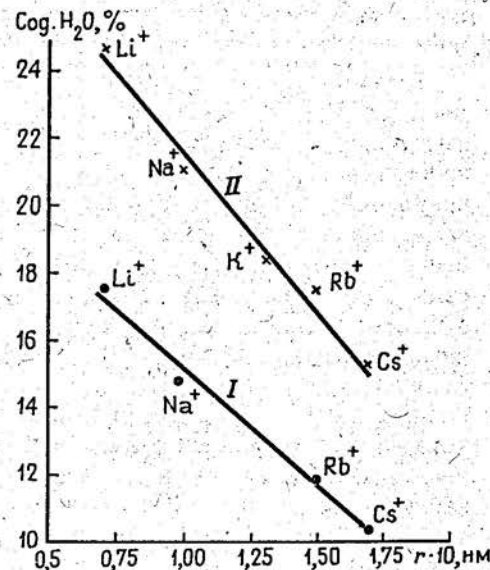


Рис. 47. Зависимость содержания в образцах цеолитной воды от размера сорбированного катиона: I – конкреции (обр. 1); II – $\delta\text{-MnO}_2$

количество поглощенного металла. Наблюдаемая тенденция, по-видимому, связана с увеличением структурного пространства, занятого сорбированными катионами (табл. 38).

Нагревание щелочных производных $\delta\text{-MnO}_2$ в интервале 400–600°C приводит к образованию манганатов. При этом для Li- и Na-форм наблюдается частичное восстановление MnO_2 , сопровождаемое выделением кислорода. С увеличением ионного радиуса щелочных металлов экзотермический эффект кристаллизации манганатов сдвигается в более высокотемпературную область, потери в массе при этом не наблюдаются (см. рис. 46). Исследование продуктов нагревания Li-, Na-, K-форм $\delta\text{-MnO}_2$ (600°C, 2 ч) методом рентгеновской дифрактометрии показало образование следующих соединений: Li_2MnO_3 , $\text{Na}_2\text{MnO}_5\text{O}_{16}$ и

KMn_8O_{16} (природный аналог минерал туннельного типа – криптомелан). Нагревание Н-форм и катионных производных цветных металлов δ - MnO_2 в интервале 450–560°C сопровождается восстановлением марганца с выделением кислорода, отражающееся на термограммах появлением хорошо выраженных эндотермических (в случае Ni- и Cu-форм экзотермических) эффектов на кривых ДТА. Исходя из результатов рентгенографического анализа продуктов прокаливании катионных форм цветных металлов можно предположить, что основными продуктами перекристаллизации δ - MnO_2 являются низшие оксиды марганца и соединения типа двойных оксидов, отвечающих общей формуле: $Mn_2O_3 \cdot Me_xO_y$, где Me – Zn, Co, Ni, Cu, Pb и другие, а в случае Н-формы – Mn_2O_3 .

Высокотемпературные эндотермические эффекты (после 700°C) на кривых ДТА для всех катионных производных, по-видимому, связаны с дальнейшим восстановлением оксидных соединений марганца, не исключая процессов формирования двойных оксидов.

Таким образом, прокаливание δ - MnO_2 сопровождается образованием сложных оксидных соединений марганца, а в случае ее катионных производных формированием твердых растворов, состоящих из оксидов марганца и сорбированного металла.

Перейдем к рассмотрению термохимических преобразований марганцевых минералов ЖМК и сравним насколько близки или отличны будут полученные результаты от данных по прокаливанию δ - MnO_2 и ее производных.

Анализ литературного материала по данному вопросу показал, что опубликованные данные часто противоречивы и не могут быть однозначно интерпретированы. Объясняется это тем, что уже при прокаливании образцов ЖМК в низкотемпературной области (до 400–500°C) многие исследователи столкнулись с "тодорокит-бузеритовой" проблемой. П. Хальбах с соавторами [143], М. Хафферт и др. [147], М. Нидьяпур и др. [175], изучая поведение марганцевых минералов ЖМК при нагревании, считали, что исходным минералом исследуемых образцов является тодорокит. Однако весь ход термических преобразований свидетельствует о том, что исследователи имели дело с двумя разными минералами – тодорокитом и бузеритом. Тодорокит в силу особенностей структуры проявляет термическую устойчивость к прокаливанию и переход его в новую минеральную фазу, например, для тодорокита месторождения Чарко-Редонто (Куба), наблюдается при 600°C. В то же время бузерит легко теряет часть межслоевой воды и уже при 105°C превращается в бернессит или разрушается [89, 121, 133, 152]. По мнению О. В. Чудаева [88], возможно два пути преобразования бузерита в интервале температур 100–420°C. Хорошо окристаллизованный бузерит сначала трансформируется в бернессит, а затем в вернадит, а неупорядоченный бузерит, минуя фазу бернессита, превращается в

вернадит. Что касается асболана, то удаление молекулярной межслоевой воды происходит в интервале 150–300°C, при этом решетка сжимается по оси с до 0,94 нм [89].

В высокотемпературной области (более 600°C) тодорокит превращается в Mn_2O_3 и замещающий гаусманит [121], а вернадит переходит в гематит и $(Mn, Fe)_2O_3$ [121] либо в якобит, гаусманит и биксбит [27, 91, 184]. Превращение вернадита в гаусманит или якобит зависит от содержания изоморфно входящего в его структуру железа: обедненные железом вернадиты имеют конечной фазой гаусманит, а содержащие железо – якобит.

Термографические исследования показали идентичность дериватограмм исходных образцов конкреций и их катионных форм. При нагревании всех образцов протекают процессы дегидратации (сильный эндозффект на кривых ДТА в низкотемпературной области 30–320°C) и перекристаллизации вещества, сопровождаемые выделением кислорода (слабовыраженные эндозффекты более 500°C) – рис. 48.

В состав всех образцов входит значительное количество воды цеолитного типа, поэтому представлялось интересным изучить ее свойства. Проведенное исследование по регидратации прокаленных

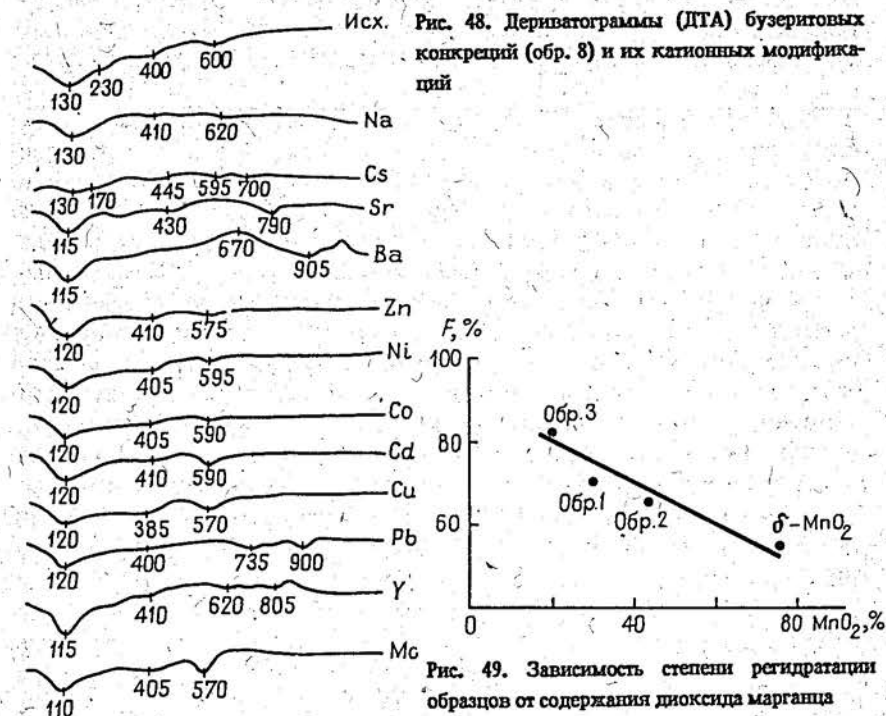


Рис. 48. Дериватограммы (ДТА) бузеритовых конкреций (обр. 8) и их катионных модификаций

Рис. 49. Зависимость степени регидратации образцов от содержания диоксида марганца

образцов ($t = 350^\circ\text{C}$; 30 мин) показало, что выдерживание их над насыщенным раствором K_2CO_3 ($t = 22^\circ\text{C}$) до постоянной массы приводит к восстановлению цеолитной воды. Степень регидратации (F , %) образцов увеличивается с уменьшением содержания диоксида марганца (рис. 49), что, вероятно, связано с уменьшением необратимых потерь за счет термической диссоциации оксидов марганца, сопровождающейся выделением кислорода.

На содержание цеолитной воды в образцах влияет размер и количество сорбированного катиона (табл. 39), которое понижается от Н-к (Cs, Pb, Ag) – формам, что согласуется с увеличением структурного пространства, занятого сорбированными ионами. Зависимость содержания цеолитной воды в конкрециях от размера входящего катиона для щелочных металлов носит линейный характер (см. рис. 47). Отсутствие подобной зависимости для цветных металлов объясняется различиями в сорбционных емкостях для рассмотренных катионов. При

Таблица 39

Потери в массе при нагревании катионных форм конкреций

№ обр. и тип конкреций	Катионная форма	Потери в массе, %		
		20 – 1000°C	20 – 100°C	100 – 320°C
1 Бузеритовый	H	25,0	3,2	17,8
	Li	21,0	2,6	17,3
	Na	20,0	2,6	14,6
	Rb	19,3	2,5	11,5
	Cs	16,5	2,5	10,4
	Ni	20,5	2,9	13,7
	Co	19,4	2,7	13,5
	Cu	18,7	2,7	11,3
	Cd	19,0	3,1	13,1
	Pb	18,5	2,1	10,8
2 Бузеритовый	H	28,1	4,1	20,0
	Co	20,8	2,9	13,3
	Ni	21,1	2,2	13,6
	Cu	20,8	1,9	11,23
	Ag	20,0	1,0	8,45
3 Вернадитовый	H	35,0	–	25,0
	Co	22,2	2,5	17,7
	Ni	24,2	2,8	17,4
	Cu	22,0	1,95	15,4

близких ионных радиусах ($r_i \cdot 10$, нм); $\text{Co}^{2+} - 0,78$; $\text{Ni}^{2+} - 0,79$; $\text{Cu}^{2+} - 0,80$ в Си-формах отмечается меньшее содержание воды, так как сорбционная емкость по меди на всех образцах выше, чем по никелю и кобальту.

С целью расширения диагностических возможностей рентгенографии бузеритовые конкреции и их катионные формы были прогреты при 110 и 175°C в течение 2 ч (табл. 40). Описанная в работе [89] методика идентификации 1,0 нм марганцевых минералов океанических конкреций основана на реакции термического превращения бузерита-I в бернессит. Однако авторами не обсуждается вопрос обратимости данного фазового превращения. Проведенные нами эксперименты показали, что в результате реакции термической обработки осуществляется необратимый фазовый переход бузерита-I в бернессит. Восстановление 1,0 нм (обр. 8) не наблюдается при обработке бернессита водой и водным раствором тетраметиламмония бромида (TMABr), который диссоциирует в воде на крупный катион TMA^+ и Br^- (см. табл. 40). Однако в последнем случае существенно изменяется дифракционная картина базального рефлекса с $d = 0,72$ нм: размытый слабо интенсивный максимум становится четко выраженным интенсивным пиком. Следовательно, контактирование термически полученного бернессита с водным раствором органической соли ведет к образованию наиболее окристаллизованного минерала. В отличие от бузерита-I асболан (обр. 2, 5, 8) не претерпевает фазовых переходов до и после прокаливании при 100°C.

Проведенное сравнительное изучение бузеритовых конкреций и их катионных форм показало, что несмотря на сходство дифракционных картин они отличаются по ряду характеристик (см. табл. 40). Нагревание всех образцов сопровождается смещением малоугловых рефлексов в сторону больших углов. Однако, если нагревание исходных образцов при 110°C в течение 2 ч приводит к значительному уменьшению интенсивностей малоугловых рефлексов, то прокаливание их катионных форм в том же режиме не сопровождается изменением интенсивностей основных отражений. Повышение температуры прокаливании до 175°C приводит к аморфизации не только минералов 1,0 нм марганцевой фазы исходных образцов, но и их катионных модификаций. При этом в наименьшей степени этот процесс затрагивает марганцевые минералы, обогащенные никелем и кобальтом.

Таким образом, проведенный сравнительный анализ рентгенограмм исследуемой группы образцов показал, что кобальт и никель оказывают стабилизирующее действие на минералы 1,0 нм марганцевой фазы. Учитывая современные представления о кристаллохимических особенностях бузерита и асболана, выявленные различия в дифракционных картинах между исходными образцами и их Со- и Ni-модификациями до и после прокаливании (110°C) свидетельствуют о том,

Результаты прокаливания бузритовых конкреций и их катионных производных (время 2 ч)

№ обр.	Катионная форма	t прока- ливания, °C	Диагностические пики												Минеральный состав**				
			d, нм	J*	d, нм	J	d, нм	J	d, нм	J	d, нм	J	d, нм	J					
2	Исходный	-	0,966	4	-	0,482	3	-	0,245	2	0,142	1	-	0,245	2	0,142	1	Бз-I, А Б; А Б	
		110	0,948	2	0,719	2	0,475	3	0,376	1	0,245	2	0,142	1	0,245	2	0,142		1
		175	-	-	0,703	2	-	0,376	1	0,246	2	0,142	1	0,245	2	0,142	1		
	Ni	-	0,955	3	-	0,475	3	-	0,245	2	0,142	1	-	0,245	2	0,142	1	А А; Б А	
		110	0,937	3	0,707	1	0,473	3	-	0,245	2	0,147	1	0,245	2	0,147	1		
		175	0,911	1	-	0,469	2	-	0,245	2	0,147	1	-	0,245	2	0,147	1		
	Co	-	0,953	3	-	0,475	3	-	0,245	2	0,149	1	-	0,245	2	0,149	1	А А	
		110	0,935	3	-	0,473	2	-	0,245	2	0,149	1	-	0,245	2	0,149	1		
		175	0,920	1	-	0,469	3	-	0,245	2	0,145	1	-	0,245	2	0,145	1		
5	Исходный	-	0,968	1	0,719	1	0,483	3	-	0,246	2	0,142	1	-	0,246	2	0,142	1	Бз-I, А, Б Б, А А
		110	0,948	2	0,708	3	0,479	3	0,376	2	0,245	2	0,149	1	0,245	2	0,149	1	
		175	0,940	1	-	0,482	2	-	0,246	2	0,149	1	-	0,246	2	0,149	1		
	Ni	-	0,958	3	0,719	1	0,475	3	-	0,245	2	0,149	1	-	0,245	2	0,149	1	А, Б А, Б
		110	0,941	3	0,710	2	0,475	3	-	0,246	2	0,142	1	0,246	2	0,142	1		
		175	0,957	3	0,719	1	0,475	3	-	0,246	2	0,142	1	0,246	2	0,142	1		
8	Исходный	-	0,970	4	0,722	1	0,485	3	-	0,244	2	0,141	1	-	0,244	2	0,141	1	Бз-I, А, Б Б, А
		110	0,920	2	0,713	3	0,474	2	0,357	2	0,245	2	0,142	1	0,245	2	0,142	1	
	Cu	175	-	-	0,717	2	-	0,357	1	0,245	2	0,142	1	-	0,245	2	0,142	1	Б Б, А Б, А
		110	0,920	2	0,722	2	0,476	1	0,360	1	0,244	2	0,141	1	0,244	2	0,141	1	
		110	0,920	2	0,717	4	-	0,358	2	0,244	2	0,141	1	0,244	2	0,141	1		
	Cu	-	0,959	3	0,724	1	0,478	3	-	0,244	2	0,141	1	-	0,244	2	0,141	1	Бз-I Б, А Б
		110	0,923	2	0,710	3	0,475	2	0,359	2	0,244	2	0,141	1	0,244	2	0,141	1	
		175	-	-	0,715	2	-	0,360	1	0,244	2	0,141	1	0,244	2	0,141	1		
8		-	0,959	3	0,720	1	0,477	3	-	0,245	2	0,141	1	-	0,245	2	0,141	1	А, Б А, Б
		110	0,940	3	0,712	2	0,473	3	0,356	1	0,244	2	0,142	1	0,244	2	0,142	1	
		175	0,942	1	0,716	2	0,474	2	0,356	1	0,244	2	0,142	1	0,244	2	0,142	1	
	Co	-	0,955	3	0,720	1	0,480	3	-	0,245	2	0,141	1	-	0,245	2	0,141	1	А, Б А, Б
		110	0,935	2	0,714	2	0,472	3	0,356	1	0,245	2	0,142	1	0,245	2	0,142	1	
		175	0,938	1	0,720	2	0,476	2	0,358	1	0,245	2	0,142	1	0,245	2	0,142	1	

*Относительная интенсивность рефлексов: 4 — очень сильная, 3 — сильная, 2 — слабая, 1 — очень слабая; прочерк — отсутствие пиков.

**Условные обозначения марганцевых минералов: Бз-I, Б, А см. табл. 35, В — вернадит, ТМА Вг — водный раствор тетраметиламмония бромида.

Результаты термического анализа бузеритовых конкреций и их катионных форм (обр. 8)

Катионная форма	Исходный минеральный состав при 22°C	30 — 200°C		200 — 270°C		340 — 450°C		530 — 660°C		Конечный минеральный состав при 1000°C	Содержание металлов (в %) при 1000°C
		Общие потери в массе, %	Потери в массе, %	Основная мин. фаза при 130°C	Потери в массе, %	Основная мин. фаза при 230°C	Потери в массе, %	Основная мин. фаза при 400°C	Потери в массе, %		
Исходные конкреции	Бз-1 + А	26,4	12,1	Б + А	4,0	В*	2,00	В	2,50	М*	Мп 40,5 Fe 6,08
Zn	Бз-1 + А	25,0	16,8	Б + А	—	В	2,50	В	2,50	Бб + Я*	6,5
Ni	Бз-1 + А	25,5	14,0	Б + А	—	В	3,00	В	2,00	М	5,78
Co	Бз-1 + А	24,0	15,0	Б + А	—	В	1,80	В	2,50	А.Ф*	6,08
Cu	Бз-1 + А	23,6	13,5	Б + А	—	В	2,95	В	3,20	М	9,27
Cd	Бз-1 + А	24,5	16,5	Б + А	—	В	2,30	В	2,50	Бб + М + Я	11,9
Pb	Бз-1 + А	19,0	12,0	Б + А	—	В	0,40	В	—	Кр*	26,7

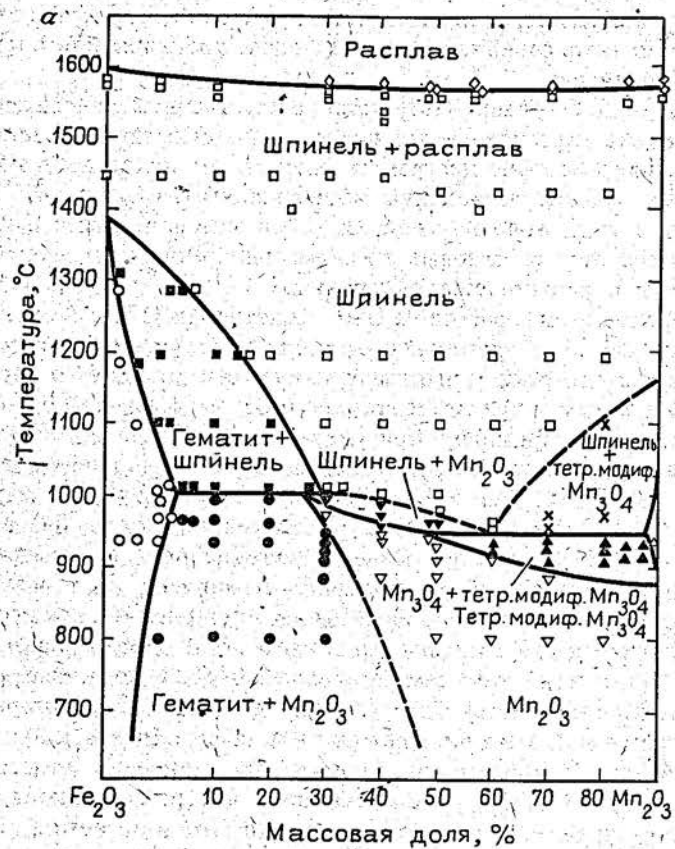
* — рентгенограммы продуктов прокаливания идентичны магнетиту, якобситу и другим минералам, поэтому в таблице условно использованы названия следующих минералов: В — вернадит, Бб — биксбит, Бр — браунит, Г — гаусманит, Гр — гетеролит, К — кентролит, Кр — коронд, М — магнетит, Фр — франклинит, Я — якобит, А, Ф. — аморфная фаза; Бз-1, А, Б — см. табл. 35.

что в отличие от исходных конкреций, в Со- и Ni-формах основным марганцевым минералом становится асболан.

На примере обр. 8, который представляет собой широко распространенный в Мировом океане бузеритовый тип конкреций, была определена термическая устойчивость минералов. Дериватограмма исходных конкреций характеризуется несколькими эндотермическими эффектами с максимумами при температурах 130, 230, 400 и 600°C (см. рис. 48). Для идентификации эндоэффектов был произведен отжиг конкреций на воздухе в течение 4 ч при максимальных температурах эффектов, взятых из кривых ДТА. Первый эндоэффект при 130°C, как было отмечено ранее, является результатом термической дегидратации бузерита в бернессит, при которой наблюдаются наибольшие потери в массе, соответствующие потерям воды цеолитного типа (табл. 41). Таким образом, была установлена слабая термическая устойчивость бузерита. Другой марганцевый минерал — асболан, проявляет большую термическую устойчивость по сравнению с бузеритом. В этой связи было проведено дополнительное прокаливание исходных конкреций при 175°C. При данной температуре происходит разрушение асболановых слоев независимо от степени окристаллизованности минерала, что на дифрактограммах фиксируется отсутствием отражений, типичных для данного минерала, хотя кривая ДТА по-прежнему имеет плавный характер. В целом прокаливание конкреций при 175°C и выше (до температуры ~ 500°C) сопровождается аморфизацией марганцевых минералов.

Образовавшийся при температуре ~ 100°C бернессит малоустойчив и при 230°C переходит в вернадит, который термически наиболее устойчив по сравнению с бузеритом, асболаном и бернесситом. Дальнейшее его нагревание до температуры 500°C не приводит к структурным преобразованиям. Эндотермический эффект в интервале температур 340–450°C с максимумом при 400°C сопровождается удалением воды из структуры вернадита.

Прокаливание вернадита при температурах выше 500°C сопровождается восстановлением марганца до Mn^{3+} и Mn^{2+} ($7MnO_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + Mn_3O_4 + 2O_2$) и перекристаллизацией вернадита с образованием фаз со структурами типа шпинели. Диагностика продуктов прокаливания достаточно трудна, что объясняется образованием сложных оксидов, относящихся к системам $Mn_2O_3 - Fe_2O_3$ и $Mn_3O_4 - Fe_3O_4$. Минеральные фазы этих систем образуют ряд непрерывных твердых растворов, вследствие чего характеристические отражения на дифрактограммах имеют очень близкие значения. Названия этих фаз, основанные на различном содержании компонентов системы (Mn либо Fe), носят чисто условный характер. В связи с этим очень часто методом рентгеновской дифрактометрии определяют ту или иную фазу, например, в системе $Mn_2O_3 - Fe_2O_3$ как биксбит или лартриджит. Однако для



7885

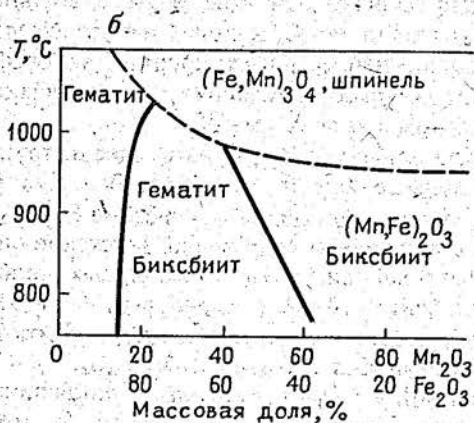


Рис. 50. Фазовые равновесия в системе $Fe_2O_3 - Mn_2O_3$:
 а - по А. Муану и С. Сомия [167];
 б - по К. Оно и др. [177]

идентификации минералов данных этого метода недостаточно, так как необходимо знать содержание Mn и Fe после прокаливании в каждом конкретном случае.

А. Муан и С. Сомия [167] установили фазовые превращения в системе оксид марганца-оксид железа на воздухе при возрастающих температурах. Фазовая диаграмма (рис. 50, а) показывает переход чистой Mn_2O_3 в тетрагональную модификацию Mn_3O_4 при $877^\circ C$, а с примесью оксида железа - при $932^\circ C$. На этой диаграмме показаны пределы составов и фазовые преобразования оксидов марганца и железа с различной степенью окисления.

На приводимой в работе К. Оно с соавторами [177] фазовой диаграмме (см. рис. 50, б) системы $Fe_2O_3 - Mn_2O_3$, полученной в результате нагревания химически приготовленных смесей, отмечается образование только гематита при температуре $800^\circ C$ и значительном преобладании железа над марганцем. При увеличении содержания марганца в смесях методом рентгеноструктурного анализа установлено две фазы: гематит и биксбиит $(Mn, Fe)_2O_3$. При высоких содержаниях марганца (более 50%) при температуре $950^\circ C$ образуется шпинель $(Fe, Mn)_3O_4$, представленная якобитом. Однако применение этих диаграмм к природным марганцевым ассоциациям ограничено из-за различных физико-химических условий образования и гетерогенности их состава.

Аналогичная ситуация наблюдалась в исследуемом образце конкреций. Так, в температурном интервале $530-660^\circ C$ по данным рентгеновской дифрактометрии образуется магнетит $(FeFe_2O_4)_4$, который при дальнейшем прокаливании переходит в якобит $(MnFe_2O_4)$. Как видно из приведенных химических формул, эти минералы относятся к системе $Mn_3O_4 - Fe_3O_4$, составляющими которой являются также гаусманит и вреденбургит (прорастание якобита и магнетита). Б. Мейсон [156], изучая эту систему, установил широкую вариацию составов марганцевых и железистых фаз. Однако эти колебания в составе системы условны, поскольку вхождение Mn_3O_4 в Fe_3O_4 , зависящие от температуры, представляют собой непрерывный процесс, который происходит без каких-либо структурных изменений, позволяющих провести границу между магнетитом и якобитом [58].

Б. Мейсон [156], показал, что количество Mn_3O_4 , входящее в структуру Fe_3O_4 , увеличивается с повышением температуры. Ван Хук и М. Кейт [195] также изучили фазовые превращения в системе $Fe_3O_4 - Mn_3O_4$ с помощью искусственно полученных соединений и установили следующие пределы составов фаз в данной системе (в молярных долях Mn_3O_4 , %): магнетит - 0-10, якобит - 10-54, вреденбургит - 54-91, гаусманит - 91-100. И. Юн [197] предположил, что состав якобита в системе $Fe_3O_4 - Mn_3O_4$ должен находиться между 0 и 60% Mn_3O_4 .

Основываясь на содержаниях Mn и Fe в прокаленных конкрециях (40,5% Mn и 6,08% Fe) правильнее считать, что конечным продуктом

прокаливания бузеритовых конкреций является фаза с резким преобладанием марганцевых минералов, например, гаусманит ($MnMn_2O_4$). Косвенным подтверждением изложенного служат исследования Е. Я. Роде [57], который установил, что при прокаливании всех без исключения марганцевых минералов при температурах $900^\circ C$ и выше является гаусманит. Но, по-видимому, марганцевые минералы со структурой шпинели, образующиеся при перекристаллизации рудных минералов конкреций ($500-1000^\circ C$), являющиеся еще плохо окристаллизованными, в то время как магнетит и якобит имеют более высокую степень кристалличности, что четко фиксируется на дифрактограммах прокаленных конкреций при 600 и $1000^\circ C$. Полученные результаты согласуются с данными работ [148, 177, 195], в которых установлено, что железо, входящее в состав природных и синтетических оксидов марганца, приводит к трансформации их в шпинелевидные минералы при более низких температурах, в результате которой образуются сложные железомарганцевые соединения.

Кривые ДТА катионных форм бузеритовых конкреций при общей схожести с кривыми ДТА исходного образца имеют некоторые отличительные черты (см. рис. 48). В частности, удаление межслоевой воды ($30-350^\circ C$) из катионных форм осуществляется в одну ступень. В интервале температур $530-660^\circ C$ эндотермический эффект связан, как и в исходном образце, с перекристаллизацией основных минеральных фаз, сопровождающейся выделением кислорода. При этом, особый характер носит кривая ДТА Pb-формы конкреций, на которой отсутствует эндотермический эффект около $600^\circ C$, но есть два эндозффекта при температурах 735 и $900^\circ C$, сопровождающиеся незначительными потерями в массе. Вероятно, высокое содержание свинца ($\sim 25-30\%$) оказывает влияние на диссоциацию оксидов марганца, что выражается в смещении эндозффектов в более высокотемпературную область. Кроме этого процесса происходит и восстановление Pb^{4+} до Pb^{2+} . Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что свинец (75% от всего сорбированного Pb) в соответствующей катионной форме находится в четырехвалентном состоянии, а в продукте прокаливания, кентролите, как известно, его валентность равна двум.

Как в случае исходных конкреций особого внимания заслуживает вопрос диагностики образующихся высокотемпературных фаз. Идентификация продуктов прокаливания катионных форм конкреций осложняется еще тем, что необходимо учитывать не только содержания основных компонентов минеральных фаз (Mn и Fe), но также и цветные металлы. При высоких температурах прокаливания оксиды цветных металлов, содержания которых становятся весьма существенными (от $8,5\%$ NiO в Ni-форме до 35% PbO в Pb-форме конкреций) образуют твердые растворы с основными компонентами фаз — оксидами

марганца и железа. В данном случае система $Mn_3O_4 - Fe_3O_4$ преобразуется в более сложную систему $Mn_3O_4 - Fe_3O_4 - Me_xO_y$ (где Me — цветные металлы). Для цинка такая система установлена [157], поэтому продукты прокаливания Zn-формы диагностируются как франклинит $ZnFe_2O_4$ и гетеролит $ZnMn_2O_4$. Подобная ситуация наблюдается и у Pb-формы, продуктом прокаливания которой является кентролит $PbO \cdot Mn_2O_3 \cdot SiO_2$. Отсутствие данных по рассматриваемому классу оксидов в случае с Cu, Ni, Co и Cd объясняет тот факт, что методом рентгеновской дифрактометрии продукты прокаливания катионных форм конкреций диагностированы как браунит ($Mn^{2+}Mn^{4+}O_3$) и магнетит. На самом же деле образуемые соединения имеют структуру подобную брауниту или гаусманиту. Кроме этого, следует отметить еще одну особенность. Дифрактограммы продуктов прокаливания всех катионных форм конкреций характеризуются близкими значениями интенсивностей диагностических линий марганцевых и железистых фаз, в то время как на дифрактограмме исходных конкреций фиксировались только марганцевые фазы.

Аналогичные испытания вернадитовых конкреций и их катионных производных показали достаточно высокую термическую устойчивость главного минерала исследуемых образцов — вернадита вне зависимости от способов его модифицирования. Процессы дегидратации образцов, характеризующихся широкими вариациями марганцевых модулей (Mn / Fe) и содержаниями цветных металлов, не сопровождаются кристаллохимическими изменениями вернадита. Для всех катионных модификаций, прокаленных при $300^\circ C$, обезвоженный вернадит является основным и единственным марганцевым минералом. Идентификация минерального состава образцов, прогретых при $600^\circ C$ в течение 2 ч, показала, что характер перекристаллизации вещества с формированием новых соединений зависит от относительного содержания главных компонентов, включая содержания сорбированных металлов, и в целом совпадает с основными тенденциями, наблюдаемыми в тех же температурных интервалах для конкреций бузеритового типа. Для образцов с низкими отношениями Mn / Fe независимо от природы сорбированного катиона перекристаллизация вещества сопровождается образованием смешанных (Mn_2O_3 ; Mn_3O_4 ; Fe_3O_4) и двойных [(Mn, Fe) $_2O_3$; $MnFe_2O_4$ и др.] оксидов со структурным типом шпинели. Изменение отношения Mn / Fe в пользу марганца приводит к тому, что перекристаллизация вещества исходных образцов в основном связана с их марганцевой составляющей. При этом характер кристаллохимических преобразований зависит от природы сорбированного катиона: Mn_2O_3 , Mn_3O_4 (H-форма); Li_2MnO_3 (Li-форма); $Mn_2O_3(Mn_3O_4 \cdot Me_xO_y)$ (катионные формы конкреций, в которых Me — Cu, Zn, Pb, Ni, Co и др. (табл. 42)).

Таким образом, в результате проведенных термических исследо-

Изменение минерального состава вернадитовых конкреций (обр. 7)
и продуктов их модифицирования при нагревании

Катионная форма	Mn / Fe	Растворы, использованные для модифицирования*	Минеральный состав		
			исходных образцов	прокаленных образцов**	
				300°C	600°C
Исходный образец			В	В	Г, М, Я
Li	1,9	2,5 н. LiOH	В	В	Г, М, Я
Ni			В, А, Бз	В	Г, М, Я
Co		1 н. Me(NO ₃) ₂	В, А, Бз	В	Г, М, Я
Cu			В	В	Г, М, Я
H	9,3	5 н. H ₂ SO ₄	В, Б	В	Бб
Li		5 н. H ₂ SO ₄ 2,5 н. LiOH	} В, Б	} В	} Li ₂ MnO ₃
Co		5 н. H ₂ SO ₄ 2,5 н. LiOH			
Cu		1 н. Me(NO ₃) ₂	В, Б	В	Бб
			В, Б	В	Бб

*Растворы приведены в последовательности их использования.

**Условные обозначения минералов см. в табл. 40, 41

ваний минералов океанических ЖМК и их катионных производных установлен следующий ряд температурных фазовых трансформаций:

Бузерит-I - асболан + р.о. Fe 100-130 °С
бёрнессит - асболан + р.о. Fe 175-230 °С
вернадит + р.о. Fe 500-600 °С
минералы со структурой типа Me_xO_y (Mn, Fe)₂O₃ ~ 100 °С
минералы со структурой типа Me_xO_y (Mn, Fe)₂O₄, где р.о. Fe - рентгеноаморфные оксигидроксиды Fe; Me - сорбированные ионы металлов. Фазовые превращения слоистых марганцевых минералов конкреций в низкотемпературной области (до 300 °С) свидетельствуют о структурной близости этих образований.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКЕАНИЧЕСКИЕ ЖМК - НОВЫЕ СОРБЕНТЫ НА ЦВЕТНЫЕ И РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ

В предыдущей главе было подробно рассмотрено поведение конкреций и корок в водных растворах электролитов. В результате этих исследований было установлено два важных свойства этих минеральных образований: наличие сорбционных свойств ЖМК по отношению к ионам щелочных, щелочноземельных и, особенно, цветных и редких металлов, а также их химико-структурная устойчивость в широком диапазоне pH (< 1,0-8,0). Учитывая эти особенности, круг решаемых проблем может быть существенно расширен за счет развития работ, направленных на получение новых селективных сорбентов на основе ЖМК. Создание широкого набора селективных сорбентов на различные катионы позволит эффективно решать вопросы концентрирования и разделения металлов из сложных растворов как в технологических, так и в аналитических целях. Кроме того, с использованием модифицированных природных сорбентов возможна глубокая очистка растворов при приготовлении особо чистых химических реагентов, а также для решения природоохранных задач. Значительный интерес может представлять использование модифицированных природных сорбентов для совершенствования геохимических поисков, в частности, при геохимическом опробовании воздуха и воды.

3.1. КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ КОНКРЕЦИЙ

3.1.1. ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ КОНКРЕЦИЙ

Одним из эффективных способов получения сорбента является кислотно-щелочное модифицирование конкреций. Преимуществом его является возможность получения сорбента в едином технологическом цикле переработки океанических конкреций. В ряде схем гидрометаллургического передела конкреций на первой стадии предполагается кислотное выщелачивание цветных металлов растворами серной кислоты [7, 59], в результате которого получается продукт с высоким содержанием марганца и которое соответствует начальной стадии получения сорбента. Вторую технологическую операцию получения сорбента можно рассматривать, как утилизацию марганцевых кеков выщелачивания металлов из конкреций.

Получение сорбента на основе конкреций осуществляется в две последовательные стадии - кислотную и щелочную. Рассмотрим влияние каждой обработки на физико-химические свойства конкреций.

Равновесная сорбционная емкость модифицированных (бернесситовых) конкреций в зависимости от состава раствора
(обр. 8, Ж: Т = 100, t = 22°C, класс 0,25 ... 0,10 мм)

Катионная форма	Поглощаемый элемент	Сорбционная емкость, мг-экв Ме/г					
		1 н. MeCl _x	1 н. Me(NO ₃) _x	1 н. Me _x SO ₄	1 н. Me(NO ₃) ₂		1 н. MeOH
					в 1 н. NH ₄ OH	в 7 н. NH ₄ OH	
H - Ф* ₂	Na	0,20	0,20	0,20	—	—	—
	Ni	0,73	0,75	0,75	—	—	—
	Co	1,00	1,03	0,98	—	—	—
	Cu	1,25	1,27	1,30	—	—	—
	Pb	2,16	2,18	2,15	—	—	—
H - Ф* ₃	Na	0,18	0,19	0,18	—	—	—
	Ni	0,64	0,64	0,60	—	—	—
	Co	0,87	0,87	0,85	—	—	—
	Cu	1,24	1,28	1,30	—	—	—
	Pb	2,10	2,12	2,14	—	—	—
H - Ф* ₄	Na	0,16	0,17	0,16	—	—	—
	Ni	0,63	0,66	0,62	—	—	—
	Co	0,88	0,92	0,90	—	—	—
	Cu	1,14	1,13	1,17	—	—	—
	Pb	2,06	2,08	2,08	—	—	—
H - Ф* ₁₁	Li	0,24	—	—	—	—	2,55
	Na	0,20	0,18	0,18	—	—	1,85
	Cs	0,20	—	—	—	—	2,90
	Ni	0,50	0,50	0,47	1,70	1,88	—
	Co	0,72	0,75	0,75	4,24	4,30	—
Na - Ф** ₁	Cu	1,00	1,03	1,08	3,30	3,45	—
	Pb	2,07	2,04	2,06	—	—	—
	K	0,20	0,20	0,20	—	—	—
	Ni	0,58	0,60	0,52	—	—	—
	Co	0,87	0,84	0,85	—	—	—
Pb	Cu	1,32	1,27	1,30	—	—	—
	Pb	2,14	2,10	2,07	—	—	—

*Условия получения H - Ф₂, H - Ф₃, H - Ф₄ и H - Ф₁₁ см. табл. 59

**Na - Ф₁ получена из H - Ф₁₁ обработкой 1 н. раствором NaNO₃.

Влияние кислотной обработки на сорбционную емкость конкреций. Химические процессы, протекающие при обработке конкреций растворами серной и азотной кислот, подробно рассмотрены в разд. 2.1. Учитывая результаты кислотного декатионирования и в первую очередь устойчивость в кислых средах их марганцевой составляющей, нами проведена оценка сорбционной емкости кислотномодифицированных образцов (табл. 43, 44). Сравнительный анализ показывает, что независимо от условий экспериментов воздействие кислот приводит к значительной потере сорбционной емкости конкреций по цветным металлам, исключая свинец, а для щелочных металлов она сводится к значениям 0,1–0,2 мг-экв/г. Не возрастают значения сорбционной емкости к изучаемым металлам и после кислотно-солевого модифицирования конкреций (см. табл. 44). И только в результате взаимодействия кислотномодифицированных конкреций (обр. 8) с раствором щелочи или непосредственно при сорбции цветного металла из щелочной среды резко возрастает сорбционная емкость по цветным металлам. Такое различие в сорбционных емкостях конкреций объясняется воздействием серной кислоты на кислотнo-основные свойства марганцевых минералов. Из приведенных в табл. 44 данных видно, что в бернессите, образовавшемся при кислотной гидрофобизации бузери-та-1 (об этом фазовом переходе см. в разд. 3.1.3), преобладают актив-

Таблица 43

Сорбционные емкости кислотномодифицированных конкреций
(Ж: Т = 100; t = 22°C)

№ обр.	Условия модифицирования			pH	Сорбционная емкость, мг-экв/г				
					Na	Ni	Co	Cu	Pb
1	Динамика	HNO ₃	0,1 н.	3,2	0,12	0,20	0,35	0,32	1,31
2				3,2	0,21	0,39	0,59	0,83	2,03
3				3,2	0,13	0,40	0,45	0,50	1,80
7	Ж: Т = 500 t = 22°C	HNO ₃	1 н.	3,2	0,15	1,21	1,27	1,40	2,85
8				3,2	0,20	0,81	1,01	1,21	2,18
7				2,6	0,11	1,10	1,25	1,39	2,87
τ = 14 сут	H ₂ SO ₄	1 н.	3,2	0,16	1,02	1,20	1,24	2,72	
			5 н.	3,0	0,10	0,90	1,15	1,20	2,70

Примечание. Условия и степень декатионирования конкреций см. в табл. 8–11,

ные центры кислотного типа. Таким образом, водородную форму бернессита можно рассматривать как кислоту (по Льюису). В этом случае поглощение металлов осуществлялось кислотой из водно-солевых растворов, при чем значения pH растворов после сорбции цветных металлов составили 3,0 (в среднем), для щелочных (Na) 3,5. В таких условиях бернессит проявляет, по-видимому, большее сродство к ионам $H^+(H_3O^+)$, чем к катионам металлов (за исключением свинца), что выражается в низких величинах сорбционной емкости по данным элементам.

Взаимодействие бернессита с щелочными растворами можно рассматривать как реакцию нейтрализации между кислотой (водородная форма минерала) и щелочью с образованием соли в твердой фазе (например, Na-форма), т. е. происходит интенсивное поглощение катиона металла, что приводит к резкому увеличению сорбционной емкости бернессита по соответствующему металлу. Установлено также, что сорбционная емкость водородной формы (H - Ф11) бернессита выше его сорбционной емкости щелочной (Na) - формы по Cu, Co и Li при поглощении этих металлов из растворов с высокими значениями pH, что связано с наличием незанятых вакантных позиций в практически полностью декатионированной структуре водородной формы бернессита. Таким образом, как и в случае марганцевых минералов исходных конкреций, сорбционная емкость бернессита реализуется при высоких значениях pH растворов. Следовательно, бернессит в водородной форме можно рассматривать как сорбент ионов металлов при поглощении последних из сильно щелочной среды.

Влияние щелочной обработки на сорбционную емкость конкреций. Взаимодействие бузеритовых конкреций (обр. 8) с водными растворами гидроксидов натрия и калия установило закономерности, аналогичные тем, которые наблюдаются при контактировании исходных конкреций с растворами солей металлов (табл. 45). Щелочные металлы (Na, K) и Ca значительно извлекаются в раствор независимо от времени обработки, соотношения фаз Ж : Т, крупности материала. Концентрация щелочного раствора во всем изучавшемся интервале 0,025...2,0 н. также не оказывает существенного влияния на извлечение данных металлов.

В отличие от щелочных металлов и Ca совершенно иной характер носит поведение цветных металлов и Mg. Установлено, что ни один из цветных металлов в условиях сильнощелочной среды не является подвижным, а Mg вытесняется в раствор на 20%. Это указывает на прочность связи микрокомпонентов со слоистой марганцевой матрицей, которая проявляет химическую устойчивость и при высоких значениях pH (~ 13,0). Химический анализ продуктов щелочной обработки конкреций показал, что содержание марганца (Mn^{4+}) в образцах не изменилось.

Таблица 45

Химический состав бузеритовых конкреций после щелочной обработки ($t = 22^\circ C$, класс 0,25 ... 0,10 мм)

№ обр.	№ примера	Условия обработки			Содержание металла, %							Сумма вытесненных катионов, мг-экв/г	Сорбционная емкость, мг-экв/Me/г	
		СMeOH, н.	Ж : Т	τ, мин	Na	K	Ca	Mg	Cu	Ni	Co			
8	Исходные ЖМК	-	-	-	1,81	0,72	1,48	1,75	1,04	1,08	0,22	-	-	-
		0,05 NaOH	100	60	2,53	0,20	0,22	1,57	1,02	1,04	0,20	0,93	1,10	
		1,0 "	50	15	2,64	0,12	0,18	1,50	1,02	1,06	0,20	1,04	1,15	
		1,0 "	25	60	2,87	0,10	0,14	1,42	1,00	1,06	0,20	1,15	1,25	
2	Исходные ЖМК	1,0 "	50	120	2,98	0,12	0,14	1,45	1,00	1,04	0,19	1,07	1,30	
		-	-	-	1,85	0,85	1,50	1,48	0,92	0,94	0,16	-	-	
		0,05 KOH	50	60	0,15	4,56	0,93	1,28	0,90	0,94	0,15	1,08	1,17	
		2,0 "	25	60	0,10	5,06	0,74	1,20	0,88	0,90	0,14	1,24	1,30	
7	Исходные ЖМК	0,025 "	100	15	0,24	4,64	1,06	1,27	0,90	0,92	0,14	1,13	1,19	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Из приведенных данных видно, что контактирование марганцевых минералов океанических конкреций с растворами гидроксидов щелочных металлов приводит к увеличению содержаний в них натрия и калия. Это позволяет сделать вывод, что и в условиях сильно щелочной среды марганцевые материалы активно поглощают ионы металлов.

С целью оценки влияния щелочной обработки на сорбционные характеристики марганцевых минералов Na-форма последних (см. табл. 45, пример 3) контактировала с растворами солей цветных металлов (табл. 46). Результаты сорбции металлов показывают, что обменная ёмкость по цветным металлам незначительно возрастает относительно ёмкости исходных конкреций. Ранее мы отмечали, что наибольшая равновесная сорбционная ёмкость конкреций также способствует ее увеличению. Наибольший вклад в сорбционную ёмкость конкреций, модифицированных раствором щелочи, вносят натрий и магний, тогда как калий и кальций были вытеснены натрием на стадии щелочной обработки исходных конкреций. Таким образом, продукт щелочного модифицирования исходных конкреций также является сорбентом ионов металлов.

Сравнительный анализ представленных в табл. 20 и 46 данных показывает, что имеется отличие в сорбции цветных металлов на исходных марганцевых минералах и их щелочной Na-форме. Это выражается в том, что в последнем случае сумма вытесненных катионов металлов меньше сорбционной ёмкости, то есть имеет место дефицит катионов в твердой фазе. Исходя из этого, можно предположить, что катионы цветных металлов входят в марганцевые минералы

Таблица 46

Химический состав монокатионных форм бузеритовых конкреций после предварительной щелочной обработки (обр. 8, класс 0,25 ... 0,10 мм, $t = 22^\circ\text{C}$)

Катионная форма	Содержание металла, %									Сумма вытесненных катионов, мг-экв/г	Сорбционная ёмкость, мг-экв/г
	Na	K	Ca	Mg	Cu	Ni	Co	Pb	Zn		
Na	2,87	0,10	0,14	1,42	1,00	1,06	0,20	0,06	0,10	—	1,25
Cu	0,06	0,04	0,03	0,84	7,85	0,92	0,19	0,05	0,07	1,83	2,14
Ni	0,14	0,07	0,05	1,17	1,00	5,75	0,20	0,05	0,08	1,46	1,60
Co	0,06	0,04	0,03	0,77	0,98	0,88	6,60	0,05	0,07	1,90	2,17
Pb	0,04	0,03	0,02	0,62	0,96	0,90	0,19	24,8	0,05	2,02	2,40
Zn	0,10	0,05	0,03	0,95	1,00	0,96	0,19	0,06	6,45	1,68	1,97

в частичной или полностью гидратированном состоянии, а наблюдающийся дефицит катионов, вероятно, связан с понижением заряда слоистой марганцевой матрицы за счет внедрения протона в октаэдры MnO_6 с образованием OH^- -группы либо с образованием иона оксония (H_3O^+), в результате взаимодействия протона с межслоевой водой, который в этом случае становится третьим конкурирующим катионом в ионообменной системе.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие важные выводы. Кислотная обработка конкреций приводит к резкому снижению сорбционной ёмкости и последующее солевое модифицирование не способствует увеличению поглощательной способности конкреций. В то же время щелочное модифицирование исходных конкреций и продуктов кислотного декатионирования приводит к возрастанию сорбционной ёмкости по щелочным и цветным металлам. Поэтому было решено оптимизировать процесс получения сорбента, методом кислотно-щелочного модифицирования конкреций [46]. Оптимальные условия процесса на каждой стадии зависят от многих параметров: концентрации реагента, температуры раствора, соотношения фаз Ж : Т, времени обработки и крупности металла. Из-за многовариантности системы рассмотрение всего массива данных о влиянии каждого параметра на процесс получения сорбента не представляется возможным, поэтому ниже приведены пределы изменений этих параметров на каждой из технологических операций стадии получения сорбента.

Наиболее эффективно сорбент на основе океанических ЖМК получается последовательной обработкой конкреций серной кислотой концентрации 1,0–4,0 н. при температуре 75°C в течение 30–60 мин и водными растворами гидроксидов щелочных металлов или аммония концентрации 0,1–1,0 н. при комнатной температуре в течение 30–60 мин (табл. 47, примеры 1, 3–5). Для сравнения в табл. 47 представлен вариант, когда на второй стадии получения сорбента в несколько раз увеличивают концентрацию щелочи (5 н. раствор NaOH), однако это не приводит к повышению обменной ёмкости сорбента (пример 2). Кроме того результаты сравнительной оценки сорбционных ёмкостей конкреций (обр. 8,3) и $\delta\text{-MnO}_2$, прошедших кислотную обработку, показали (табл. 48), что их ёмкости зависят от концентрационно-временных параметров процесса кислотного декатионирования (см. табл. 10, 11, 14). В частности, обработка конкреций 0,1 н. раствором H_2SO_4 не приводит к сколько-нибудь существенным изменениям их сорбционных ёмкостей. Воздействие более концентрированных растворов (1; 4 н.) носит несколько отличный характер. В частности, после контактирования конкреций с 1 н. H_2SO_4 происходит увеличение сорбционных ёмкостей относительно исходных образцов при незначительном колебании во всем изученном временном интервале. Обработ-

Химические составы (в %) оксидных конгретий до и после кислотно-щелочного модифицирования

Компонент	Исходные конгретии				Конкретии после обработки						
	Обр. 8		Обр. 2.		Обр. 3		Обр. 8		Обр. 2		Обр. 3
	0,25...0,10 мм	0,10...0,06 мм	0,50...0,25 мм	0,10...0,06 мм	0,10...0,06 мм	0,10...0,06 мм	0,25...0,10 мм	0,10...0,06 мм	0,50...0,25 мм	0,10...0,06 мм	0,10...0,06 мм
	Примеры										
SiO ₂	15,22	16,37	12,92	15,53	16,5	5,50	6,86	5,64	7,04	12,7	0,10...0,06 мм
TiO ₂	0,60	0,55	0,62	0,58	0,70	0,15	0,14	0,17	0,14	0,47	0,10...0,06 мм
Al ₂ O ₃	3,56	3,30	4,60	3,57	4,50	1,70	1,37	2,11	1,46	2,24	0,10...0,06 мм
CaO	2,43	2,31	2,10	2,08	2,27	0,12	0,10	0,20	0,13	0,10	0,10...0,06 мм
MgO	2,46	1,77	2,30	1,82	1,92	0,42	0,25	0,37	0,32	0,40	0,10...0,06 мм
SiO	0,05	0,05	0,04	0,05	0,10	0,014	0,01	0,012	0,01	0,02	0,10...0,06 мм
BaO	0,24	0,24	0,30	0,27	0,23	0,030	0,01	0,034	0,01	0,03	0,10...0,06 мм
Na ₂ O	2,47	2,54	2,46	2,33	2,37	5,60	6,11	5,90	0,14	0,10	0,10...0,06 мм
K ₂ O	0,87	1,07	1,03	1,22	0,61	0,15	0,22	0,12	8,50	0,13	0,10...0,06 мм
NH ₄ ⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,03	0,10...0,06 мм
Fe ₂ O ₃	6,28	6,58	8,25	7,84	22,92	2,86	2,66	2,15	2,44	9,54	0,10...0,06 мм
MnO	2,96	3,20	3,63	3,72	4,0	0,14	0,08	0,22	0,17	0,26	0,10...0,06 мм
Mn ₂ O	42,40	41,61	43,67	41,15	20,95	56,46	54,16	54,20	51,65	38,4	0,10...0,06 мм
CuO	1,30	1,30	1,12	0,98	0,34	0,25	0,20	0,20	0,14	0,04	0,10...0,06 мм

NiO	1,37	1,38	1,20	1,03	0,42	0,27	0,41	0,24	0,18	0,10	0,10...0,06 мм
CoO	0,25	0,23	0,18	0,20	0,15	0,28	0,26	0,21	0,22	0,10	0,10...0,06 мм
ZnO	0,16	0,14	0,10	0,07	0,05	0,030	0,04	0,020	0,02	0,01	0,10...0,06 мм
PbO	0,05	0,06	0,06	0,05	0,15	0,056	0,05	0,054	0,05	0,13	0,10...0,06 мм
H ₂ O ⁺	17,50	17,35	16,20	16,37	18,7	25,45	27,24	28,23	27,08	30,9	0,10...0,06 мм
CO ₂	0,22	0,20	1,15	1,03	3,30	—	—	—	—	—	0,10...0,06 мм
P ₂ O ₅	0,04	0,04	0,03	0,03	0,10	—	—	—	—	—	0,10...0,06 мм
	100,43	100,20	100,22	99,92	100,28	99,88	100,17	100,26	99,70	99,70	0,10...0,06 мм

Примечания. Условия получения сорбентов:

Пример 1: 4,0 н. H₂SO₄, τ = 30 мин;

0,1 н. NaOH, τ = 60 мин;

Пример 2: 1,0 н. H₂SO₄, τ = 60 мин;

5,0 н. NaOH, τ = 30 мин;

Пример 3: 1,0 н. H₂SO₄, τ = 60 мин;

1,0 н. NaOH, τ = 60 мин;

Пример 4: 4,0 н. H₂SO₄, τ = 60 мин;

1,0 н. KOH, τ = 30 мин;

Пример 5: 4,0 н. H₂SO₄, τ = 60 мин;

1,0 н. NH₄OH, τ = 30 мин.

Во всех примерах температура обработки: кислотой 75°C, щелочью 22°C

Таблица 48

Равновесная сорбционная ёмкость по кислотно-модифицированным образцам (0,1 н. NaOH, Ж : Т = 80)

Условия модифицирования		Обр. 8	Обр. 3
концентрация H ₂ SO ₄	время	мг-экв/г сорб	мг-экв/г сорб
0,1 н.	6 ч	1,03	0,89
	7 сут	—	0,85
	7 сут	1,21	0,80
	2 мес	1,31	0,69
	6 мес	1,32	0,62
1 н.	6 ч	1,29	1,12
	1 сут	1,42	1,21
	7 сут	1,44	1,03
	2 мес	1,39	0,99
	6 мес	1,40	0,96
4 н.	6 ч	1,35	1,38
	1 сут	1,37	1,33
	7 сут	1,52	1,18
	2 мес	1,12	0,47
	6 мес	1,06	0,40

ка же конкреций 4 н. H₂SO₄ сопровождается увеличением сорбционных ёмкостей только до определенных границ временных параметров, по достижении которых сорбционная ёмкость заметно снижается. В целом подобная тенденция наблюдается и для δ-MnO₂ с той лишь разницей, что граничные концентрационно-временные параметры снижения сорбционной ёмкости сдвинуты относительно конкреций в область более низких значений. Можно констатировать, что марганцевые минералы конкреций характеризуются не только большей сорбционной ёмкостью по цветным металлам, чем их синтетический аналог, но и обладают большей химической устойчивостью.

Таким образом, методом кислотно-щелочного модифицирования океанических конкреций получен сорбент ионов металлов, находящийся в моноионной форме и характеризующийся высокой сорбционной ёмкостью по щелочным металлам (1,85–1,90 мг-экв Me/г), что в 2 раза выше ёмкости исходных конкреций по этим же металлам при контактировании с растворами солей (см. табл. 8) и в 1,5 раза при взаимодействии с растворами щелочей (см. табл. 14).

Химико-минералогический аспект кислотно-щелочного модифицирования конкреций. В минералогическом отношении океанические конкреции, как уже говорилось выше, являются полиминеральными образованиями, насчитывающими в своем составе более десятка различных минералов: алюмосиликатных, марганцевых и железистых. Сложность изучаемого объекта состоит также в том, что все эти минералы, особенно марганцевые и железистые, находятся в ультратонком взаимном прорастании. В таких системах выделение монофракций является трудноразрешимой задачей из-за близких физико-химических характеристик минералов. Кроме того необходимо учитывать, что конкреции состоят из микрокристаллов размером приблизительно до 10 мкм, а такие методы обогащения, как флотация, гравитация, электростатическая или магнитная сепарация являются эффективными только при крупности частиц более 20 мкм.

Основываясь на различных физических свойствах минералов и, в частности, на магнитной восприимчивости, был проведен ряд экспериментов по разделению предварительно измельченных конкреций на несколько минеральных фаз [127, 150]. С помощью открытоградиентной магнитной сепарации были получены магнитная фракция, содержащая главные рудные металлы конкреций, и немагнитная, в которой концентрируются элементы терригенной составляющей ЖМК [150]. Установлено, что железо- и марганецсодержащие фазы не разделяются, по-видимому, из-за того, что при дроблении конкреций не происходит раскрытия минералов и недостаточна магнитная восприимчивость различных фаз, к тому же выход хвостов немагнитной фракции невелик и поэтому считается, что процесс неэкономичен. На стадии предварительной подготовки конкреций к пирс- или гидрометаллургическому переделу были предложены такие методы, как избирательное дробление и грохочение для отделения породных минералов, имеющих более высокую твердость, от минералов рудной составляющей конкреций, но и эти методы оказались неэффективны [7]. Таким образом, при современных методах разделения минеральных фаз обогащения океанических конкреций пока неперспективно и может ограничиться лишь предварительным удалением сравнительно крупных посторонних примесей.

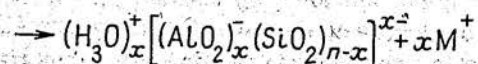
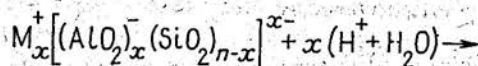
В этой связи особое значение приобретают различные химические методы обогащения океанических конкреций. Одним из таких способов является метод кислотного декатионирования, который кроме выщелачивания металлов из марганцевых минералов, значительного растворения оксигидроксидов железа приводит и к частичному растворению алюмосиликатных минералов конкреций.

Известно, что для многих силикатов характерна значительная кислотостойкость [75]. Однако существует большая группа алюмосиликатных минералов, и прежде всего глинистые минералы и цеолиты,

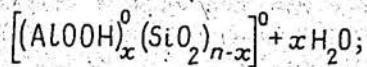
которые под действием концентрированных кислот разлагаются с переходом в раствор катионов группы А и алюминия с образованием осадка кристаллического кремнезема или геля. При этом основной мотив кристаллической структуры исходного материала может сохраняться до весьма высокой степени декатионирования и деалюминирования. Конечным же продуктом кислотной обработки, как правило, является высококремнистая рентгеноаморфная матрица. Под действием разбавленных растворов кислот эти минералы подвергаются декатионированию (удалению катионов группы А) с сохранением основного мотива кристаллической структуры исходного минерала.

Описанные выше закономерности поведения силикатных минералов наблюдаются и при кислотном декатионировании океанических конкреций. При обработке последних растворами серной кислоты происходит растворение глинистых минералов с образованием осадка аморфного кремнезема, что хорошо согласуется с литературными данными [9, 55]. Кислотная обработка конкреций приводит и к частичному растворению цеолита-филлипсита, но этот процесс характеризуется более сложным механизмом, основными стадиями которого являются следующие [75]:

1) декатионирование:

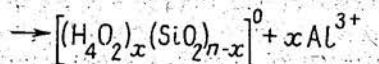
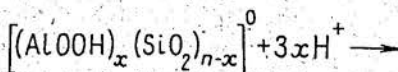


водородная форма

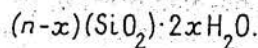


гидроксильная форма

2) деалюминирование:



деалюминированная форма

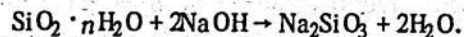


силикагель

На стадии декатионирования получается водородная форма исходного филлипсита без существенного деалюминирования, в то время как при щелочной обработке происходит переход в раствор алюминия. Конечным продуктом кислотной обработки является высококремнистый продукт — силикагель.

Растворение глинистых минералов и цеолита при кислотном декатионировании конкреций наблюдается во всех случаях при повышенной температуре, а при нормальной температуре при обработке конкреций 2–8 М Н₂SO₄ растворы слабой концентрации серной кислоты (1,0 и 0,50 М) незначительно (~20–25%) растворяют глинистые минералы и практически не растворяют филлипсит. Остальные минералы алюмосиликатной составляющей конкреций — кварц и полевой шпат — при взаимодействии с серной кислотой не растворяются. Наличие минералов до и после обработки конкреций серной кислотой контролировалось методом рентгеновской дифрактометрии, который установил присутствие в продуктах кислотного декатионирования только кварца и полевого шпата.

В результате обработки конкреций растворами серной кислоты из растворимых силикатных минералов образовался высококремнистый продукт — силикагель. Хорошо известно, что в растворах щелочей происходит его растворение согласно реакции



Приведенный химический анализ продуктов кислотно-щелочного модифицирования указывает на значительное растворение силикатной составляющей океанических конкреций (см. табл. 47). Таким образом, кислотно-щелочная обработка конкреций приводит к существенному изменению минерального состава этих образований, в результате которой происходит обогащение океанических конкреций марганцевыми минералами.

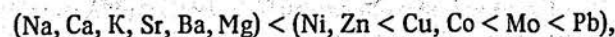
3.1.2. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОНКРЕЦИЙ

Методом кислотно-щелочного модифицирования океанических конкреций получен сорбент ионов металлов, по химическому составу представляющий собой Na-(К-) форму водного диоксида марганца MnO₂, в котором содержание сопутствующих металлов незначительно (см. табл. 47), а доминирующим минералом является бернессит. Поскольку бернессит — это дегидратированный аналог бузерита-I, то представляет интерес изучить его сорбционные свойства. При этом материал в настоящем разделе располагается аналогично тому, как это было сделано при изучении сорбционных свойств исходных конкреций.

Состав катионных форм модифицированных (бернесситовых) конкреций (обр. 8)

Катионная форма	Содержание катионов, %											Сумма вытесненных катионов, мг-экв/г	Сорбционная емкость, мг-экв/Me/g			
	Na	K	Ca	Mg	Sr	Ba	Cu	Ni	Co	Zn	Pb			Mo	Bi	Cr
Na	4,23	0,10	0,10	0,35	0,012	0,020	0,20	0,38	0,20	0,020	0,05	0,024	0,001	0,001	—	1,84
K	0,10	7,22	0,06	0,27	0,010	0,018	0,20	0,35	0,20	0,020	0,05	0,024	—	—	1,87	1,85
Sr	0,12	0,08	0,04	0,18	7,92	0,018	0,20	0,36	0,20	0,020	0,05	0,022	—	—	1,96	1,80
Ba	0,06	0,04	0,03	0,10	0,010	17,3	0,16	0,35	0,20	0,010	0,05	0,024	—	—	2,07	2,52
Zn	0,10	0,10	0,10	0,23	0,010	0,020	0,20	0,35	0,20	7,30	0,05	0,024	—	—	1,93	2,24
Ni	0,06	0,10	0,08	0,26	0,010	0,020	0,18	6,35	0,20	0,016	0,05	0,022	—	—	1,90	2,15
Co	0,14	0,10	0,08	0,19	0,008	0,016	0,20	0,34	7,60	0,028	0,05	0,024	—	—	1,94	2,58
Cu	0,06	0,08	0,06	0,18	0,008	0,017	7,80	0,33	0,18	0,015	0,05	0,024	—	—	2,00	2,45
Pb	0,04	0,05	0,06	0,16	0,006	0,014	0,16	0,30	0,20	0,012	26,0	0,020	—	—	2,04	2,51
Cr ³⁺	0,85	0,10	0,07	0,28	0,010	0,020	0,20	0,38	0,20	0,018	0,05	0,022	—	2,64	1,57	1,53
Bi ³⁺	0,024	0,03	0,02	0,08	0,004	0,010	0,10	0,24	0,14	0,003	0,02	0,011	23,8	—	2,23	3,42
Mo ⁶⁺	0,04	0,05	0,04	0,12	0,004	0,012	0,15	0,26	0,17	0,008	0,05	5,12	—	—	2,17	3,20

Сорбция металлов в равновесных условиях. Изучение взаимодействия Na-формы бернессита в равновесных условиях с водными растворами солей щелочных, щелочноземельных, цветных и редких металлов показало, что сорбция металлов сопровождается полным извлечением в раствор натрия, который вносит доминирующий вклад в сумму вытесненных катионов металлов, на долю остальных приходится до 0,2 мг-экв/г, и только в случае сорбции Bi и Mo отмечается повышенная сумма вытесненных катионов (до 0,4 мг-экв/г) за счет перехода в раствор и некоторых цветных металлов (табл. 49). При этом для цветных и редких металлов наблюдается не только эквивалентность обмена, но и избыточная сорбция этих металлов относительно натрия. Полученные результаты позволяют наметить следующий ряд возрастающего сродства металлов к модифицированным конкрециям:



который совпадает с аналогичным рядом для бузеритовых конкреций.

Весьма интересным представляется вопрос об ионообменной подвижности сорбированных металлов в бернесситовых конкрециях в сравнении с аналогичными исследованиями бузеритовых конкреций.

Для решения поставленной задачи монокатионные формы сорбента контактировали в статических условиях с водными растворами электролитов [46]. Для всех катионов цветных металлов характерно незначительное извлечение их в раствор при использовании в качестве противоионов катионов Na⁺ (табл. 50). Аналогичный результат наблюдается для свинца, когда в качестве противоионов применялись катионы цветных металлов. В то же время катионы Pb²⁺ значительно замещают катионы Zn²⁺ и Cd²⁺ (около 75%) и в меньшей степени Ni²⁺ и Co²⁺ (соответственно на 42 и 50%) из соответствующих катионных

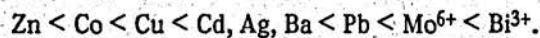
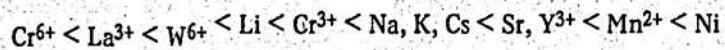
Таблица 50

Извлечение цветных металлов из катионных форм сорбента

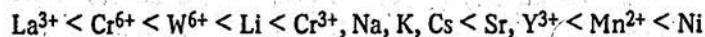
Катионная форма сорбента	Степень извлечения металлов, %								
	1 н. NaNO ₃	1 н. Me (NO ₃) ₂						HNO ₃	
		Zn	Ni	Co	Cu	Cd	Pb	0,1 н.	1,0 н.
Zn	9,6	—	40,7	61,1	54,8	65,1	74,1	88,4	99,7
Ni	13,4	300	—	25,6	45,3	36,8	52,1	50,3	75,6
Co	14,2	27,4	29,2	—	44,4	33,9	50,0	36,6	50,4
Cu	5,1	31,0	30,0	5,0	—	30,9	36,8	82,0	88,7
Cd	10,8	70,1	56,0	26,5	69,2	—	73,2	89,6	96,3
Pb	2,4	8,4	5,2	5,2	18,6	11,5	—	84,0	98,7

Равновесная сорбционная емкость бернесситовых конкреций
(Ж: Т = 100, t = 22°C, класс 0,25 ... 0,10 мм)

Поглощаемый элемент	Сорбционная емкость, % (1) $\frac{\text{мг-экв. Me}}{\text{г}}$ (2), $\frac{\text{г-экв. Me}}{\text{моль MnO}_2-x}$ (3)					
	Обр. 8			Обр. 2		
	1	2	3	1	2	3
Li	1,02	1,46	0,22	1,07	1,53	0,23
Na	4,25	1,85	0,28	4,37	1,90	0,30
K	7,21	1,85	0,30	7,05	1,81	0,29
Cs	24,0	1,80	0,30	23,3	1,75	0,30
Sr	7,92	1,80	0,32	7,70	1,76	0,30
Ba	17,3	2,52	0,47	17,1	2,50	0,45
Mn ²⁺	5,44	1,98	0,33	5,60	2,03	0,33
Zn	7,30	2,24	0,37	7,45	2,28	0,36
Ni	6,75	2,20	0,34	6,96	2,27	0,34
Co	7,60	2,58	0,41	7,85	2,61	0,42
Cu	7,80	2,45	0,43	8,10	2,50	0,42
Cd	14,3	2,54	0,45	14,8	2,64	0,46
Pb	26,0	2,51	0,50	25,8	2,49	0,52
Ag	27,2	2,52	0,46	26,8	2,48	0,45
La ³⁺	0,96	0,21	0,040	—	—	—
Y ³⁺	5,43	1,83	0,32	—	—	—
Cr ³⁺	2,62	1,53	0,24	—	—	—
Bi ³⁺	23,8	3,42	0,63	—	—	—
Cr ⁶⁺	0,20	0,23	0,033	—	—	—
W ⁶⁺	1,25	0,41	0,075	—	—	—
Mo ⁶⁺	5,12	3,20	0,58	—	—	—



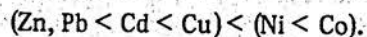
Для сравнения напомним ряд возрастания емкости для бузеритовых конкреций:



Сравнительный анализ приведенных рядов указывает практически на одинаковое расположение металлов в них, однако величины

форм сорбента. Наиболее подвижными металлами являются кадмий и цинк, которые значительно извлекаются в раствор (больше 50%) при взаимодействии катионных форм (Zn- и Cd-форм) с водными растворами солей цветных металлов. Однако следует отметить характерную особенность: при контактировании каждой катионной формы сорбента с водно-солевыми растворами металлов не наблюдается полного замещения сорбированного металла на противоположный.

Иной характер носит подвижность металлов при кислотном декатионировании монокатионных форм сорбента, которое осуществлялось 0,1 и 1 н. HCl при нормальной температуре. Результаты кислотного декатионирования (см. табл. 50) показывают, что сорбированные катионы металлов извлекаются в раствор намного больше, чем в случае, когда противоположными являются катионы цветных металлов. Из приведенных данных видно, что наметились две различные группы катионов, характеризующиеся различным сродством к сорбенту. Первую из них составляют Zn, Cd, Pb и Cu, вторую — Ni и Co. Для первой группы катионов увеличение концентрации кислоты в 10 раз сказывается незначительно, в то время как для Ni и Co оно играет существенную роль — извлечение этих металлов увеличилось в 1,5 раза. Таким образом, результаты кислотного декатионирования металлов из монокатионных форм позволили наметить следующий ряд относительного сродства металлов к сорбенту (бернесситовым конкрециям):



Концентрирование одних металлов (Zn, Pb, Cd и Cu) в растворе, а других (Ni и Co) в твердой фазе указывает на различные формы вхождения металлов и заселения ими определенных кристаллохимических позиций в структуре бернессита. Полученные результаты позволяют говорить о том, что бернессит в реакциях ионного обмена и кислотного декатионирования сорбированных металлов из катионных форм проявляет те же самые свойства, что его гидратированный аналог — бузерит-1. Однако в целом можно констатировать, что извлечение из катионных форм бернесситовых конкреций сорбированных металлов меньше, чем из аналогичных форм бузеритовых конкреций. Это подтверждает то, что при близком слоистом мотиве этих минералов, структура бернессита является более упорядоченной и, по-видимому, связь сорбированных металлов с октаэдрами MnO₆ бернессита прочнее, чем с октаэдрами MnO₆ бузерита-1.

Сорбционная емкость. В каждой из катионных форм была определена равновесная статическая сорбционная емкость, по величинам которой наблюдается следующий ряд возрастания емкости бернесситовых конкреций (г-экв Me/моль MnO₂) к металлам (табл. 51):

Содержание металлов в катионных формах модифицированных
(бёрнесситовых) конкреций в зависимости
от состава раствора (обр. 8)

Катионная форма	Сорбционная емкость, мг-экв Me/г _{сorb}		
	MeCl _x	Me(NO ₃) _x	Me _x SO ₄
Li	1,44	1,46	1,37
K	2,04	2,00	2,03
Cs	1,80	1,80	1,68
Sr	1,80	1,76	1,70
Ba	2,55	2,48	2,52
Zn	2,20	2,24	2,25
Ni	2,15	2,26	2,15
Co	2,58	2,58	2,50
Cu	2,62	2,58	2,68
Cd	2,51	2,54	2,47
Pb	2,50	2,54	2,48

сорбционных емкостей бёрнесситовых конкреций больше величин емкостей бузеритовых конкреций по каждому металлу (см. табл. 20, 51). Различие в сорбционных емкостях исходных модифицированных конкреций объясняется увеличением числа обменных центров в бёрнессите за счет удаления щелочных, щелочно-земельных и цветных металлов, железа (которое, возможно, также занимало активные центры) при кислотной обработке конкреций. Взаимодействие водородной формы бёрнесситовых конкреций с раствором щелочи приводит к заполнению катионами натрия (калия) части вакантных позиций в структуре данного минерала, причем располагаются они неупорядоченно между слоями октаэдров MnO₆. При последней сорбции цветных металлов на Na-форме бёрнесситовых конкреций последние упорядоченно располагаются в вакантных позициях между Mn⁴⁺-слоями.

Как и в случае бузеритовых и вернадитовых конкреций, сорбционная емкость бёрнесситовых конкреций зависит от природы поглощаемого иона металла. При увеличении числа обменных центров можно было ожидать, что емкость бёрнессита по Cr⁶⁺ должна была бы увеличиться, однако нами установлена обратная зависимость — сорбционная емкость по Cr⁶⁺ в два раза меньше по сравнению с емкостью бузеритовых конкреций. В то же время сорбционная емкость бёрнессита по Cr³⁺ не уменьшилась по сравнению с емкостью исходных конкреций. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае сорбции вольфрама: емкость бёрнессита по W⁶⁺ значительно ниже емкости исходных конкреций по этому металлу. Интересно было сравнить результаты сорбции бёрнессита и бузерита-I по вольфраму и молибдену. Если в случае вольфрама сорбционная емкость бёрнессита уменьшается в 1,5 раза, то по молибдену она, наоборот, в 1,5 раза увеличивается относительно емкости бузерита-I. Полученные результаты позволяют считать, что бёрнессит не проявляет избирательность к ионам Cr⁶⁺ и W⁶⁺, по-видимому, сорбция ионов этих металлов осуществляется минералами железа, а не марганца.

Рассмотрим влияние физико-химических условий на сорбционную емкость бёрнесситовых конкреций.

Сравнительный анализ сорбционных емкостей бёрнесситовых производных показывает, что емкость каждой производной по соответствующему металлу зависит не от состава раствора, а от формы нахождения катиона металла в данном растворе (табл. 52).

Зависимость сорбционной емкости модифицированных конкреций от pH раствора, по-видимому, носит дифференцированный характер. Выше уже отмечалось, что сорбционная емкость бёрнесситовых конкреций близкая к максимальной реализуется при высоких значениях pH растворов, т. е. в щелочной среде. При сорбции молибдена наблюдается противоположная зависимость, когда с уменьшением pH раствора сорбционная емкость бёрнессита по данному металлу значительно

возрастает, при этом не меньшее влияние на емкость оказывает природа сорбируемого иона металла (табл. 53). Приведенные данные показывают, что сорбционная емкость бёрнесситовых конкреций по Mo при поглощении его из кислых растворов значительно выше емкости, когда молибден сорбируется из щелочной среды, что объясняется, вероятно, двумя причинами.

В первых двух случаях молибден сорбируется из щелочных растворов, в которых он находится в виде MoO₄²⁻-ионов. В сильно кислой среде (pH ~ 1,0) молибдат-ион MoO₄²⁻ распадается с образованием соединения MoO₂²⁺ [56]. В этом случае Mo находится уже в виде катиона, который сорбируется бёрнесситом намного легче, чем молибдат-ион. Во-вторых, при сорбции молибдена из кислой среды происходит извлечение из бёрнесситовых конкреций не только натрия, но и цветных металлов, оставшихся после кислотно-щелочной обработки бузеритовых конкреций. В результате этого в структуре марганцевых минералов модифицированных конкреций образуются вакантные позиции, доступные, по всей вероятности, для заселения их ионом MoO²⁺. Таким образом, результаты по сорбции молибдена из кислой среды согласуются с данными работы [161], авторы которой, изучая адсорбционные свойства оксида-гидроксида марганца по отношению к Mo, пришли к выводу, что максимальное поглощение молибдена наблюдается при pH < 6.

Равновесная сорбционная емкость модифицированных (бёрнесситовых) конкреций в зависимости от концентрации растворов и крупности материалов (обр. 8, Ж : Т = 100, t = 22°C)

Класс конкреций, мм	Концентрация растворов солей металлов, н.	Сорбционная емкость, мг-экв Me/g					
		Cu	Co	Ni	Zn	Cd	Pb
1,0 ... 0,5	1,0	2,25	2,05	1,82	1,90	2,20	2,35
	0,1	2,10	2,00	1,65	1,80	2,06	2,23
	0,01	1,90	1,80	1,35	1,58	1,80	2,06
	1,0	2,44	2,48	2,06	2,23	2,53	2,47
0,50 ... 0,25	0,1	2,40	2,40	1,92	2,06	2,30	2,38
	0,01	2,08	2,15	1,70	1,83	2,10	2,20
	1,0	2,45	2,58	2,20	2,24	2,54	2,51
0,25 ... 0,10	0,1	2,41	2,40	2,00	2,08	2,30	2,48
	0,01	2,15	2,20	1,76	1,90	2,17	2,27

значительно выше сорбционных емкостей, бузеритовых конкреций. Кроме того, полученный сорбент металлов проявляет химическую устойчивость в растворах различного состава, что свидетельствует о нерастворимости основы сорбента – водного диоксида марганца MnO_2 . Это подтверждается результатами химического анализа соответствующих продуктов реакций ионного обмена, в которых содержание Mn^{4+} практически не отличалось от значения Mn^{4+} в исходной Na-(K)-форме сорбента.

Кинетика сорбции. При изучении кинетики сорбционных процессов на полученном сорбенте основное внимание было уделено вопросам обратимости и эквивалентности обмена ионов металлов.

Результаты сорбции металлов на катионных формах полученного сорбента во времени представлены в табл. 55. Рассмотрим кинетические зависимости сорбции металлов в изученных системах: модифицированные конкреции – растворы солей металлов и сравним с результатами кинетических кривых сорбции металлов на исходных конкрециях (см. табл. 25).

При сорбции цветных металлов на бузеритовых конкрециях наблюдается интенсивный обмен цветного металла на натрий, кальций, калий и магний (в меньшей степени), тогда как на полученном сорбенте этот процесс сведен к минимуму: только Na замещается (практически полностью) на цветной металл, тогда как Ca, K и Mg были извлечены из бузеритовых конкреций в процессе получения сорбента. Отмеченные выше другие закономерности сорбции цветных металлов на исходных конкрециях – высокие скорости сорбции

Изучение влияния размера частиц на сорбционную емкость бёрнесситовых конкреций показало полную аналогию с бузеритовыми конкрециями, т. е. с уменьшением крупности материала и, соответственно, увеличением его поверхности сорбционная емкость по каждому изучаемому металлу незначительно возрастает (табл. 54).

Аналогичная тенденция наблюдается и при рассмотрении зависимости сорбционной емкости от концентрации растворов солей металлов (см. табл. 54). При сорбции металлов из 1,0 и 0,1 н. растворов сорбционная емкость бёрнесситовых конкреций имеет практически одни и те же значения, а при поглощении металлов из значительно разбавленных растворов значения емкости уменьшаются приблизительно на 0,3–0,4 мг-экв Me/g, оставаясь по-прежнему высокими. При этом значения сорбционной емкости модифицированных конкреций, полученные при поглощении металлов из 0,01 н. растворов, превосходят величины сорбционной емкости бузеритовых конкреций, полученные при сорбции металлов из концентрированных растворов, независимо от класса крупности материала.

Таким образом, полученный методом кислотно-щелочного модифицирования океанических конкреций сорбент ионов металлов характеризуется высокими сорбционными емкостями и ярко выраженной групповой селективностью к ионам цветных и редких металлов. Сорбционные емкости модифицированных (бёрнесситовых) конкреций

Таблица 53

Равновесная сорбционная емкость бёрнесситовых конкреций по Mo в зависимости от состава и pH раствора (обр. 8)

Состав исходного раствора	pH раств-вор	Сорбц. емкость по Mo, мг-экв/г	Степень извлечения металлов из бёрнесситовых конкреций, %					
			Zn	Cu	Ni	Co	Mn	Fe
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 27 г Mo/l	9,30	3,20	17,4	12,3	4,8	2,6	0,68	–
Na_2MoO_4 10 г Mo/l	9,10	1,75	11,3	6,8	3,3	1,7	0,50	–
Na_2MoO_4 H_2SO_4 10 г Mo/l 50 г/l	0,95	4,86	65,0	50,0	27,1	7,30	4,03	46,6
Na_2MoO_4 H_2SO_4 10 г Mo/l 100 г/l	0,80	4,76	95,0	82,5	28,8	8,65	4,12	54,4
Na_2MoO_4 H_2SO_4 10 г Mo/l 250 г/l	0,65	4,12	99,6	98,7	58,0	11,3	4,24	93,2

уменьшением размера частиц. Характер кривых для всех изученных классов одинаков. При низких содержаниях противоиона в сорбенте обмен протекает значительно интенсивнее, чем при высоких содержаниях. Для всех изученных классов отмечается сохранение высоких скоростей сорбции металлов, особенно, в начальной стадии процесса (до 1 ч), что объясняется чрезвычайно развитой удельной поверхностью (около 300 см²/г) и высокой пористостью (50–60% объема) марганцевых минералов модифицированных конкреций.

Результаты влияния температуры растворов на скорость сорбции катионов металлов приведены на рис. 52. При повышенной температуре растворов скорость сорбции цветных металлов возрастает, но носит при этом дифференцированный характер. Для меди относительные изменения скорости незначительны, тогда как для свинца и никеля скорость сорбции при повышенной температуре возрастает в среднем на 15–20%. Равновесная сорбционная емкость по свинцу, меди и

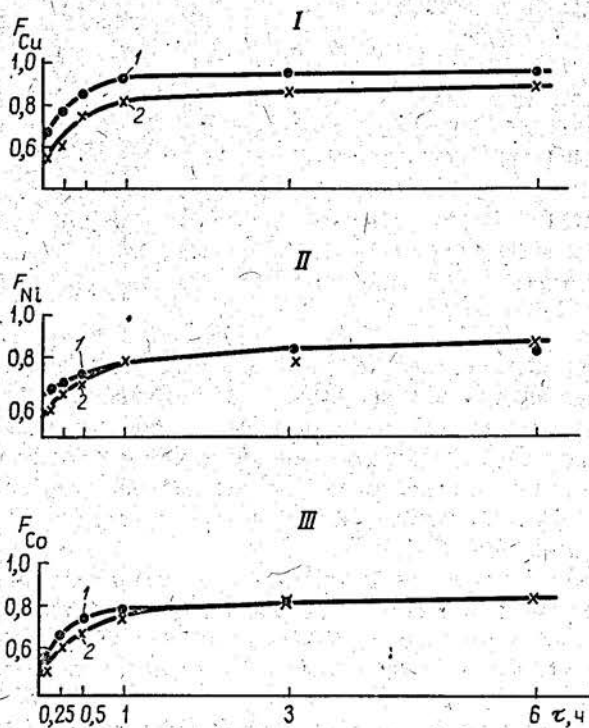


Рис. 51. Кинетические кривые сорбции Cu (I), Ni (II) и Co (III) в зависимости от размера частиц сорбента.

$C_{Cu, Ni, Co} = 1$ г-экв/л; Ж: Т = 200

никелю при повышенной температуре реализуется в интервале 3–6 ч, тогда как при нормальной температуре она устанавливается в течение 1–2 сут.

Таким образом, полученный сорбент металлов характеризуется высокими кинетическими параметрами сорбции цветных и редких металлов, для которых наблюдается эквивалентность и необратимость обмена в системе Na – цветной (редкий) металл.

Изотермы ионного обмена катионов цветных металлов на модифицированных конкрециях. Общая картина сорбционных свойств бернесситовых конкреций была бы неполной без рассмотрения вопроса о влиянии внешних факторов – концентрации и соотношения извлекаемых компонентов – на сорбцию металлов из растворов сложного состава в равновесных условиях. Изучение поведения катионов цветных металлов при их одновременной сорбции на марганцевых минералах сорбента позволит установить важное свойство этих образований – селективность к катионам металлов.

Сорбция металлов в равновесных условиях изучалась между

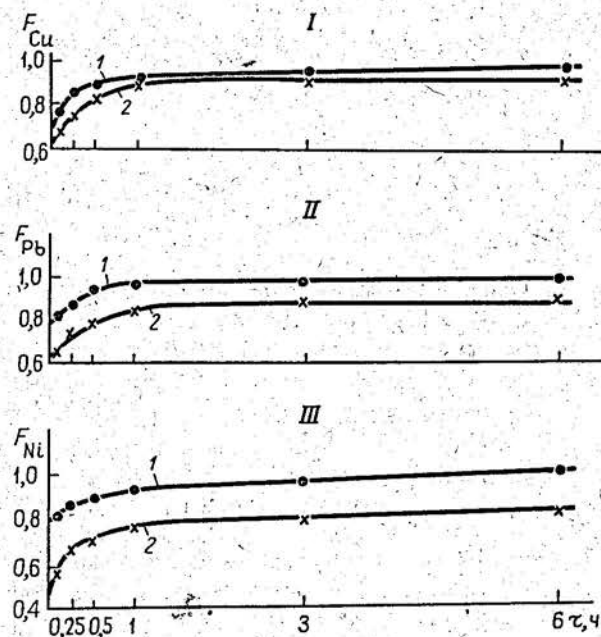


Рис. 52. Кинетические кривые сорбции Cu (I), Pb (II) и Ni (III) в зависимости от температуры растворов на модифицированных (бернесситовых) конкрециях.

$C_{Cu, Ni, Pb} = 1$ г-экв/л; Ж: Т = 200; класс 0,50 ... 0,25 мм для Cu и Ni и 0,25 ... 0,10 мм для Pb

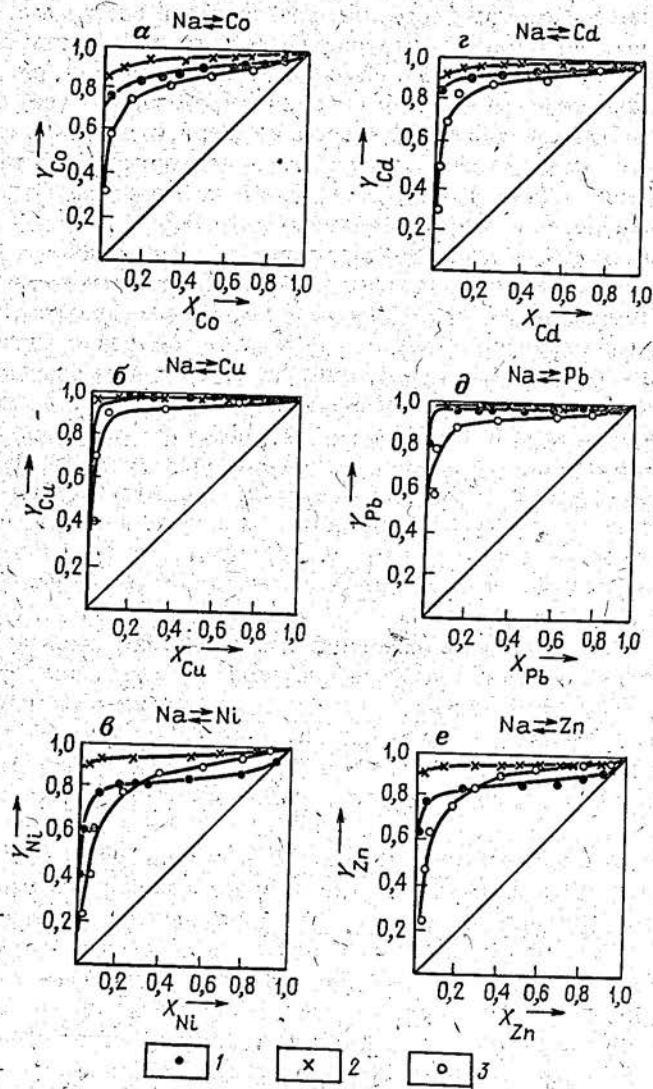


Рис. 53. Изотермы обмена $\text{Na}^+ \rightleftharpoons$ цветной Me^{2+} на модифицированных (бёрнесситовых) конкрециях:

$\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Cu, Ni, Co, Zn, Pb, Cd}$;

а - $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$; б - $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$; в - $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}$; г - $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}$; д - $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$; е - $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$. 1 - прямые; 2 - обратные; 3 - расчетные данные

монокатионными формами сорбента и нитратными растворами солей металлов при постоянной суммарной концентрации противоионов ($C_{\text{Me}_1} + C_{\text{Me}_2} = 0,1 \text{ н.}$). Изотермы обмена Na -цветной металл (рис. 53) и цветных металлов $\text{Me}_1 - \text{Me}_2$ (рис. 54) показывают, что для всех систем наблюдается слабая зависимость состава твердой фазы от состава равновесного раствора и отсутствие обратимости, при этом "обратные" изотермы ($\text{Me}_2^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ и $\text{Me}_1^{2+} \rightarrow \text{Me}_2^{2+}$) располагаются выше "прямых" ($\text{Na}^+ \rightarrow \text{Me}_2^{2+}$ и $\text{Me}_1^{2+} \rightarrow \text{Me}_2^{2+}$). В системах $\text{Cu}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ и $\text{Ni}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$ соответственно Cu - и Ni -формы не обнаруживают селективность к Co^{2+} и Zn^{2+} во всем интервале концентраций противоионов в растворе. Изотермы обмена $\text{Ni}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ и $\text{Cd}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ характеризуются тем, что Ni - и Cd -формы проявляют селективность к катионам Co на начальных участках изо терм, а затем происходит изменение избирательности с увеличением концентрации противоиона (Co^{2+}). Несколько иной вид отмечается для изо терм $\text{Ni}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ и, особенно, $\text{Cu}^{2+} - \text{Pb}^{2+}$, что объясняется повышенной (по сравнению с другими монокатионными формами) селективностью Ni -формы к катионам Cu^{2+} , а Cu -формы к катионам Pb^{2+} , хотя и в этих случаях наблюдается изменение избирательности. Отсутствие обратимости обмена во всех системах свидетельствует о сложном механизме сорбции цветных металлов, начальная стадия которого заключается в протекании ионообменных реакций с последующим взаимодействием и прочной фиксацией сорбированных катионов металлов по внутрискристаллическому объему бёрнесситовых конкреций. В целом можно констатировать: результаты изучения равновесной сорбции металлов методом построения изо терм показывают, что бёрнесситовые, так же как и бузеритовые, конкреции характеризуются ярко выраженной селективностью к катионам цветных металлов.

Совокупность взаимосвязанных причин: полиминеральность океанических ЖМК, а следовательно, и невозможность однозначного определения, какая из минеральных фаз (прежде всего марганцевых) является ответственной за поглощение металлов, сложный механизм сорбции катионов цветных металлов не позволила нам провести количественный анализ изо терм обмена в случае исходных конкреций. Для бёрнесситовых конкреций такой анализ был проведен при изучении ионообменных равновесий в системе $\text{Na} -$ цветной металл, для каждой пары обменивающихся ионов рассчитаны термодинамические параметры ионного обмена (табл. 57). Это стало возможным в связи со значительным уменьшением минеральных компонентов в процессе получения сорбента, т. е. Na -форму сорбента можно условно считать мономинеральной, представленной бёрнесситом. Присутствующие в модифицированных конкрециях кварц и полевой шпат, как известно, сорбционными свойствами не обладают и, следовательно, в указанных ионообменных реакциях участия не принимают.

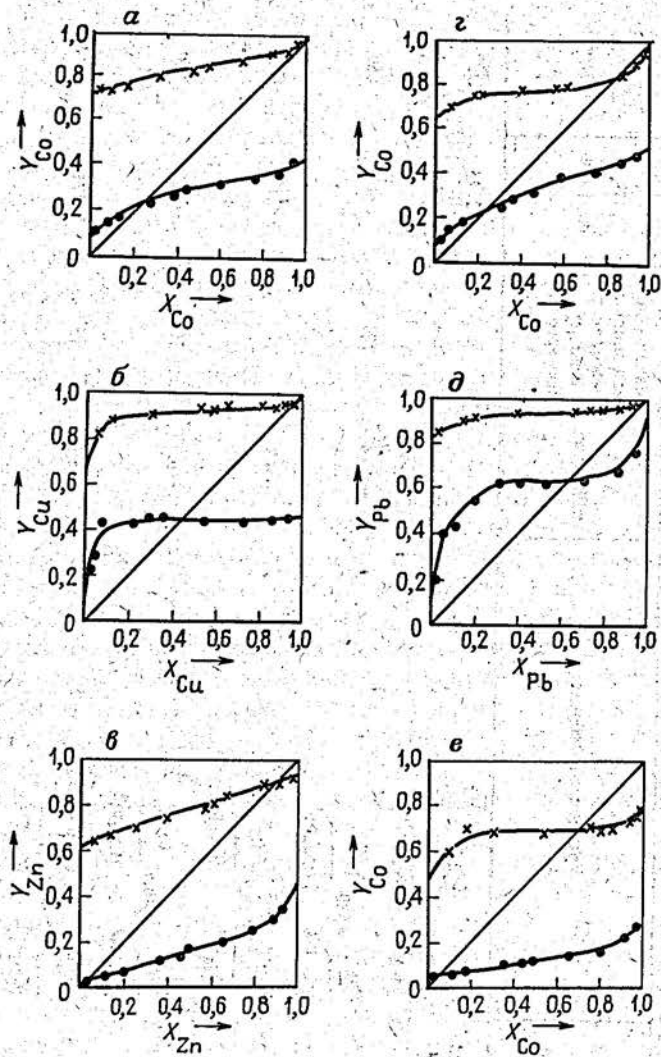


Рис. 54. Изотермы обмена цветных металлов на модифицированных (берсеситовых) concreциях:

а - $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$; б - $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$; в - $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$; г - $\text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$; д - $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$; е - $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$.

Условные обозначения см. на рис. 53

Таблица 57

Термодинамические параметры ионного обмена катионов цветных металлов на модифицированных concreциях (концентрация раствора 1 н., $t = 22^\circ\text{C}$)

Обменные ионы	Константа		Уравнение изотермы	ΔG° , кДж/моль	Максимальная ошибка между теор. и эксперим. изотермой, $\Delta\%$	ΔG° , кДж/моль	ΔG° , кДж/моль
	равновесия	n					
$2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	602	0,57	$\frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{(C_{\text{Na}^+})^2} = 602 \frac{C_{\text{Na}^+}^{0,57}}{(C_{\text{Na}^+})^2}$	-15,7	10	-1243	1127
$2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	580	0,54	$\frac{C_{\text{Pb}^{2+}}}{(C_{\text{Na}^+})^2} = 580 \frac{C_{\text{Na}^+}^{0,54}}{(C_{\text{Na}^+})^2}$	-15,4	10	-665	650
$2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cd}^{2+}$	18,2	0,38	$\frac{C_{\text{Cd}^{2+}}}{(C_{\text{Na}^+})^2} = 18,2 \frac{C_{\text{Na}^+}^{0,38}}{(C_{\text{Na}^+})^2}$	-6,9	10	-1197	1190
$2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	16,5	0,37	$\frac{C_{\text{Zn}^{2+}}}{(C_{\text{Na}^+})^2} = 16,5 \frac{C_{\text{Na}^+}^{0,37}}{(C_{\text{Na}^+})^2}$	-6,9	10	-967	960
$2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	11	0,27	$\frac{C_{\text{Ni}^{2+}}}{(C_{\text{Na}^+})^2} = 11 \frac{C_{\text{Na}^+}^{0,27}}{(C_{\text{Na}^+})^2}$	-5,9	15	-1243	1237
$2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	12	0,27	$\frac{C_{\text{Zn}^{2+}}}{(C_{\text{Na}^+})^2} = 12 \frac{C_{\text{Na}^+}^{0,27}}{(C_{\text{Na}^+})^2}$	-6,1	12	-1243	1237

Обмен на Na-форме модифицированных конкреций можно описать химическим уравнением



где индексы "р" и "т" относятся к жидкой и твердой фазе.

Уравнение изотермы ионного обмена можно описать эмпирической формулой [36]

$$\frac{C_{\text{Me}^T}}{(C_{\text{Na}^T})^2} = K_p \left[\frac{C_{\text{Me}^P}}{(C_{\text{Na}^P})^2} \right]^n, \quad (3.2)$$

где C_{Me^T} и C_{Na^T} — количество молей Me^{2+} и Na^+ на 1 г конкреций; C_{Me^P} и C_{Na^P} — молярные концентрации Me^{2+} и Na^+ в растворе; K_p — константа равновесия; n — константа характеризующая ионит, причем $n < 1$.

Введем обозначения $\frac{C_{\text{Me}^T}}{(C_{\text{Na}^T})^2} = Z$, а $\frac{C_{\text{Me}^P}}{(C_{\text{Na}^P})^2} = X$.

Тогда уравнение (3.2) примет вид

$$Z = K_p X^n. \quad (3.3)$$

Для нахождения величин K_p и n прологарифмируем уравнение (3.3)

$$\ln Z = \ln K_p + n \ln X. \quad (3.4)$$

Зависимость $\ln Z = f(\ln X)$ является линейной функцией, на графике значение $\ln K_p$ будет равно отрезку, отсеченному на оси ординат, а n — тангенсу угла наклона графика. Из опытных данных строим график $\ln Z = f(\ln X)$ (рис. 55), находим соответствующие значения K_p и n , записываем уравнение изотермы обмена и, зная K_p , находим ΔG^0 . Все эти данные для обмена металлов на Na-форме модифицированных конкреций приведены в табл. 57.

Значения $n < 1$ свидетельствуют о нахождении в бернесситовых конкрециях различных ионообменных групп, подчиняющихся закону действующих масс, но с различными константами равновесия, и чем больше эти различия, тем меньше значения n . Подтверждением этому предположению может также служить ярко выраженные S-образные изотермы Ni и Zn (см. рис. 54).

Рассмотрим ΔG^0 реакции ионного обмена. Для реакции (3.1) запишем уравнение гиббсовой энергии в следующем виде:

$$\Delta G^0 = 2G_{\text{Na}^T} - G_{\text{Me}^T} + G_{\text{Me}^P} - 2G_{\text{Na}^P}, \quad (3.5)$$

где G_{Na^T} и G_{Me^T} — гиббсовы энергии гидротации; G_{Me^P} и G_{Na^P} — гиббсовы энергии взаимодействия Na^+ и Me^{2+} с марганцевыми минералами;

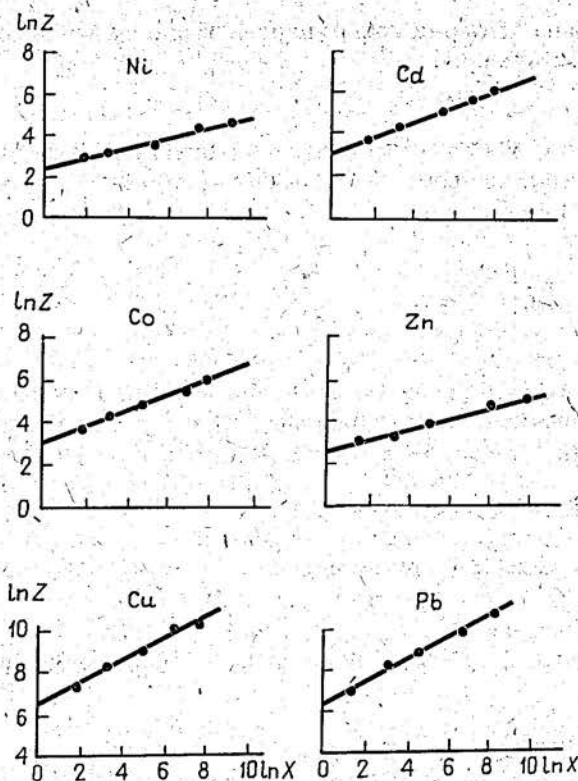


Рис. 55. Зависимость отношений содержаний металлов в твердой фазе модифицированных конкреций от их отношений в жидкой фазе.

Данные взяты из "прямых" изотерм обмена, рис. 53

ΔG^0 — изменение энергии взаимодействия непосредственно при ионном обмене. Тогда, зная ΔG^0 , и найдя из справочных данных ΔG_{Me^T} и ΔG_{Na^T} находим ΔG^0 . Уменьшение ΔG^0 от никеля к свинцу совпадает с приведенным выше рядом селективности.

Сорбция цветных металлов из многокомпонентных растворов. Как показали приведенные выше экспериментальные результаты, модифицированные конкреции интенсивно концентрируют цветные металлы из одно- и двухкомпонентных растворов. Однако эти данные не позволяют оценить относительное сродство катионов цветных металлов к полученному сорбенту. Для определения этой важной характеристики любого сорбента проведено изучение закономерностей распределения цветных металлов между модельными многокомпонентными раство-

рами и двумя минералого-геохимическими типами исходных, а также модифицированных конкреций в равновесных статических условиях и рассчитаны равновесные коэффициенты распределения (K_p).

Полученные результаты показывают, что в изученных концентрационных условиях равновесные коэффициенты распределения для цветных металлов для обоих типов конкреций характеризуются большими значениями, при чем значения коэффициентов распределения на модифицированных конкрециях в несколько раз больше значений коэффициентов распределения исходных конкреций (табл. 58). Цветные металлы можно расположить в следующем ряду возрастающего сродства к исходным конкрециям и сорбенту на их основе: $Ni < Co < Cu$, который соответствует возрастанию коэффициентов распределения. Увеличение концентрации макрокомпонентов (Na, K, Ca, Mn) раствора приводит к существенному уменьшению равновесных коэффициентов распределения цветных металлов, однако порядок возрастания этих коэффициентов и, соответственно, ряд селективности остаются без изменений.

Изучение сорбции микроколичеств цветных металлов (Cu, Ni, Co и Pb) на фоне макрокомпонента раствора (Na) от времени поглощения на исходных, модифицированных конкрециях и их производных выявило ряд особенностей концентрирования этих металлов в твердой фазе (табл. 59) [45].

Таблица 58

Концентрирование цветных металлов на исходных и модифицированных конкрециях их многокомпонентных растворов (класс 0,25 ... 0,10 мм, Ж: Т = 10)

Состав раствора, г/л	Равновесные коэффициенты распределения								
	$K_{Me_r} = \frac{C_{Me_r}}{P_{Me_r}} \cdot \frac{mg-экв/г}{mg-экв/мл}$								
	Модифицированные конкреции						Исходные конкреции		
	Обр. 8			Обр. 2			Обр. 2		
	Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni
Cu - 1,5, Ni - 1,7, Co - 0,4, Na - 2,3, K - 3,9, Ca - 2,0, Mn - 2,7	456,7	69,5	25,3	454,8	68,8	25,2	296	26,8	4,6
Cu - 1,5, Ni - 1,7, Co - 0,4, Na - 6,9, K - 10,8, Ca - 6,0, Mn - 8,1	154,4	42,7	9,1	155,3	42,3	9,6	72	16,4	2,5

Таблица 59

Концентрирование металлов на исходных и модифицированных конкрециях из многокомпонентных растворов (Ж: Т = 100, $C_{Na} = 2,3$ мг/мл, $C_{Cu}, Ni, Co, Pb = 0,01$ мг/мл, $t = 22^\circ C$)

№ обр.	Катионная форма	Условие получения	Время сорбции, мин	Степень извлечения металлов из раствора, %					Коэффициент распределения K_p						
				Cu	Pb	Co	Ni	Cu	Pb	Co	Ni				
10	Вернадитовые конкреции		15	96,7	98,0	94,0	82,0	4,36·10 ³	4,87·10 ³	1,55·10 ³	4,50·10 ²				
			60	98,8	100,0	98,0	93,4	9,33·10 ³	6,20·10 ⁴	5,0·10 ³	1,53·10 ³				
			180	99,7	100,0	99,3	97,1	3,40·10 ⁴	6,20·10 ⁴	1,56·10 ⁴	3,42·10 ³				
			300	100,0	100,0	99,6	97,8	5,60·10 ⁴	6,20·10 ⁴	2,57·10 ⁴	4,58·10 ³				
	Н-ф ₁ (вернадит)	Обработка исходных конкреций 4 н.		15	65,6	96,6	50,0	2,0	1,75·10 ²	2,65·10 ³	1,00·10 ²	2,65			
				60	73,0	100,0	73,5	5,0	2,70·10 ²	4,0·10 ⁴	2,70·10 ²	4,60			
				180	82,0	100,0	88,2	12,0	4,30·10 ²	4,0·10 ⁴	7,50·10 ²	8,55			
	Н-ф ₂ (вернадит)	Обработка исходных конкреций 4 н.		300	83,6	100,0	91,2	14,0	5,15·10 ²	4,0·10 ⁴	1,17·10 ³	16,0			
				15	66,4	86,6	46,5	5,0	1,95·10 ²	2,65·10 ³	86,0	4,52			
				60	73,0	100,0	67,0	7,0	2,65·10 ²	4,0·10 ⁴	1,60·10 ²	5,70			
Na-ф ₁ (вернадит)	H ₂ SO ₄ при t = 75°C	Получена из Н-ф ₂ обработкой 1 н. NaNO ₃	180	80,3	100,0	80,9	14,0	4,25·10 ²	4,0·10 ⁴	4,15·10 ²	9,25				
			300	87,3	100,0	88,2	17,0	6,55·10 ²	4,0·10 ⁴	7,50·10 ²	21,3				
			15	62,1	97,4	39,0	26,0	3,2·10 ⁴	3,2·10 ⁴	65,0	30,0				
			60	79,5	100,0	64,2	29,6	3,80·10 ²	2,0·10 ⁴	1,70·10 ²	40,0				
Na-ф ₂ (вернадит)	Получена из Н-ф ₂ обработкой 1 н. NaOH		180	86,0	100,0	76,5	36,0	6,15·10 ²	2,0·10 ⁴	3,30·10 ²	56,0				
			300	90,4	100,0	82,7	41,5	8,85·10 ²	2,0·10 ⁴	5,25·10 ²	73,0				
			15	97,4	98,7	95,4	83,6	3,75·10 ³	7,60·10 ³	2,07·10 ³	5,10·10 ²				
			60	98,6	99,5	98,7	92,4	7,04·10 ³	2,00·10 ⁴	7,60·10 ³	1,22·10 ³				
			180	99,5	100,0	100,0	97,2	2,00·10 ⁴	2,04·10 ⁵	3,68·10 ⁴	3,47·10 ³				
			300	100,0	100,0	100,0	98,5	3,37·10 ⁴	2,04·10 ⁵	3,68·10 ⁴	6,56·10 ³				

№ обр.	Катионная форма	Условие получения	Время сорбции, мин	Степень извлечения металлов из раствора, %					Коэффициент распределения K_p					
				Cu	Pb	Co	Ni	Cu	Pb	Co	Ni			
8	Бузеритовые конкреции		15	98,0	96,7	92,5	86,7	4,90·10 ³	4,90·10 ³	1,23·10 ³	6,52·10 ²			
			60	99,6	98,8	95,4	93,5	2,50·10 ⁴	8,23·10 ³	2,07·10 ³	1,64·10 ³			
			180	100,0	99,7	98,2	96,8	7,0·10 ⁴	3,32·10 ⁴	5,45·10 ³	3,02·10 ³			
			300	100,0	100,0	99,3	98,8	7,60·10 ⁴	5,40·10 ⁴	1,42·10 ⁴	8,23·10 ³			
			15	69,4	95,2	46,6	47,5	2,27·10 ²	1,98·10 ³	84,1	4,98			
			60	76,2	99,4	62,7	71,3	3,20·10 ²	1,66·10 ⁴	1,68·10 ²	7,68			
			180	83,5	100,0	78,8	12,6	6,86·10 ²	1,00·10 ⁵	3,72·10 ²	14,4			
			300	90,7	100,0	89,2	15,3	9,75·10 ²	1,00·10 ⁴	8,26·10 ²	18,1			
			15	67,7	95,0	47,7	5,35	2,10·10 ²	1,90·10 ³	88,7	5,65			
			60	75,6	99,8	60,4	7,86	3,10·10 ²	5,00·10 ⁴	1,53·10 ²	8,53			
			180	81,8	100,0	76,2	11,8	4,50·10 ²	3,64·10 ⁵	3,20·10 ²	13,4			
			300	91,3	100,0	88,5	14,5	1,05·10 ³	3,64·10 ⁵	7,70·10 ²	17,0			
8	Na-ф ₁ (бёрнессит)	Получена из H-ф ₂ обработки NaNO ₃	15	69,0	98,0	48,2	29,3	2,00·10 ⁴	4,90·10 ³	93,0	41,4			
			60	82,6	99,5	61,8	35,2	4,75·10 ²	2,00·10 ⁴	1,62·10 ²	54,3			
			180	89,4	100,0	75,7	40,4	8,43·10 ²	2,07·10 ⁵	3,12·10 ²	67,8			
			300	94,8	100,0	87,6	45,8	1,82·10 ³	2,07·10 ⁵	7,06·10 ²	84,5			
			15	96,6	97,6	94,5	88,8	2,84·10 ³	4,06·10 ³	1,72·10 ³	7,93·10 ²			
			60	98,8	99,8	96,8	84,3	8,20·10 ³	5,00·10 ⁴	3,03·10 ³	1,65·10 ³			
			180	100,0	100,0	98,3	97,4	9,25·10 ⁴	3,64·10 ⁵	5,78·10 ³	3,45·10 ³			
			300	100,0	100,0	100,0	99,2	9,25·10 ⁴	3,64·10 ⁵	7,90·10 ³	4,84·10 ³			
			8	Na-ф ₂ (бёрнессит)	Получена из H-ф ₂ обработки NaOH	15	98,0	96,7	92,5	86,7	4,90·10 ³	4,90·10 ³	1,23·10 ³	6,52·10 ²
						60	99,6	98,8	95,4	93,5	2,50·10 ⁴	8,23·10 ³	2,07·10 ³	1,64·10 ³
						180	100,0	99,7	98,2	96,8	7,0·10 ⁴	3,32·10 ⁴	5,45·10 ³	3,02·10 ³
						300	100,0	100,0	99,3	98,8	7,60·10 ⁴	5,40·10 ⁴	1,42·10 ⁴	8,23·10 ³
15	69,4	95,2				46,6	47,5	2,27·10 ²	1,98·10 ³	84,1	4,98			
60	76,2	99,4				62,7	71,3	3,20·10 ²	1,66·10 ⁴	1,68·10 ²	7,68			
180	83,5	100,0				78,8	12,6	6,86·10 ²	1,00·10 ⁵	3,72·10 ²	14,4			
300	90,7	100,0				89,2	15,3	9,75·10 ²	1,00·10 ⁴	8,26·10 ²	18,1			
15	67,7	95,0				47,7	5,35	2,10·10 ²	1,90·10 ³	88,7	5,65			
60	75,6	99,8				60,4	7,86	3,10·10 ²	5,00·10 ⁴	1,53·10 ²	8,53			
180	81,8	100,0				76,2	11,8	4,50·10 ²	3,64·10 ⁵	3,20·10 ²	13,4			
300	91,3	100,0				88,5	14,5	1,05·10 ³	3,64·10 ⁵	7,70·10 ²	17,0			

Сорбция микроколичеств всех цветных металлов на бузеритовых и вернадитовых конкрециях (обр. 2 и 10, соответственно) протекает одинаково, достигая за короткий промежуток времени (15 мин) практически полного извлечения меди, свинца и кобальта (92,5–98,0%) и несколько меньшего извлечения никеля (~87 и 82, соответственно). С увеличением времени сорбции полное извлечение Cu на бузеритовых конкрециях достигается за 3 ч, на вернадитовых – за 5 ч, а для Pb наблюдается обратная зависимость – вернадитовыми конкрециями он полностью поглощается за 1 ч, тогда как бузеритовыми – за 5 ч. Для Co и Ni 100% извлечения на обоих типах конкреций достичь не удается, но при этом отмечается, что Co больше извлекается вернадитовыми, а Ni – бузеритовыми конкрециями.

Концентрирование свинца на водородных формах вернадита и бёрнессита протекает так же, как и на исходных конкрециях: на вернадите за 15 мин сорбции степень извлечения его из раствора составила 96,6%, за 60 мин достигается 100%-ая сорбция, а на бёрнессите полное извлечение свинца наступает через 3 ч. Обработка водородных форм вернадита и бёрнессита раствором соли натрия не оказывает влияние на извлечение Pb из раствора, т. е. наблюдается та же тенденция, что и в случае сорбции на водородных формах соответствующих конкреций.

Сорбция меди на водородных формах вернадита и бёрнессита, а также на продукте кислотно-солевой обработки минералов протекает значительно медленнее, чем на исходных конкрециях, и за время нашего эксперимента максимальное извлечение меди из раствора не достигается, при этом поглощение ее бёрнесситом выше, чем вернадитом.

Кобальт на водородных и натриевой (солевой) формах бёрнессита и вернадита сорбируется одинаковым образом. Наблюдается общая закономерность: в интервале времени 15–60 мин происходит резкое увеличение степени извлечения металла из раствора (в 1,3–1,5 раза), но с увеличением времени сорбция до 5 ч 100%-го извлечения кобальта из раствора не происходит. Сорбция кобальта аналогична сорбции свинца, но противоположна сорбции меди, т. е. за одинаковые временные интервалы Co в больших количествах концентрируется в вернадите, чем в бёрнессите.

Концентрирование никеля на водородных и натриевой (солевой) формах вернадита и бёрнессита протекает совершенно иначе, по сравнению с другими цветными металлами. Независимо от того, при каких условиях получены водородные формы минералов, максимальная степень извлечения никеля из растворов за 5 ч сорбции составляет всего 14–18,5%, а на Na-формах бёрнессита и вернадита 45,8 и 41%, соответственно, от исходного содержания этого металла в растворе, что значительно меньше, чем при сорбции его на исходных конкреци-

ях. Такое незначительное извлечение никеля из раствора объясняется, по-видимому, низким сродством этого металла к водородным и натриевой (солевой) формам бёрнесситовых и вернадитовых конкреций.

Щелочная обработка водородных форм бёрнессита и вернадита, полученных при повышенной температуре, оказывает существенное влияние на сорбцию цветных металлов из растворов сложного состава. Концентрирование всех цветных металлов на натриевой (Na-F_2) форме изучаемого сорбента независимо от его минерального состава протекает так же, как и на исходных вернадитовых и бузеритовых конкрециях, с высокими скоростями: за 15 мин сорбции извлечение Cu , Pb и Co составляет 94,5–98,7%, Ni несколько меньше – 83,5–89%. Наблюдаются следующие особенности данного процесса. Концентрирование Pb и Co на Na -форме сорбента вернадитового состава аналогично сорбции его на исходном минерале и его производных, т. е. 100%-ое извлечение Pb наблюдается через 1 ч, тогда как на Na -форме бёрнесситового сорбента полное извлечение Pb достигается через 3 ч. Аналогичная картина наблюдается и для кобальта, который полностью сорбируется на вернадитовом сорбенте через 3 ч, а на бёрнесситовом – через 5 ч. Для меди наблюдается противоположная зависимость: 100%-ая сорбция данного металла на бёрнесситовом сорбенте достигается за 3 ч, а на вернадитовом за 5 ч. Никель в условиях нашего эксперимента и на модифицированных марганцевых минералах полностью не извлекается, но при этом отмечается, что на протяжении всего временного интервала извлечение его из раствора несколько выше на бёрнесситовых, чем на вернадитовых конкрециях.

Зависимость коэффициентов распределения от времени сорбции показала, что для бузерита, вернадита, бёрнессита и их производных наблюдается ярко выраженная селективность к свинцу, меди и кобальту (см. табл. 59). Независимо от минерального состава конкреций наблюдаются следующие ряды возрастания селективности:

бузеритовые, вернадитовые, бёрнесситовые
 $(\text{H-F}_{1,2}$ и $\text{Na-F}_1)$ конкреции: $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Cu} < \text{Pb}$;
 Сорбент на основе вернадита: $\text{Ni} < \text{Cu} < \text{Co} < \text{Pb}$;
 Сорбент на основе бёрнессита: $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Cu} < \text{Pb}$.

Полученные ряды селективности изучаемого сорбента совпадают с установленными ранее рядами возрастающего сродства металлов к марганцевым минералам конкреций. Важно также отметить, что результаты сорбции микроколичеств кобальта и никеля на водородных формах марганцевых минералов конкреций позволяют использовать последние для разделения этих металлов при совместном их нахождении из растворов различного состава.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что полученный методом кислотно-щелочного модифицирования

океанических конкреций марганцевый сорбент характеризуется высокими сорбционными ёмкостями и селективностью к цветным и редким металлам, улучшенными по сравнению с исходными (бузеритовыми) конкрециями кинетическими факторами сорбции металлов, проявляет химическую устойчивость к растворам электролитов.

О многократном использовании модифицированных конкреций в процессах "сорбция–десорбция". Химико-структурная устойчивость сорбента на основе океанических конкреций (подробно рассматривается в разд. 3.1.4) ставит вопрос о многократном использовании его в процессах "сорбция–десорбция". В свою очередь, использование сорбента в таких циклах ставит вопрос о регенерации его после стадии десорбции. Для оценки возможности многократного использования модифицированных конкреций в процессах "сорбция–десорбция–регенерация–сорбция" было проведено два цикла указанного процесса (рис. 56, 57). Эксперимент проводился на Cu , Cd и Li -формах изучаемого сорбента.

При получении модифицированных конкреций было установлено, что только щелочная обработка водородной формы приводит к увеличению ёмкости сорбента. Поэтому регенерацию H -формы, полученной после десорбции металлов из соответствующих монокатионных форм конкреций, осуществляли растворами гидроксидов щелочных металлов в тех же условиях, что и при получении сорбента. Статическая обменная ёмкость продукта регенерации по щелочным металлам составила 1,70 мг-экв/г. Таким образом, можно считать, что наблюдается практически полное восстановление ёмкости (1,85 мг-экв/г при получении сорбента) по щелочным металлам. Затем Na - и K -формы

Таблица 60

Содержание металлов в модифицированных конкрециях после циклов "сорбция–десорбция"

Катионная форма сорбента	Содержание Me в монокатионной форме, мг-экв/г	Степень извлечения Me из монокатионных форм, %	Содержание Me в монокатионных формах после регенерации сорбента, мг-экв/г		Степень извлечения Me из монокатионных форм, %	Содержание Me в монокатионных формах после регенерации сорбента, мг-экв/г
			1 цикл	2 цикл		
Cu	2,45	88,7	2,30	91,3	2,25	
Cd	2,54	96,3	2,33	97,8	2,20	
Li	1,46	94,3	1,32	96,7	1,17	
Li	2,20	92,0	2,08	94,8	1,94	
Li	2,55	90,5	2,45	94,2	2,20	

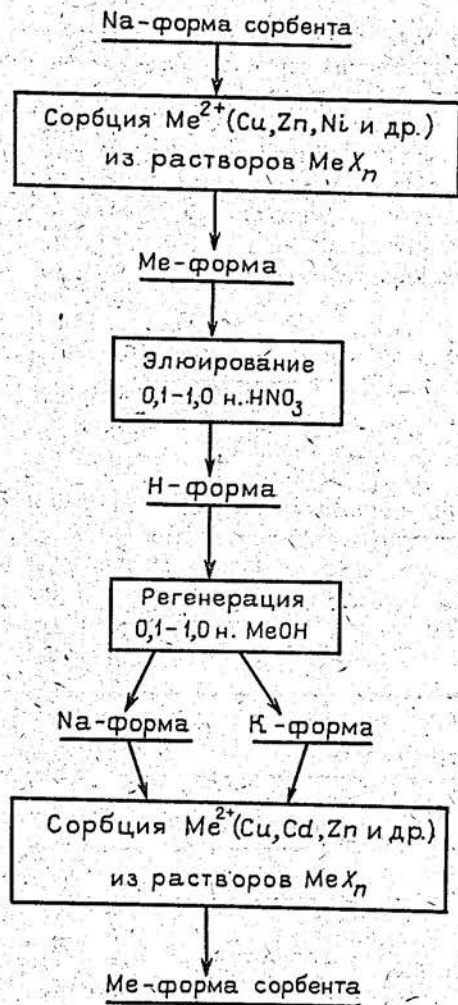


Рис. 56. Принципиальная схема многократного использования модифицированных конкреций при сорбции ионов цветных металлов

сорбента контактировали с растворами солей Cu и Cd для получения монокатионных форм, после чего весь цикл был повторен (табл. 60). Ёмкость сорбента по цветным металлам после второго цикла "сорбция-десорбция" также оставалась высокой. Сорбционная ёмкость модифицированных конкреций по Na после регенерации H-формы во втором цикле также была высокой и составляла 1,60–1,65 мг-экв/г.

Для лития, в зависимости от того, из каких растворов (по значениям pH) сорбируется данный металл, возможны различные способы осуществления указанного выше процесса.

Если Li сорбируется из раствора типа LiOH на водородной форме модифицированных конкреций, то регенерация сорбента исключается, так как наблюдается интенсивное поглощение данного металла, о чем свидетельствуют высокие значения сорбционной ёмкости. В случае, когда сорбция Li проводится из растворов солей лития, то регенерация водородной формы сорбента, как и в случае цветных металлов, нужно проводить растворами гидроксидов щелочных металлов. Прорегенировав указанным образом H-форму, равновесная сорбционная ёмкость по Na составляла в 1-м и 2-м циклах 1,60–1,70 мг-экв/г. Сорбционная

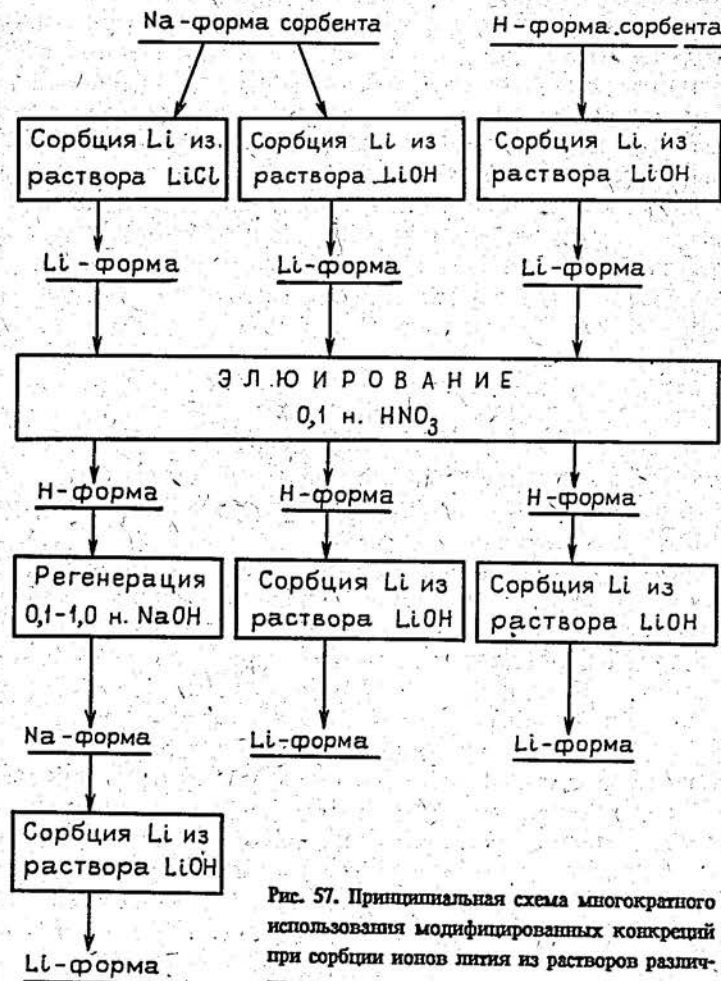


Рис. 57. Принципиальная схема многократного использования модифицированных конкреций при сорбции ионов лития из растворов различного состава

ёмкость восстановленной формы сорбента по Li несколько снизилась, оставаясь, по-прежнему, достаточно высокой.

Таким образом, растворы гидроксидов щелочных металлов можно считать высокоэффективным регенерирующим агентом, после обработки которым наблюдается значительная сорбция цветных и редких металлов модифицированными конкрециями. Данное свойство сорбента и его химико-структурная устойчивость при многократном контактировании с растворами различных электролитов позволяет считать модифицированные конкреции сорбентом многоразового использования.

Таким образом, представленные в настоящем разделе экспериментальные данные позволяют говорить, что методом кислотно-щелочного модифицирования океанических конкреций получен новый сорбент ионов металлов, характеризующийся высокими сорбционными ёмкостями и селективностью к цветным и редким металлам, улучшенными кинетическими факторами сорбции по сравнению с исходными (бузеритовыми) конкрециями. Сорбент на основе ЖМК проявляет химическую устойчивость в растворах минеральных кислот, щелочей и солей металлов и может рассматриваться как сорбент многократного использования в процессах концентрирования и разделения металлов. Для более полной характеристики полученного сорбента рассмотрим его с минералого-структурных позиций.

3.1.3. КИСЛОТНАЯ БЁРНЕССИТИЗАЦИЯ БУЗЕРИТА-I В РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Важным дополнением к изучению любого неорганического сорбента (ионообменной смолы) является установление наряду с физико-химическими характеристиками его структурных особенностей. Взаимосвязь между ними позволяет не только однозначно интерпретировать протекающие на нем процессы "сорбции-десорбции", проводить количественный анализ этих процессов, но и устанавливать при каких условиях среды (концентрации, температуре, pH водных растворов электролитов) сорбент проявляет химико-структурную устойчивость. Совокупность проявляемых сорбентом свойств в различных процессах определяет возможные области применения данного сорбента.

В случае, когда сорбентом является природное минеральное образование, эти тенденции приобретают еще большее значение. Это связано прежде всего с тем, что для большинства минералов характерно изменение их фазового состава при изменении условий внешней среды (температуры, давления и др.). В результате таких преобразований возможны два варианта: 1) частичная или полная потеря сорбционных свойств и 2) сохранение, а возможно, и улучшение этих свойств. Океанические конкреции и корки можно отнести как раз к тем уни-

кальным образованиям, которые сочетают в себе оба указанных свойства (что подробно было рассмотрено в разд. 3.1.2). Однако представляло установить, какая из минеральных фаз проявляет эти свойства и при каких параметрах водных растворов электролитов она сохраняет структурную устойчивость.

Взаимодействие марганцевых минералов океанических конкреций и корок с водными растворами солей щелочных, щелочно-земельных, цветных и редких металлов не приводит к их структурным преобразованиям. И только в результате ионообменных реакций с концентрированными растворами солей никеля и кобальта наблюдается перестройка структуры бузерита-I в структуру асболана. Не менее интересным представлялся вопрос изучения поведения марганцевых минералов конкреций в кислой среде, т. е. на первой стадии получения изучаемого сорбента. Это имеет важное минералого-технологическое значение, так как большинство схем частично или полностью основаны на процессах выщелачивания конкреций растворами минеральных кислот.

Для установления структурных преобразований марганцевых минералов были использованы продукты кислотного декатионирования конкреций, результаты которого приведены в разд. 2.1, а также продукты дополнительного исследования, полученные обработкой конкреций более концентрированными растворами минеральных кислот.

В результате взаимодействия океанических конкреций (обр. 8) с серной кислотой был установлен эффект кислотной дегидратации, выраженной в превращении бузерита-I в бёрнессит [86]. Структурное преобразование четко фиксируется методом рентгеновской дифрактометрии, который установил, что основным минералом Н-форм конкреций является бёрнессит (табл. 61). На дифрактограммах Н-форм, полученных при нормальной (Н-ф₂) и повышенной (Н-ф₉) температурах, отчетливо видно увеличение интенсивности 0,7 нм, бёрнесситового пика и появление дополнительного отражения с $d \sim 0,360$ нм по сравнению с дифрактограммой исходных конкреций. При этом отмечается, что интенсивность отражения 0,7 нм пика Н-ф₉ намного больше, чем на Н-ф₂ и на обр. 8 конкреций, прокаленных при 110°C в течение 2 ч. Полученные результаты свидетельствуют о более полном и легком переходе бузерита-I в его дегидратированный аналог бёрнессит при взаимодействии конкреций с растворами серной кислоты при повышенной температуре. На дифрактограммах форм отмечаются слабые отражения с $d \sim 0,935$ нм с интенсивностью, сравнимой с интенсивностью прокаленных конкреций (обр. 8, см. табл. 40). Аналогично исходным конкрециям эту фазу определяли методом микродифракции электронов, который идентифицировал ее как асболан. Таким образом, исходя из полученных результатов можно говорить, что асболан

Диагностические пики водородных форм бернесситовых конкреций

Катионная форма	Условия получения	Диагностические пики						Минеральный состав
		d, нм I	d, нм I	d, нм I	d, нм I	d, нм I	d, нм I	
Исходные ЖМК (обр. 8)	Обработка ЖМК H ₂ SO ₄	0,970 4	0,722 1	0,485 3	—	0,244 2	0,142 1	Бз-1, А, Б
Н-Ф ₁	0,1 н.	0,960 4	0,726 1	0,475 2	—	0,242 2	0,142 1	Бз-1, А, Б
Н-Ф ₂	1,0 н.	0,947 3	0,730 2	0,470 1	0,360 1	0,244 2	0,142 1	А, Б
Н-Ф ₃	2,0 н.	0,930 2	0,727 3	—	0,362 1	0,243 2	0,142 1	Б, А
Н-Ф ₄	4,0 н.	0,935 2	0,730 3	—	0,360 1	0,243 2	0,141 1	Б, А
Н-Ф ₅	10,0 н.	0,935 1	0,720 4	—	0,370 1	0,244 2	0,141 1	Б, А
Н-Ф ₆	18,0 н.	0,960 2	0,723 3	0,477 1	0,357 1	0,243 2	0,141 1	Б, Бз-1, А
Н-Ф ₇	(1:1)							
Н-Ф ₈	Концентрированная	0,960 2	0,725 3	0,478 1	0,362 1	0,243 2	0,141 1	Б, Бз-1, А
Н-Ф ₉	Н ₆ +ТМАВг	0,910 2	0,726 3	—	0,360 1	0,244 2	0,142 1	Б, А
Н-Ф ₁₀	0,1 н.	0,950 2	0,724 2	—	—	0,245 2	0,142 1	Б, А
Н-Ф ₁₁	1,0 н.	0,920 1	0,730 4	—	0,358 1	0,244 2	0,141 1	Б, А
Н-Ф ₁₂	2,0 н.	0,930 1	0,725 4	—	0,360 1	0,244 2	0,142 1	Б, А
Н-Ф ₁₃	4,0 н.	0,933 1	0,720 4	—	0,360 1	0,243 2	0,141 1	Б, А
Н-Ф ₁₄	10,0 н.	0,930 1	0,721 4	—	0,360 1	0,244 2	0,141 1	Б, А
Н-Ф ₁₅	18,0 н.	0,940 1	0,725 4	—	0,362 1	0,244 2	0,142 1	Б
	Концентрированная	0,955 2	0,730 2	—	0,364 1	0,243 2	0,141 1	Бз-1, А, Б
	Н ₁₁ +ТМАВг	0,930 2	0,721 4	—	0,357 1	0,243 2	0,142 1	Б, А

— 1115

Н-Ф ₁₆	0,1 н.	0,940 1	0,722 3	—	0,358 1	0,244 2	0,142 1	Б, А
Н-Ф ₁₇	1,0 н.	0,935 1	0,720 3	—	0,360 1	0,244 2	0,141 1	Б, А
Н-Ф ₁₈	2,0 н.	0,935 1	0,724 3	—	0,360 1	0,245 2	0,141 1	Б, А
Н-Ф ₁₉	4,0 н.	0,930 1	0,718 4	—	0,356 2	0,245 2	0,141 1	Б, А
Н-Ф ₂₀	10,0 н.	0,940 1	0,725 4	—	0,362 2	0,244 2	0,142 1	Б, А
Zn		0,930 1	0,718 3	—	0,356 1	0,245 2	0,141 1	Б, А
Ni		0,930 2	0,716 1	—	—	0,245 2	0,141 1	А, Б
Co		0,935 2	0,721 2	—	0,358 1	0,245 2	0,141 1	Б, А
Cd		0,940 1	0,722 3	—	0,358 1	0,244 2	0,142 1	Б, А
Cu		0,940 1	0,718 3	—	0,360 1	0,244 2	0,141 1	Б, А
Pb		—	0,716 2	—	—	0,245 2	0,141 1	Б

Примечание. Условные обозначения см. табл. 40

устойчив не только при термической дегидратации, но и при кислотной гидрофобизации. В то же время бузеритовые пакеты бузерита-I трансформировались в бёрнесситовые пакеты с образованием единой субструктуры бёрнессит-асболан.

Эффект кислотной бёрнесситизации бузерита-I при одновременной устойчивости асболана выявил необходимость изучения следующих вопросов: при каких концентрациях серной кислоты наблюдается трансформация бузерита-I в бёрнессит, устойчивости синтезированного бёрнессита и асболана исходных конкреций в растворах минеральных кислот, а также влияние температуры растворов на образование и устойчивость марганцевых минералов при данных превращениях. Для решения поставленной задачи концентрацию серной кислоты уменьшали и увеличивали относительно первоначально использованной 1 н. H_2SO_4 , предельными концентрациями изучаемого ряда были сильно разбавленная 0,1 н. и концентрированная H_2SO_4 .

Данные табл. 61 показывают, что в целом температура раствора во всем интервале концентраций кислоты не оказывает влияния на положение базального рефлекса с $d \sim 0,930-0,940$ нм, что позволяет говорить об устойчивости асболана в кислой среде как при нормальной, так и при повышенной температурах.

Результаты экспериментов выявили совершенно четкую зависимость устойчивости марганцевых минералов конкреций, в первую очередь бузерита-I, от концентрации растворов серной кислоты в каждом температурном режиме (см. табл. 61). При нормальной температуре контактирование конкреций с 0,1 н. раствором H_2SO_4 не приводит к изменению их фазового состава: дифрактограмма водородной формы Н-Ф₁ практически совпадает с дифрактограммой исходных (бузеритовых) конкреций (обр. 8). В интервале концентраций серной кислоты 1-4 н. наблюдается постепенный переход бузерита-I в бёрнессит, что на дифрактограммах соответствующих водородных форм Н-Ф₂ выражается в значительном уменьшении интенсивности базального рефлекса с $d \sim 0,970$ нм при одновременном увеличении интенсивности отражения с $d = 0,720$ нм. При концентрации 10 н. H_2SO_4 бузерит-I, по-видимому, полностью переходит в бёрнессит: дифрактограмма Н-Ф₃ характеризуется четко выраженным сильным базальным отражением с $d = 0,720$ нм и очень слабым рефлексом с $d \sim 0,935$ нм. При взаимодействии конкреций с раствором 18 н. H_2SO_4 (разбавленная 1 : 1) и концентрированной серной кислотой наблюдается картина аналогичная описанной выше для случаев с 1-4 н. H_2SO_4 . Важно отметить, что только при контактировании конкреций с концентрированной серной кислотой на дифрактограмме водородной формы Н-Ф₇ фиксируется два отражения слабой интенсивности, первое из которых характерно для бузерита-I ($d \sim 0,960$ нм), второе для асболана с наиболее четкой регистрацией базального рефлекса с $d \sim 0,910$ нм.

При повышенной температуре зависимость кислоты устойчивости бузерита-I от концентрации растворов серной кислоты отсутствует, так как уже при 0,1 н. H_2SO_4 бузерит-I неустойчив и переходит в дегидрированный аналог - бёрнессит (см. табл. 61).

Для проверки обратимости фазового превращения бузерита-I в бёрнессит в кислой среде водородные формы Н-Ф₆ и Н-Ф₁₁ контактировали с водным раствором ТМАВг. Однако восстановления к первоначальной структуре марганцевого минерала с $d \sim 0,970$ нм (бузерит-I) не наблюдается, отмечается только незначительное увеличение интенсивности отражения с $d \sim 0,930$ нм. Полученные результаты позволяют говорить об образовании наиболее окристаллизованного бёрнессита при воздействии на бузерит-I 10 н. H_2SO_4 при нормальной температуре, а при повышенной - в интервале 1 - 18 н. H_2SO_4 .

Таким образом, установлено, что 1 нм фаза исследуемых конкреций (обр. 8), представленная бузеритом-I и асболаном, по-разному ведет себя в кислой среде. Бузерит-I трансформируется в бёрнессит уже в разбавленном растворе серной кислоты (1,0 н.), тогда как асболан сохраняет устойчивость во всем ряду концентраций: 0,1 н. - концентрированная серная кислота. Кроме того, время "старения" не оказывает влияния на изменение минерального состава кислотно-модифицированных конкреций (бёрнессит и асболан), так как дифрактограммы свежеполученной и хранившейся на воздухе в течение двух месяцев водородной формы Н-Ф₁₁ характеризуются одинаковыми отражениями.

Структурное превращение бузерита-I в бёрнессит было отмечено и при кислотном декатионировании катионных форм бузеритовых конкреций [86]. Из данных табл. 61 видно, что данное превращение происходит при взаимодействии марганцевых минералов с 0,1 н. HNO_3 , тогда как при 0,1 н. H_2SO_4 (при 22°C) минеральный состав конкреций не изменяется. Различная устойчивость бузерита-I при данных концентрациях азотной и серной кислот объясняется, по-видимому, силой кислот, выраженной в существенном различии в величинах констант диссоциации, что приводит к соответствующему воздействию на минералы.

В то же время асболан исходных конкреций (обр. 8) проявляет структурную устойчивость и в растворах азотной кислоты. Рефлекс, характерный для фазы асболана, отмечается на дифрактограммах всех продуктов кислотного декатионирования катионных форм конкреций (см. табл. 61). При этом несколько выделяются продукты кислотной обработки Со- и Ni-форм, дифрактограммы которых характеризуются более интенсивным отражением с $d \sim 0,940$ нм. Это свидетельствует о том, что Ni и Со стабилизируют структуру образовавшихся в реакциях ионного обмена Ni- и Со-асболонов, в результате чего они проявляют устойчивость в кислой среде. Для проверки этого

факта исходные конкреции (обр. 8) контактировали с азотной кислотой различной концентрации: 0,1 – 10 н. Результаты экспериментов показали, что фаза асболана не насыщенная Ni и Co сохраняется во всех продуктах кислотной обработки с одинаковой (очень слабой) интенсивностью (см. табл. 61).

Сравнительный анализ продуктов кислотного декатионирования бузеритовых конкреций, обработанных азотной и серной кислотами, подтвердил ранее высказанное предположение о различной силе кислот при воздействии их на марганцевые минералы. Доказательством этому являются результаты образования наиболее окристаллизованного бёрнессита при нормальной температуре: при контактировании бузерита-I с азотной кислотой в интервале концентраций 4–10 н. HNO_3 , а при взаимодействии с серной кислотой – только с 10 н. H_2SO_4 .

Таким образом, результаты исследований установили структурное превращение бузерита-I в бёрнессит в растворах минеральных кислот, при этом в зависимости от типа кислоты и ее концентрации возможно получение наиболее окристаллизованного бёрнессита. Кроме того, установлено, что асболан проявляет устойчивость в широком диапазоне концентраций минеральных кислот.

3.1.4. СТРУКТУРНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ БЁРНЕССИТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Как было отмечено в предыдущем разделе, в результате кислотной дегидратации бузерита-I образуется бёрнессит, который проявляет структурную устойчивость в широком диапазоне концентраций минеральных кислот. Не менее актуальным является вопрос структурной устойчивости бёрнессита в других водных растворах электролитов – солей металлов и гидроксидов щелочных металлов.

Для экспериментальных исследований была использована водородная форма бёрнессита $\text{H-}\phi_{11}$ (см. табл. 61), одна часть которой контактировала с нитратными растворами солей цветных металлов, а вторая часть последовательно взаимодействовала с растворами щелочи и солей металлов (см. рис. 41).

Дифрактограммы катионных форм бёрнесситовых конкреций, полученные из $\text{H-}\phi_{11}$, аналогичны дифрактограмме последней, т. е. 0,7 нм пик сохраняется для всех форм с той же интенсивностью, что и в $\text{H-}\phi_{11}$ (табл. 62). Кроме того, дифракционные картины этих форм (за исключением Pb-формы) характеризуются наличием асболовой фазы (отражение с $d \sim 0,930 \dots 0,935$ нм слабой интенсивности), но в Ni- и Co-формах интенсивность данного отражения несколько больше. Таким образом, диагностика минерального состава катионных форм, проведенная методами рентгеновской дифрактометрии и микро-

дифракции электронов, установила, что и после кислотно-солевой обработки образовавшийся из бузерита-I бёрнессит и асболан исходных конкреций не претерпевают структурных преобразований, при этом преобладающим минералом является бёрнессит.

Взаимодействие раствора щелочи с водородной формой $\text{H-}\phi_{11}$, как и в случае кислотно-солевой обработки конкреций, не приводит к структурным превращениям бёрнессита и асболана, что видно из данных табл. 63 [86].

В процессе изучения сорбционных свойств океанических конкреций было установлено, что последовательное контактирование конкреций с растворами серной кислоты и щелочи приводит к существенному увеличению сорбционной емкости и селективности по всему спектру изучаемых металлов. Поэтому представляло интерес установить: оказывает ли влияние щелочная обработка на стабилизацию бёрнессита и асболана? Для этого Na-форма модифицированных конкреций контактировала аналогично исходным конкрециям с растворами серной кислоты различной концентрации при нормальной и повышенной температурах. Анализы результатов, представленных в табл. 63, свидетельствуют о том что независимо от температуры раствора и концентрации кислоты, изменение фазового состава не происходит, т. е. дифрактограммы продуктов кислотной обработки Na-формы характеризуются базальным отражением с $d \sim 0,720 \dots 0,730$ нм (бёрнессит) сильной интенсивности и $d \sim 0,910 \dots 0,935$ нм (асболан) очень слабой интенсивности. И только в случае контактирования Na-формы с концентрированной серной кислотой при повышенной температуре на дифрактограмме отмечается резкое уменьшение отражения с $d \sim 0,725$ нм. Результаты исследований позволяют считать, что бёрнессит и асболан проявляют устойчивость во всем изучаемом интервале концентраций серной кислоты от сильно разбавленной (0,1 н.) до концентрированной независимо от температуры раствора.

Дальнейшее контактирование Na-формы бёрнесситовых конкреций с растворами солей металлов приводит к трансформационным преобразованиям марганцевых минералов, что на дифрактограммах в катионных формах выражается в изменении интенсивности отражений (табл. 64). Фаза асболана присутствует во всех катионных производных (кроме Pb- и V-форм), но как и в предыдущих случаях в незначительных количествах. При этом только в Ni- и Co-формах отмечается отражение с $d = 0,471$ и $0,474$ нм соответственно, что указывает на более упорядоченную структуру асболана в этих формах. Бёрнесситовый пик ($d = 0,714 - 0,736$ нм) наблюдается во всех без исключения катионных формах, но с различной интенсивностью. По сравнению с Na-формой наибольшая интенсивность наблюдается в Y^{3+} и Cr^{3+} – формах, в большинстве катионных форм (Mg, Sr, Zn, Cu и др.) интенсивность данного рефлекса достаточно сильная, и только в Ni-, Co- и Pb-формах

Диагностические пиксы катионных форм бернштейновых конкреций после кислотно-солевой обработки

Катионная форма	Условия получения	Содержание металлов в катионной форме, %	Диагностические пиксы				Минеральный состав	
			d, нм I	d, нм I	d, нм I	d, нм I		
Zn	Получены из Н-Ф ₁₁	2,98	0,930 1	0,718 3	0,358 1	0,244 2	0,141 1	Б, А
Ni	обработкой 1 н.	2,26	0,933 1	0,727 3	0,360 1	0,245 2	0,141 1	Б, А
Co	нитратными растворами	2,88	0,930 1	0,721 3	0,358 1	0,244 2	0,141 1	Б, А
Cd	солей цветных металлов	6,10	0,935 1	0,724 3	0,360 1	0,245 2	0,141 1	Б, А
Cu		3,60	0,935 1	0,713 3	0,355 1	0,244 2	0,141 1	Б, А
Pb		21,4	—	0,717 1	—	0,244 2	0,141 1	Б, А

Примечание. Условные обозначения см. табл. 35

Таблица 63

Диагностические пиксы конкреций после кислотно-щелочного модифицирования

Катионная форма	Условия получения	Диагностические пиксы				Минеральный состав	
		d, нм I	d, нм I	d, нм I	d, нм I		
Na	Получена из Н-Ф ₁₁ обработкой 1 н. NaOH Обработка Na-Ф Н ₂ SO ₄ :	0,935 2	0,730 4	0,360 1	0,244 2	0,141 1	Б, А
Н-Ф ₁	22°C	0,930 2	0,725 4	0,360 1	0,244 2	0,141 1	Б, А
Н-Ф ₂							
Н-Ф ₃							
		0,925 1	0,724 4	0,358 1	0,243 2	0,142 1	Б, А

7,1,15

Н-Ф₄
Н-Ф₅

10 н.

0,920 1

0,735 4

0,362 1

0,244 2

0,141 1

Б, А

18 н.

0,920 2

0,730 4

0,362 1

0,242 2

0,142 1

Б, А

Конц.

0,925 2

0,725 4

0,360 1

0,244 2

0,141 1

Б, А

Н-Ф₆

0,1 н.

0,930 1

0,725 4

0,360 1

0,244 2

0,141 1

Б, А

Н-Ф₇

1,0 н.

0,920 1

0,725 4

0,360 1

0,244 2

0,141 1

Б, А

Н-Ф₈

4,0 н.

0,920 1

0,720 4

0,357 1

0,244 2

0,142 1

Б, А

Н-Ф₉

10,0 н.

0,925 1

0,722 4

0,358 1

0,244 2

0,142 1

Б, А

Н-Ф₁₀

18,0 н.

0,910 1

0,725 4

0,362 1

0,243 2

0,142 1

Б, А

Н-Ф₁₁

Конц.

0,930 1

0,725 2

0,3 1

0,244 2

0,141 1

Б, А

Н-Ф₁₂

+ TMABr

0,935 1

0,717 4

—

0,243 2

0,142 1

Б, А

Примечания. Условные обозначения см. табл. 35, 40

Таблица 64

Диагностические пиксы катионных форм бернштейновых конкреций после кислотно-щелочной обработки

Катионная форма	Условия получения	Обменная емкость, мг-экв Me/гконк	Диагностические пиксы				Минеральный состав		
			d, нм I	d, нм I	d, нм I	d, нм I			
Na	Получена из Н-Ф ₁₁ обработкой 1 н. NaOH	1,85	0,935 2	0,720 4	—	0,360 1	0,244 2	0,142 1	Б, А
Cs	Получены из	1,80	0,935 1	0,736 2	—	0,375 2	0,246 2	0,142 2	Б, А
Mg	Na-формы	1,76	0,935 2	0,721 3	—	—	0,245 2	0,141 1	Б, А
Sr	обработкой	1,80	0,930 2	0,720 3	—	0,360 1	0,245 3	0,141 2	Б, В, А

201

Катионная форма	Условия получения	Обменная емкость, мг-экв Me/гконк	Диагностические пики						Минеральный состав	
			d, нм I	d, нм I	d, нм I	d, нм I	d, нм I	d, нм I		
Ba	растворами солей	2,52	0,930 1	0,724 2	-	-	0,353 1	0,245 3	0,142 2	Б, В, А
Mn		1,81	0,925 2	0,722 3	-	-	0,360 1	0,246 2	0,142 1	Б, А
Zn	металлов	2,24	0,930 2	0,718 3	-	-	0,357 1	0,244 2	0,141 2	Б, А, В
Ni		2,15	0,933 2	0,733 1	0,471 1	-	-	0,244 3	0,141 2	В, Б, А
Co		2,58	0,933 2	0,722 1	0,474 1	-	-	0,244 3	0,141 2	В, Б, А
Cd		2,54	0,930 2	0,724 3	-	-	0,363 1	0,245 3	0,142 2	Б, А, В
Cu		2,62	0,930 2	0,722 3	-	-	0,358 1	0,244 3	0,141 2	Б, А
Pb		2,51	-	0,722 1	-	-	-	0,244 3	0,141 1	Б, В
Y ³⁺		1,83	0,935 2	0,730 4	-	-	0,360 1	0,245 3	0,141 2	Б, В, А
Cr ³⁺		1,53	0,920 1	0,714 4	-	-	0,357 1	0,242 3	0,142 2	Б, В, А
Bi ³⁺		3,80	-	0,717 2	-	-	0,359 1	0,244 2	0,141 1	Б, В
Ce ⁶⁺		0,23	0,930 1	0,716 3	-	-	0,357 1	0,243 2	0,141 1	Б, А
W ⁶⁺		0,41	0,930 1	0,714 3	-	-	0,355 1	0,244 3	0,142 2	Б, В, А
Mo ⁶⁺		3,20	0,935 1	0,724 3	-	-	0,360 1	0,245 3	0,142 2	Б, В, А
Zn	Формы бёрнесситовых конкреций	0,37	0,930 1	0,713 4	-	-	0,360 1	0,244 2	0,141 1	Б, В, А
Ni		1,08	0,935 2	0,722 2	-	-	-	0,244 2	0,141 1	Б, А, В
Co	после обработки 0,1 н. HNO ₃	1,63	0,930 2	0,718 3	-	-	0,358 1	0,244 2	0,141 1	Б, А, В
Cd		0,52	0,935 1	0,718 3	-	-	0,357 1	0,245 2	0,142 1	Б, А
Cu		0,75	0,930 1	0,720 4	-	-	0,360 1	0,244 2	0,141 1	Б, В
Pb		0,50	0,935 1	0,712 2	-	-	-	0,244 2	0,141 1	Б, А

Примечание. Условные обозначения см. табл. 35

интенсивность базального отражения очень слабая. Для последних трех форм металлов наблюдаются наибольшие изменения в дифракционных картинах, выражающиеся в резком увеличении интенсивности рефлекса с $d = 0,244$ нм, что указывает на образование вернадита, появляется аморфное гало, свидетельствующее об аморфизации вещества. На дифрактограммах других катионных форм (Zn, Cu, Cd, Mo) также наблюдается возрастание интенсивности рефлекса с $d = 0,244$ нм, характеризующее появление в данных образцах фазы вернадита. Исходя из фазового состава Na-формы, из которой были получены все катионные формы, можно говорить о частичном образовании вернадита и бёрнессита, на что указывает уменьшение интенсивности базального отражения с $d = 0,730$ нм, в то время как фаза асболана остается практически неизменной.

Особый интерес вызвало изучение устойчивости марганцевых минералов конкреций (обр. 8), прошедших многократную обработку по следующей схеме: исходные конкреции + H₂SO₄ → H-форма конкреций + NaOH → Na-форма + Me(NO₃)₂ → Me-форма + HNO₃ → H-форма конкреций (где Me(NO₃)₂ – нитратные растворы солей цветных металлов). В наибольшей степени нас интересовала фаза асболана (особенно в Ni- и Co-формах), которая оставалась устойчивой после первых трех обработок, указанных в схеме. Исследование продуктов кислотной обработки монокатионных форм конкреций, проведенное методом рентгеновской дифрактометрии, показало устойчивость асболана и после такой обработки, причем интенсивность базального отражения с $d \sim 0,930$ нм в Ni- и Co-формах несколько выше, чем в других формах (см. табл. 64). Особенность данного процесса проявилась в изменении интенсивности базального рефлекса с $d = 0,713 - 0,722$ нм (бёрнессит): в Ni- и Pb-формах она увеличилась незначительно в противоположность сильно возросшей интенсивности в Co-форме. В Zn- и Cu-формах интенсивность также возросла, при этом базальный рефлекс стал четко выраженным пиком.

Бёрнесситовые конкреции и различные их производные были исследованы методами ИК-спектроскопии и термографии.

После кислотного декатионирования бузеритовых конкреций наблюдаются следующие изменения в ИК-спектре основной полосы поглощения [47]: сдвиг высокочастотного максимума в более длинноволновую область спектра (исходный образец 530 см⁻¹, H-ф₁₁ 515 см⁻¹), при этом низкочастотный максимум 470 см⁻¹ остался без изменения (рис. 58). Интенсивности максимумов близки, но у высокочастотного максимума (515 см⁻¹) несколько выше, чем у низкочастотного (470 см⁻¹). ИК-спектр H-ф₁₁ с максимумами 515 и 470 см⁻¹ практически совпадает с описанным в литературе [40] спектром бёрнессита с максимумами 510 и 470 см⁻¹. Кислотная обработка конкреций оказывает также влияние на колебание O – Si – O в области 1100–940 см⁻¹,

что связано с растворением глинистых минералов, в результате чего это колебание расщепляется на два четких максимума с уменьшением их интенсивности. ИК-спектр Н- ϕ_{11} , хранившийся на воздухе два месяца, практически не отличается от спектра свежеполученной: наблюдается небольшое смещение высокочастотного максимума 515 см^{-1} в более коротковолновую часть спектра 520 см^{-1} .

Трансформационные преобразования, протекающие в результате ионного обмена Na-формы бёрнесситовых конкреций с растворами солей металлов, фиксируются и на ИК-спектрах соответствующих катионных производных [47]. На ИК-спектрах отмечаются следующие изменения (см. рис. 58): 1) сдвиг высокочастотного максимума $515-1$, характерного для Н-формы бёрнессита, в коротковолновую область спектра ($540-520 \text{ см}^{-1}$); 2) незначительное уменьшение интенсивности максимума 470 см^{-1} ; 3) появление третьего максимума с частотой $440-430 \text{ см}^{-1}$ в Na-, Cu-, Ni- и Co-формах в виде хорошо выраженного, в Pb- и Cd-формах слабо выраженного плеча. Появление третьего максимума в основной полосе поглощения спектра объясняется образованием фазы вернадита, характеристический максимум которого совпадает

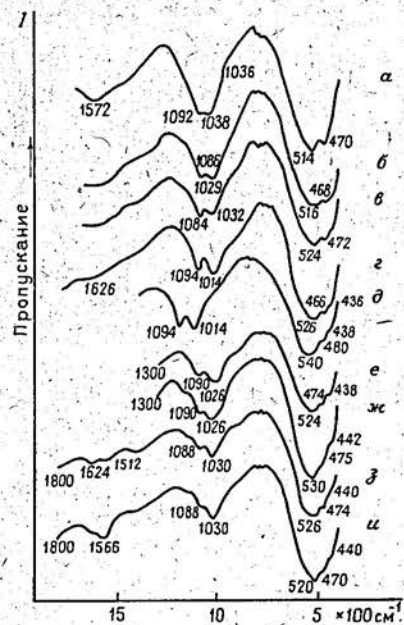


Рис. 58. ИК-спектры бёрнесситовых конкреций и их производных.

а - Н-форма, б - Ni-форма, в - Co-форма; г - и - все катионные формы получены после кислотно-щелочного модифицирования (г - Na, д - Cu, е - Ni, ж - Co, з - Pb, и - Cd)

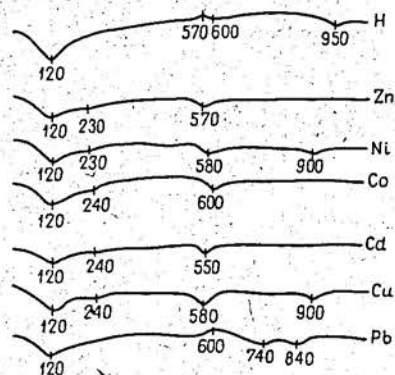


Рис. 59. ДТТ-граммы (ДТА) модифицированных кислотой бёрнесситовых конкреций (обр. 8) и их катионных производных

с описанным в литературе [48]. Кроме того, данные ИК-спектроскопии подтверждают результаты рентгеновской дифрактометрии о частичном фазовом превращении бёрнессита в вернадит при обработке его растворами солей цветных и редких металлов.

Кривые ДТА водородной (Н- ϕ_{11}) и полученные из нее монокатионные формы (рис. 59) имеют подобный вид с предыдущими кривыми бузеритовых конкреций, но заметны и некоторые особенности. Водородная форма конкреций в минеральном отношении представляет собой бёрнессит-дегидратированный аналог исходного бузерита. Полученный химическим способом бёрнессит, как и в случае термического его получения, проявляет слабую термическую устойчивость и при температуре около 100°C переходит в вернадит, дифрактограмма которого характеризуется только двумя отражениями с $d = 0,244$ и $0,141 \text{ нм}$. Фазовое превращение сопровождается наибольшим удалением воды цеолитного типа из структуры бёрнессита (табл. 65). На кривых ДТА катионных форм (за исключением Pb-формы) отмечается слабый эндотермический эффект при 230°C и отсутствие эндоэффекта при 400°C который наблюдался у исходных конкреций и их катионных производных при данных температурах не сопровождается структурными преобразованиями вернадита до 500°C . Выше этой температуры начинают протекать процессы аналогичные тем, которые рассматривались в разд. 2.4.

В продуктах прокаливания при температуре 600°C установлено наличие марганцевых и железистых фаз с существенным преобладанием первых, а при 1000°C только марганцевых фаз (см. табл. 65). Вероятно, это связано с тем, что несмотря на незначительное содержание Fe ($\sim 1,3\%$) в кислотно-модифицированных конкрециях, на дифрактограммах продуктов прокаливания при 600°C отмечалось еще достаточно четкие рефлексы, соответствующие железистым минералам, тогда как при 1000°C , возможно, происходит аморфизация этих минералов. При этой же температуре, по-видимому, завершается перекристаллизация марганцевых минералов с образованием структур высокой степени совершенства, что на дифрактограмме продуктов прокаливания водородной формы Н- ϕ_{11} выражается в интенсивных четких рефлексах соответствующих марганцевых фаз.

Изучаемая водородная форма бёрнессита (Н- ϕ_{11}), во-первых, представляет собой декатионированную матрицу минерала, состоящую практически из одних октаэдров MnO_6 , а, во-вторых, условия ее получения моделируют природный процесс образования гидротермального бёрнессита (более подробные сведения об этом изложены в разд. 4.2). На основании этих аналогий, а также на результатах сравнительного анализа содержаний главных рудных компонентов (Mn, Fe, Cu, Ni, Co и Mn/Fe) в водородной форме Н- ϕ_{11} и природных гидротер-

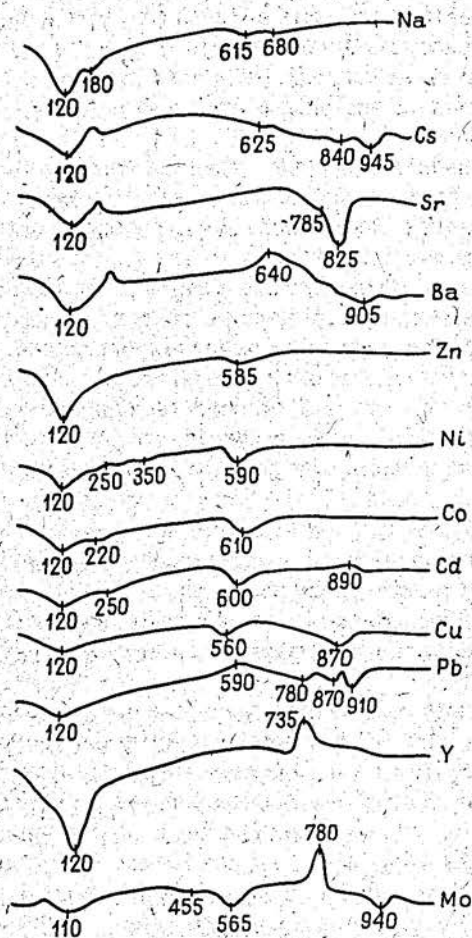


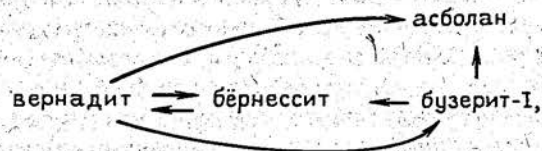
Рис. 60. Дериватограммы (ДТА) бёрнесситовых конкреций (модифицированных щелочью) и их катионных форм

ми отражениями с $d = 0,244$ и $0,142$ нм, что свидетельствует не только о фазовом переходе бёрнессита в вернадит, но и разрушении асболана исходных конкреций (см. табл. 65). Отмеченный на кривой ДТА эндотермический эффект в Na-форме при 180°C соответствует удалению воды из бёрнессита с переходом последнего в вернадит (см. рис. 60). Наблюдаемые на термограммах слабые эндотермические эффекты при $220\text{--}250^\circ\text{C}$ в Ni-, Co- и Cd-формах соответствуют удалению воды из структуры вернадита и не сопровождаются какими-либо структурными преобразованиями (как и для остальных монокатионных форм модифицированных конкреций) до температуры около 500°C .

Прокаливание вернадита при температурах выше 500°C , как и в предыдущих случаях, приводит к его перекристаллизации с образова-

нием марганцевых минералов типа шпинели. В Zn- и Pb-формах дифрактограммы соответствуют марганцевым минералам, содержащим значительные количества цветных металлов — гетеролиту и кентролиту. Для остальных катионных форм подобные сведения отсутствуют. Тем не менее, мы считаем, что продукты прокаливания в Na, Cu, Ni- и Cd-формах представлены минеральными фазами со структурами типа браунита и гаусманита. Таким образом, исследование проведенное методами дериватографии и рентгеновской дифрактометрии установило аналогию в поведении минералов бёрнесситовых и бузеритовых конкреций при последовательном их прокаливании. Сорбированный катион металла оказывает влияние на минеральный состав продуктов прокаливания марганцевых минералов, что согласуется с аналогичными выводами, сделанными для синтетических бёрнесситов [142].

Результаты проведенного исследования различными методами и в первую очередь рентгеновской дифрактометрии, микродифракции электронов, ИК-спектроскопии указывают на значительную структурную устойчивость слоистого мотива марганцевых минералов океанических конкреций и корок в реакциях ионного обмена, кислотного декатионирования, при щелочной обработке. Установленные в рамках использованных методов экспериментальной минералогии трансформационные преобразования:



с одной стороны, хорошо объясняют повсеместно встречающиеся в ЖМК ассоциации указанных минералов, а с другой, есть прямое доказательство ранее полученных теоретических выводов, основанных на анализе моделей структур марганцевых минералов океанических ЖМК [43, 89]. Близость сорбционных свойств бузерита-I, асболана, бёрнессита, вернадита подтверждает также представление о подобности кристаллических структур этих минералов, отличающихся структурной упорядоченностью, как в чередовании слоев, так и в слоях марганца. Кроме того, экспериментальные исследования позволяют считать, что марганцевые минералы ЖМК, образующие между собой микроэпитаксические сростания индивидуализированных минералов, находятся в метастабильном состоянии (что подробно рассмотрено в разд. 4.2).

3.2. СОРБЦИЯ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КОМПОЗИЦИОННОМ (ФЕРРОЦИАНИДНОМ) СОРБЕНТЕ

В предыдущем разделе был детально изучен сорбент, полученный методом кислотно-щелочного модифицирования конкреций, отличающийся от последних повышенной сорбционной емкостью при полном сохранении ярко выраженной селективности к цветным и редким металлам. Значительный интерес представляют также экспериментальные исследования по созданию на основе конкреций композиционных сорбентов. Использование полуфункциональных композиционных материалов в сорбционной технологии позволяет существенно упростить аппаратное оформление, в частности, отказаться от смешанослойных аппаратов и аппаратов с секционированным слоем ионита. Кроме того, возможность переработки конкреций – сорбента в технологическом цикле их гидрометаллургического или пирометаллургического передела позволяет ставить вопрос о широком использовании одноразовой сорбции. Как известно, при создании композиционных сорбентов важное значение приобретает строение агрегата микрокристаллитов, определяющее удельную поверхность и вторичную пористость исходного материала. Этими параметрами определяется степень срастания фаз в новом композиционном материале, а также кинетические параметры обменных реакций. Именно наличием вторичной пористости и большой удельной поверхности конкреций определяется возможность создания на их основе композиционных материалов, сохраняющих свойства исходных минералов и приобретающих новые свойства, определяемые новообразованной фазой.

Широкие геохимические и гидрологические исследования последних лет показали, что природные воды могут рассматриваться как перспективный сырьевой источник редких щелочных элементов. Среди всего многообразия природных вод наиболее перспективны с технологической точки зрения подземные воды и в первую очередь подземные рассолы хлоридного натрий-кальциевого типов. Перспективность технологического использования подземных высокоминерализованных вод определяется тем, что они в больших количествах откачиваются или самоизливаются при разработке рудных месторождений, добыче нефти. Редкие щелочные элементы в составе природных вод различных типов присутствуют в микроколичествах на фоне значительных концентраций близких по свойствам элементов. Поэтому при разработке методов концентрирования редких элементов из природных вод сорбционными методами наибольшее значение приобретает их селективность к ценным компонентам, обеспечивающая разделение близких по свойствам катионов: литий – натрий, калий – рубидий – цезий.

Из-за отсутствия селективности конкреций к редким щелочным

металлам они не могут дать желаемого эффекта для решения задач концентрирования Li, Rb, Cs из природных вод. С целью повышения селективности к редким щелочным элементам нами проведены работы в направлении поиска способов и условий их модифицирования. С использованием различных приемов химического и термического модифицирования на основе конкреций получены два вида высокоселективных сорбентов.

Экспериментальные исследования проводились на конкрециях двух минералого-геохимических типов – бузеритовом (обр. 2, 8) и вернадитовом (обр. 3, 7; см. табл. 5, 7), а также Cu, Zn, Cd, Ni-, Co-формах конкреций (см. табл. 20, 21). В основу разработанного способа положено получение композиций, состоящих из активного компонента (ферроцианида цветного металла) и носителя (конкреций).

Для модифицирования конкреций был использован 0,5 М раствор ферроцианида калия. Обработка образцов проводилась двумя способами. В первом случае к навеске образца добавлялся водный раствор ферроцианида калия, во втором – обработка ферроцианидом калия велась в присутствии 0,1 н. раствора HNO_3 , который добавлялся с целью увеличения подвижности обменных катионов в марганцевой матрице конкреций. Все исследования сорбционных свойств полученных композиционных сорбентов на основе конкреций проводились при сравнении этих двух способов модифицирования.

Дальнейшая обработка образцов конкреций с целью их модифицирования велась по единой методике. После контактирования с ферроцианидом калия, которое продолжалось 5–7 сут, и отстаивания образовавшегося осадка, отмечалось наличие двух фаз: модифицированных конкреций и не закрепленного осадка ферроцианида цветного металла. После отделения конкреций от образовавшегося осадка образцы промывались дистиллированной водой и высушивались на воздухе. Для закрепления вновь образованной фазы образцы прокаливались при $t = 100^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Модифицирование природных конкреций приводит к образованию новых композиционных двухфазных сорбентов. При этом изменение цвета исходных образцов ЖМК не происходит, что обусловлено черной окраской исходных образцов, маскирующей образование второй цветной фазы.

Для оценки сорбционных свойств полученных композиционных материалов были определены их основные сорбционные характеристики для микроколичеств цезия и рубидия на фоне макроколичеств натрия. Опыты по изучению сорбционной емкости сорбентов проводились в статических условиях при комнатной температуре, отношении Ж : Т = 200. Навески изучаемых сорбентов были обработаны 1 н. раствором CsCl. Контактное сорбирование сорбентов с раствором продолжалось до достижения равновесия (в течение трех недель с трехкратной сменой контактирующего раствора CsCl).

Сравнительные данные по сорбционной ёмкости конкреций, модифицированных ферроцианидом калия двумя различными способами (без кислоты и с кислотой), представлены в табл. 66. Как видно из приведенных данных, модифицирование ферроцианидом калия в присутствии кислоты в случае исходных Cu-, Cd-, Ni-форм конкреций приводит к повышению сорбционной ёмкости образцов по цезию и только в случае Zn-формы наблюдается обратная закономерность.

В ряду возрастания сорбционной ёмкости катионные формы образцов располагаются в следующем порядке:

без добавления кислоты — $Cd < Cu < Ni < Zn$;

с добавлением кислоты — $Zn < Cd < Cu < Ni$.

Характер распределения цезия между модифицированными конкрециями и модельными растворами изучался в статических и динамических условиях.

Поглощение цезия из модельного раствора ($C_{Cs} = 32,3$ мг/л; $C_{Na} =$

Катионная форма	Способ модифицирования*	I фракция Ж : Т = 200				II фракция Ж : Т = 200			
		C_p , мкг/мл	Поглощено Cs		K^I_p , мг/мл	C_p , мкг/мл	Поглощено Cs		K^{II}_p , мг/мл
			%	мг/г			%	мг/г	
Исходные конкреции	—	11,72	63,72	4,06	$3,5 \cdot 10^2$	26,62	16,59	1,08	40,6
Cu	I	0,19	99,4	6,42	$3,4 \cdot 10^4$	10,92	66,20	4,28	$3,9 \cdot 10^2$
	II	0,05	99,8	6,45	$1,3 \cdot 10^5$	1,11	96,60	6,17	$5,6 \cdot 10^3$
Zn	I	0,17	99,47	6,37	$3,8 \cdot 10^4$	—	—	—	—
	II	0,07	99,78	6,39	$9,1 \cdot 10^4$	0,82	0,73	6,22	$7,1 \cdot 10^3$
Cd	I	0,10	99,69	6,38	$6,4 \cdot 10^4$	0,05	99,90	6,39	$1,3 \cdot 10^5$
	II	0,07	99,78	6,39	$9,1 \cdot 10^4$	0,68	98,20	6,28	$1,1 \cdot 10^4$
Co	I	2,32	92,82	5,94	$2,6 \cdot 10^3$	16,34	49,40	3,13	$1,9 \cdot 10^2$
Ni	I	0,12	99,63	6,38	$5,3 \cdot 10^4$	6,19	80,84	5,16	$8,3 \cdot 10^2$
	II	0,04	99,88	6,39	$1,6 \cdot 10^5$	—	—	—	—

*I — без добавления кислоты;

II — с добавлением кислоты, прокалывание модифицированного сорбента при $t = 100$ равновесный коэффициент распределения Cs.

Таблица 66

*Сорбционная ёмкость (в мг-экв/г) по цезию конкреций, модифицированных ферроцианидом калия (обр. 7)

Катионная форма	Способ модифицирования	
	без кислоты	с кислотой, прокалывание при $t = 100^\circ\text{C}$
Cu	0,55	0,69
Zn	0,70	0,52
Cd	0,40	0,63
Ni	0,60	0,90

Таблица 67

23 г/л) композиционными сорбентами на основе корок (обр. 7)

III фракция Ж : Т = 200				IV фракция Ж : Т = 200				I-IV фракции	K_p , мг/г
C_p , мкг/мл	Поглощено Cs		K^{III}_p , мг/мл	C_p , мкг/мл	Поглощено Cs		K^{IV}_p , мг/мл		
	%	мг/г			%	мг/г			
33,9	0	0	0	32,40	0	0	0	5,14	$1,60 \cdot 10^2$
28,5	11,80	0,70	26,7	25,30	21,70	1,34	55,3	12,62	$3,96 \cdot 10^2$
16,3	49,50	3,14	$1,9 \cdot 10^2$	31,25	3,25	0,20	6,40	15,90	$5,10 \cdot 10^2$
32,6	0	0	0	33,0	0	0	0	—	—
33,0	0	0	0	32,0	0	0	0	12,61	$3,94 \cdot 10^2$
5,89	81,80	5,22	$8,9 \cdot 10^2$	25,3	21,30	1,34	53,0	19,33	$7,64 \cdot 10^2$
8,84	72,63	4,63	$5,2 \cdot 10^2$	25,0	22,60	1,40	56,0	18,70	$7,48 \cdot 10^2$
27,8	13,93	0,84	30,0	32,75	0	0	0	9,91	$2,56 \cdot 10^2$
25,4	21,36	1,32	52,0	31,25	3,25	0,15	4,8	13,01	$4,16 \cdot 10^2$
32,78	0	0	0	33,25	0	0	0	—	—

*С. Реагентом является $K_4Fe(CN)_6$. C_p — концентрация Cs в равновесном растворе. K_p —

Получены экспериментальные данные по сорбции цезия из модельных растворов конкрециями до и после обработки их ферроцианидом калия, в зависимости от исходной катионной формы и способа обработки.

В статических условиях изучено распределение цезия между жидкой и твердой фазой в режиме четырехкратной обработки сорбента модельным раствором (табл. 67).

Таблица 68

Селективность поглощения цезия из модельного раствора
($C_{Cs} = 35,5$ мг/л, $C_{Na} = 23$ г/л)
композиционными сорбентами ($X : T = 600$)

№ обр.	Катионная форма	Способ обработки*	Содержание в равновесном растворе, мкг/мл	Поглощено Cs			K_p мг/г мг/мл	
				%	мг/г	мг-экв/г		
8	Исходный образец	—	35,08	0	0,25	0,002	7,0	
		I	32,72	7,8	1,67	0,013	51	
		II	11,46	67,7	14,42	0,109	$1,26 \cdot 10^3$	
2	Исходный образец	—	31,50	11,3	2,44	0,018	77	
		I	32,97	7,1	1,52	0,011	46	
	Ni	II	13,44	62,1	13,24	0,100	$9,85 \cdot 10^2$	
		I	8,06	77,3	16,46	0,124	$0,24 \cdot 10^3$	
	Cd	II	0,04	99,9	21,28	0,160	$5,32 \cdot 10^5$	
		I	0,06	99,8	21,26	0,160	$3,54 \cdot 10^5$	
	Co	II	10,62	70,1	14,93	0,112	$1,31 \cdot 10^3$	
		I	10,26	71,1	15,14	0,114	$1,48 \cdot 10^3$	
	3	Исходный образец	—	35,92	0	0	0	0
			I	0,29	99,2	21,13	0,159	$7,29 \cdot 10^4$
7	Cu	I	0,75	97,9	20,85	0,157	$2,78 \cdot 10^4$	
		II	0,09	99,7	21,25	0,160	$2,36 \cdot 10^5$	
	Cd	I	0,05	99,9	21,27	0,160	$4,25 \cdot 10^5$	
		II	0,10	99,7	21,24	0,160	$2,12 \cdot 10^5$	
	Co	I	1,30	96,3	20,52	0,154	$1,58 \cdot 10^4$	
		II	10,62	70,1	14,93	0,112	$1,41 \cdot 10^3$	
	Cd	I	0,03	99,7	21,25	0,160	$2,36 \cdot 10^5$	
		I	7,97	77,5	16,52	0,124	$2,07 \cdot 10^3$	

*I — без добавления кислоты; II — с добавлением кислоты. Реагентом является $K_4Fe(CN)_6$.

Для оценки влияния минерального состава конкреций на свойства их модифицирования, изучен характер распределения цезия между модельными растворами и различными образцами конкреций. При этом сравнивались различные исходные катионные формы и способы обработки (табл. 68).

В динамике получены выходные кривые сорбции цезия из модельного раствора на природных и модифицированных конкрециях (табл. 69, 70). Сравнительный анализ выходных кривых показывает, что прорыв при поглощении цезия исходными конкрециями наблюдается в первых фракциях вытекающего раствора, тогда как на модифицированных — после пропускания 100 колоночных объемов раствора.

Сравнительный анализ экспериментальных данных показывает, что обработка конкреций и их катионных производных ферроцианидом калия приводит к резкому возрастанию селективности образцов к ионам цезия независимо от их минерального состава. Наблюдаемая тенденция, по-видимому, связана с образованием и закреплением на конкрециях и их катионных производных новой фазы — ферроцианида цветного металла (либо смеси ферроцианидов). При этом избирательность композиционных сорбентов к ионам Cs зависит от катионного состава марганцевой составляющей конкреций (от природы и относительного содержания цветных металлов), а также от условий модифицирования. Композиции, полученные на основе исходных образцов

Таблица 69

Сорбция цезия в динамических условиях из модельного раствора
($C_{Cs} = 32,3$ мг/л; $C_{Na} = 23$ г/л) на корках (обр. 7)

№ фракций	$V_{фр}$, мл	$\Sigma V_{фр}$, мл	$V_{фр}/V_K$	Содержание Cs в объеме фракций, мкг	Концентрация и содержание Cs в объеме фракции		Сорбировано Cs	
					мкг/мл	мкг	мкг	%
1	5	5	8,8	161,5	6,23	31,15	130,35	80,7
2	10	15	17,5	323,3	7,79	77,9	245,4	75,9
3	10	25	43,9	323,3	9,56	95,6	227,7	70,4
4	15	40	70,18	484,5	13,83	207,5	277,0	57,2
5	30	70	122,8	969,0	12,93	387,9	581,0	60,3
6	25	95	166,7	807,5	13,04	326,0	481,5	59,6
7	15	110	193,0	484,5	14,20	313,0	271,5	56,0
8	10	120	210,5	323,0	13,09	130,9	192,1	59,5
9	10	130	228,0	323,0	12,09	120,9	202,2	62,6
10	25	155	271,9	807,5	15,26	381,5	426,0	52,8
11	20	175	307,0	646,0	14,75	295	351,0	54,3
12	50	225	394,7	1615,0	14,91	745,5	869,5	53,8
13	50	275	482,5	1615,0	13,26	663,0	952,0	58,9
14	50	325	570,2	1615,0	15,45	772,5	842,5	52,2

Состав модельного раствора на основе природного рассола

Элемент	Содержание элемента	
	в природном рассоле, мг/л	в модельном растворе, мг/л
Na	36300,0	7260,0
K	4610,0	922,0
Mg	6060,0	1212,0
Ca	44300,0	8860,0
Sr	3610,0	722,0
Li	23,0	18,1
Rb	10,0	43,6
Cs	—	34,5
Cu	—	33,3
Zn	—	75,0
Cd	—	59,5
Co	—	63,3
Ni	—	68,5
Общая минерализация	94913,0	19365,8

конкреций (содержащие 2–2,5% Cu, Ni, Co), характеризуются меньшей избирательностью к ионам цезия, чем сорбенты, полученные на их катионных производных, содержащих повышенные количества соответствующих металлов (см. табл. 67, 68). При этом положительный эффект при модифицировании исходных образцов ферроцианидом калия достигается только в присутствии кислоты. Это, очевидно, связано с тем, что за счет увеличения ионообменной подвижности меди и никеля в кислой среде обеспечивается образование соответствующих ферроцианидов.

Наиболее положительные результаты по концентрированию цезия из растворов были достигнуты на композициях, полученных на Cu-, Cd- и Ni-формах конкреций. При этом, как и на исходных образцах, для Ni- и Cu-форм наиболее оптимальной является их обработка ферроцианидом калия в кислой среде.

Полученные композиции были опробованы на минерализованных природных водах с общей минерализацией около 20 г/л для извлечения из них Cs и Rb.

Растворы для получения сорбции были приготовлены на основе

Таблица 70

Сорбция цезия в динамических условиях из модельного раствора ($C_{Cs} = 32,3$ мг/л, $C_{Na} = 23$ г/л) на корках (обр. 7), модифицированных ферроцианидом калия (скорость пропускания раствора — 0,2 мл/мин, объем колонки — 0,57 см³)

№ фракций	V _{фр} , мл	ΣV _{фр} , мл	V _{фр} / V _к	Содержание цезия в объеме фракции, мкг	Концентрация и содержание цезия в объеме фракции		Сорбировано Cs	
					мкг/мл	мкг	мкг	%
1	3	3	6,38	96,9	0,05	0,05	96,85	99,8
2	3	6	12,77	193,8	0,05	0,05	193,8	99,8
3	3	9	19,15	290,7	0,05	0,05	290,65	99,8
4	3	12	25,53	387,6	0,05	0,05	387,55	99,8
5	3	15	31,92	484,5	0,05	0,05	484,75	99,8
6	5	20	42,55	646,0	0,05	0,05	645,95	99,8
7	5	25	53,19	807,5	0,05	0,05	807,45	99,8
8	5	30	63,83	969,0	0,05	0,05	969,0	99,8
9	5	35	74,47	1130,5	0,05	0,05	1130,45	99,8
10	10	45	95,75	1453,5	0,60	6,0	1447,5	98,14
11	10	55	117,02	1776,5	2,75	27,5	1749,0	91,5
12	11	66	140,4	2131,8	8,99	98,89	2032,9	72,2
13	13	78	165,96	2519,4	14,03	182,4	2337,0	56,6
14	15	93	197,9	3003,9	15,0	225,0	2778,9	53,6
15	15	108	229,8	3488,4	19,03	285,45	3202,95	40,1
16	15	123	261,7	3972,9	19,06	285,45	3687,45	40,1

природного рассола с общей минерализацией около 100 г/л, путем его разбавления в 5 раз. В полученный раствор были сделаны добавки стандартных растворов хлоридов цезия и рубидия с конечной концентрацией (мкг/мл): Cs — 34,5; Rb — 43,6 (табл. 71).

Характер распределения цезия и рубидия между модифицированными сорбентами и модельным раствором изучался в статических условиях при Ж : Т = 200 и времени контактирования 30 сут. Изучение проводилось в сравнении с исходными не модифицированными сорбентами. По окончании сорбции и отделении сорбентов анализировалась жидкая фаза на остаточное содержание в ней Rb и Cs.

Анализ полученных данных (табл. 72) показывает, что на композиционных сорбентах извлекается 99% Cs, тогда как на исходных образцах извлечение Cs составляет 50%. Полученные композиции также были испытаны для концентрирования Cs и Rb из морской воды. Сорбция проводилась в статических условиях при периодическом встряхивании. Объем жидкой фазы составлял 200 мл, смена которой проводилась в течение двух месяцев 45 раз. Общий объем контактирующего раствора составил 9000 мл, Ж : Т = 180 000. После отделения и промывания сорбенты были проанализированы на содержание Cs и Rb. Рассчитанные коэффициенты распределения указывают на значительное концентрирование тяжелых щелочных металлов на композиционных сорбентах (табл. 73).

Таблица 72

Поглощение цезия и рубидия из модельного раствора на основе природного рассола композиционными сорбентами (обр. 7)

Условия				Извлечение редкого щелочного элемента	
Композиции		извлечения		мг/г _{сорб}	$\frac{K_p}{\text{мг/мл}}$
Исходный материал	Реагент	Концентрация микрокомпонента, мг/мл	Ж:Т		
Исходный Cd-форма	— $K_4Fe(CN)_6$	<i>Цезий</i>		3,39	$1,90 \cdot 10^2$
		34,5	200	6,86	$3,43 \cdot 10^4$
Исходный Cd-форма	— $K_4Fe(CN)_6$	<i>Рубидий</i>		1,56	$0,44 \cdot 10^2$
		43,6	200	3,74	$1,5 \cdot 10^2$

Таблица 73

Концентрирование цезия и рубидия из морской воды композиционными сорбентами

Условия получения композиции		Ж:Т	Извлечение			
Исходный материал	Реагент		Цезий		Рубидий	
			мг/г _{сорб}	$\frac{K_p}{\text{мг/мл}}$	мг/г _{сорб}	$\frac{K_p}{\text{мг/мл}}$
Си-форма (обр. 8)	$K_4Fe(CN)_6$	180000	0,026	$9 \cdot 10^4$	0,66	$5,5 \cdot 10^3$
Ni-форма (обр. 3)	$K_4Fe(CN)_6$ 0,1 н. HNO_3	—	0,015	$5 \cdot 10^4$	0,31	$2,6 \cdot 10^2$

3.3. СОРБЦИЯ ЛИТИЯ НА КОНКРЕЦИЯХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Для извлечения лития из растворов сложного состава большие возможности представляют сорбционные методы концентрирования благодаря открытию и синтезу В. В. Вольхиным с сотрудниками целой серии неорганических катионитов, селективных к литию, обладающих ионно-ситовыми свойствами [19]. Ионные сита на основе гидратированных оксидов марганца (ИСМ-1), титана (ИСТ-1) и ниобия (ИСН-1) полу-

чены из специально приготовленных гелеобразных осадков соответствующих оксидов, которые гранулируются методом замораживания.

Методика синтеза катионитов заключается в направленной термической кристаллизации аморфного или слабо закристаллизованного материала, содержащего в своем составе ионы Li^+ . Она включает две основные стадии: получение оксигидрата металла в Li-форме путем обработки сорбента раствором гидроксида лития и термическую обработку материала по определенному режиму. Десорбция лития из матрицы ионного сита осуществляется растворами кислот в широком диапазоне концентраций (0,1–5,0 н.).

Селективность сорбционных материалов к ионам Li^+ приобретает в ходе термической обработки исходных гидратированных оксидов в Li-форме. При нагревании происходит уплотнение структуры оксидов, но повсеместно полной конденсации октаэдров MeO_6 не достигается, так как часть заряда полианионного каркаса компенсируют ионы Li^+ . Ограничение процесса конденсации октаэдров MeO_6 приводит к некоторой неоднородности структуры и неравноценности позиций, занятых обменными ионами. Так, основная часть ионов Li^+ включается в тетраэдрические пустоты шпинельной структуры, которые по размерам и характеру распределения локального заряда оказываются не доступными для ионов Na^+ и ряда других металлов. Но некоторая часть позиций, на участках с неполной конденсацией связей между октаэдрами MeO_6 , доступна для широкого круга ионов. За счет этих позиций возникает конкуренция между ионами при сорбции ионно-ситовыми катионитами.

Позднее авторам удалось существенно улучшить характеристики получаемых катионитов путем введения в их состав легирующих добавок. Примером является катионит ИСМА-1, ёмкость которого по литию составляет 1,0–4,5 мг-экв/г, коэффициент разделения лития и натрия – $1,6 \cdot 10^5$. Сорбенты марки ИСМ-1, ИСМА были успешно применены для извлечения ионов Li^+ из природных и рассолов для количественного определения этого элемента.

Однако сложность получения описанных сорбентов – необходимость проведения специального синтеза – и их недостаточная механическая прочность ведут к поиску аналогичных природных материалов, содержащих оксидные соединения марганца, изучению их сорбционных свойств и возможностей модифицирования с целью повышения селективности к литию. В этом отношении представляет несомненный интерес изучение сорбционных свойств океанических конкреций.

Нами детально изучены различные способы химико-термического модифицирования конкреций разного состава с целью оптимизации условий для получения на их основе сорбента, высокоселективного к ионам лития.

Первоначально была предпринята попытка получения сорбента,

селективного к ионам лития, путем модифицирования конкреций двумя способами: 1) обработка конкреций раствором LiOH (60 г/л) в течение 5 ч при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$, затем отмывание от лития 0,1 н. раствором HNO_3 ; 2) обработка конкреций раствором LiOH при тех же условиях, затем прокаливание при температуре 450°C в течение 6 ч и отмывание от лития 0,1 н. раствором HNO_3 .

Изучено влияние pH на величину сорбции лития. Показано, что сорбируемость лития на конкрециях выше из щелочных растворов, чем из растворов, имеющих нейтральную реакцию.

Селективность сорбентов к ионам лития оценивалась при сорбции его в динамических условиях исходными и модифицированными конкрециями из растворов, содержащих 200 мг Li /л на фоне 2–20 г Na/л. Установлено, что возрастание относительной концентрации натрия в растворе приводит к снижению ёмкости по литию как для исходных конкреций, так и для модифицированных, т. е. примененные способы модифицирования не привели к возрастанию селективности полученных сорбентов. Однако были отмечены различия сорбционных свойств модифицированных конкреций в зависимости от способа их обработки.

В этой связи исследования в этом направлении были продолжены и расширены. С целью получения высокоселективного к ионам лития сорбента исследована роль следующих факторов на сорбционные свойства конкреций: 1) кислотного декатионирования; 2) щелочной обработки гидроксидом лития; 3) термической обработки.

Получение сорбента по данному способу есть не что иное, как метод кислотно-щелочного модифицирования конкреций с последующей термической обработкой продукта модифицирования. Отличие данного способа от описанных выше состоит в замене азотной кислоты (0,1 н.) серной (5 н.) как менее агрессивной по отношению к оксигидроксидам марганца, а по сравнению с кислотно-щелочным способом более длительным временем взаимодействия конкреций с растворами электролитов: с кислотой – 5–7 сут, со щелочью – 7–10 сут. Термическая обработка проводилась в диапазоне $100\text{--}600^\circ\text{C}$ и временном интервале 2–5 ч. Десорбция лития осуществлялась 0,1 н. раствором HNO_3 .

Полученные химико-термическим способом сорбенты на основе конкреций были опробованы для извлечения лития из модельных растворов, содержащих ионы натрия – основного конкурирующего элемента – в различных концентрациях.

Изучена сорбция лития из модельного раствора, содержащего 9,7 мкг/мл Li на фоне 0,1 н. раствора NaOH (Li : Na = 1 : 240). Исследования проводились на сорбентах, полученных на основе двух минералогеохимических видов ЖМК (обр. 2, 3, 7, 8) в сравнении с исходными образцами и синтетическим диоксидом марганца. Путем последова-

тельного изменения условий модифицирования изучалась роль каждого из трех факторов: кислотного декатионирования, щелочной обработки гидроксидом лития с последующей температурной обработкой и десорбцией. Сорбция изучалась в статике при следующих условиях Ж : Т = 300, время контактирования 7 сут. По окончании контактирования и отделения сорбента жидкая фаза анализировалась на содержание лития. Полученные результаты представлены в табл. 74.

Анализ экспериментальных данных показал, что имеется четкая тенденция возрастания селективности конкреций к ионам Li (на порядок и выше) при их предварительной кислотной обработке и повышении температуры прокаливания сорбентов.

Таблица 74

Поглощение лития на фоне 0,1 н. NaOH сорбентами на основе конкреций ($C_{\text{Li}} = 9,7$ мкг/мл, Ж:Т = 300, время контактирования – 7 сут)

№ обр.	Способы модифицирования		Содержание Li в растворе после контактирования, мкг/мл	Поглощено лития		K_p , мг/мл	
	Химическая обработка	Термическая обработка		%	мг/г		
							t, °C
8	2 н. LiOH	–	–	6,94	28,5	0,819	$1,2 \cdot 10^2$
		–	–	7,28	24,9	0,717	$1,0 \cdot 10^2$
		100	2	1,79	81,5	2,364	$1,32 \cdot 10^3$
	5 н. H_2SO_4 2 н. LiOH	200	2	1,90	95,0	2,331	$1,23 \cdot 10^3$
		400	2	1,65	95,3	2,406	$1,46 \cdot 10^3$
		–	–	0,94	86,03	2,619	$2,79 \cdot 10^3$
		100	2	1,34	95,6	2,499	$1,86 \cdot 10^3$
		200	2	1,04	95,9	2,589	$2,49 \cdot 10^3$
		400	2	0,66	96,3	2,703	$4,1 \cdot 10^3$
2	2 н. LiOH	–	–	7,5	89,2	0,651	90,0
		–	–	7,6	89,2	0,621	80,0
		100	2	5,23	91,6	1,330	$2,5 \cdot 10^2$
	5 н. H_2SO_4 2 н. LiOH	200	2	4,66	92,2	1,500	$3,2 \cdot 10^2$
		400	2	4,3	92,6	1,610	$3,6 \cdot 10^2$
		–	–	1,03	95,9	2,592	$2,52 \cdot 10^3$
		100	2	1,03	95,9	2,592	$2,52 \cdot 10^3$
		200	2	1,23	95,7	2,532	$2,06 \cdot 10^3$
		400	2	0,55	96,4	2,736	$4,97 \cdot 10^3$
δ-MnO ₂	2 н. LiOH	–	–	0,87	96,1	2,040	$3,03 \cdot 10^3$
		–	–	0,80	96,2	2,661	$3,33 \cdot 10^3$
		100	2	0,12	96,9	2,865	$2,39 \cdot 10^4$
		200	2	0,28	96,7	2,817	$1,00 \cdot 10^4$
		400	2	0,42	96,6	2,775	$6,61 \cdot 10^3$

Таблица 75

Поглощение лития на фоне 0,1 н. NaOH сорбентами
на основе конкреций ($C_{Li} = 10,9$ мкг/мл, Ж:Т = 300, время контактирования — 30 сут)

№ обр.	Способы модифицирования		Содержание Li в равновесном растворе, мкг/мл	Поглощение лития		K_p , мг/г	
	Химическая обработка	Термическая обработка		%	мг/г		
						t, °C	время ч
3	5 н. H ₂ SO ₄ LiOH (60 г/л)	—	—	0,02	99,8	3,265	1,63 · 10 ⁵
		100	2	1,13	86,6	2,936	2,60 · 10 ³
		400	2	0,02	99,8	3,265	1,63 · 10 ⁵
		600	2	0,02	99,8	3,265	1,63 · 10 ⁵
		600	5	0,05	99,8	3,265	1,63 · 10 ⁵
		—	—	2,38	78,2	2,556	1,07 · 10 ³
7	5 н. H ₂ SO ₄ LiOH (60 г/л)	100	2	1,75	83,9	2,745	1,57 · 10 ³
		400	2	0,124	98,9	3,234	2,6 · 10 ⁴
		600	2	0,02	99,8	3,265	1,63 · 10 ⁵
		600	5	0,02	99,8	3,265	1,63 · 10 ⁵

Таблица 76

Поглощение лития из модельного раствора сорбентами
на основе конкреций. Состав исходного раствора:
0,1 н. NaOH + 0,9 н. NaCl, $C_{Li} = 10,9$ мкг/мл, Ж:Т = 300,
время контактирования — 30 сут

№ обр.	Способы модифицирования		Содержание Li в равновесном растворе, мкг/мл	Поглощено лития		K_p , мг/г	
	Химическая обработка	Термическая обработка		%	мг/г		
						t, °C	время ч
8	5 н. H ₂ SO ₄ LiOH (60 г/л)	—	—	1,25	88,5	2,895	2,32 · 10 ³
		100	2	1,9	82,6	2,700	1,42 · 10 ³
		400	2	0,02	99,8	3,265	1,63 · 10 ⁵
		600	2	0,02	99,8	3,265	1,63 · 10 ⁵
		600	5	0,02	99,8	3,265	1,63 · 10 ⁵
		—	—	1,00	90,8	2,970	2,97 · 10 ³
2	5 н. H ₂ SO ₄ LiOH (60 г/л)	100	2	1,125	89,7	2,932	2,61 · 10 ³
		400	2	0,023	99,8	3,264	1,42 · 10 ⁵
		600	2	0,02	99,8	3,265	1,63 · 10 ⁵
		600	5	0,02	99,8	3,265	1,63 · 10 ⁵
		—	—	0,16	98,5	3,222	2,01 · 10 ⁴
		—	—	0,88	91,9	3,001	3,41 · 10 ³
δ-MnO ₂	LiOH (60 г/л)	100	2	0,02	99,8	3,265	1,63 · 10 ⁵
		600	2	0,02	99,8	3,265	1,63 · 10 ⁵
		600	5	0,02	99,8	3,265	1,63 · 10 ⁵

На основании полученных закономерностей в дальнейших экспериментах химическое модифицирование сорбентов включало две стадии обработки: 5 н. H₂SO₄ → 4 н. LiOH, а диапазон изучаемых температур прокаливания расширен до 600°C с увеличением времени термической обработки до 5 ч.

Изучена сорбция лития из модельных растворов, содержащих 10,89 мкг/мл Li на фоне 0,1 н. NaOH и на фоне 0,1 н. NaOH → 0,9 н. NaCl, т. е. при соотношении Li : Na = 1 : 23 000. Исследования проводились на тех же сорбентах, что и в предыдущем случае. Сорбция изучалась в статике при условиях Ж : Т = 300, время контактирования 30 сут. По окончании сорбции анализировалась жидкая фаза на содержание в ней лития. Результаты экспериментов представлены в табл. 75, 76. Анализ полученных данных показал, что селективность сорбентов к Li растет с повышением температуры прокаливания до 600°C. Это наблюдается для всех образцов конкреций.

Оптимальный вариант модифицирования ЖМК включает стадии обработки в последовательности:

- 1) кислотное декатионирование;
- 2) щелочная обработка раствором LiOH;
- 3) прокаливание Li-формы сорбента.

Модифицированные таким способом конкреции полностью извлекают литий из модельных растворов.

Глава 4

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ОКЕАНИЧЕСКИХ КОНКРЕЦИЙ И КОРОК

В последние годы достигнуты существенные успехи в изучении минерального состава и условий образования океанических железомарганцевых конкреций и корок. Установлено, что основными марганцевыми минералами ЖМК являются слоистые в различной степени упорядоченные оксидные фазы (вернадит, бузерит, асболан, бёрнесит), а тодорокит, обладающий туннельной структурой, присутствует в подчиненных количествах. Однако тонкодисперсный характер минералов и низкие содержания металлов затрудняют решение вопросов генезиса конкреций и механизмов концентрирования в них цветных и редких металлов. Методы ионообменных реакций и кислотного декатионирования позволяют существенно дополнить представления о минералогии, геохимии, генезисе и технологических свойствах океанических конкреций и корок.

4.1. РОЛЬ ИОННОГО ОБМЕНА ПРИ ГЛУБОКОВОДНОМ
ОКЕАНИЧЕСКОМ МИНЕРАЛОБРАЗОВАНИИ

Океанические конкреции и корки представляют собой тонкодисперсный агрегат слоистых алюмосиликатных, марганцевых и железистых минералов. Это позволяет интерпретировать ионообменные свойства ЖМК на основе гибридной смешанослойной модели, представляющей собой апитаксическое срастание главных минералов марганца и железа, а также алюмосиликатной составляющей. Такой подход позволяет пересчитывать химический состав на гибридную смешанослойную модель для бузеритовых и вернадитовых конкреций (табл. 77).

Полиминеральность океанических конкреций определила необходимость рассмотрения вопроса о вкладе каждой составляющей конкреций и их сорбционные свойства. В этой связи важное место в экспериментальных исследованиях было отведено одному из близких синтетических аналогов конкреций — $\delta\text{-MnO}_2$. Сравнительный анализ свойств синтетического и природного, в том числе модифицированного материала, позволил дополнительно оценить вклад марганцевой составляющей конкреций при сорбции металлов из растворов различного состава.

Первоначально рассмотрим одну из главных физико-химических характеристик исследуемых материалов — сорбционную емкость и факторы, оказывающие влияние на его величину. В данном случае наблюдалась идентичность в свойствах $\delta\text{-MnO}_2$ и ЖМК независимо от минерального состава последних. Особо выделяются следующие общие закономерности. Сорбционные емкости конкреций и $\delta\text{-MnO}_2$ зависят от химической природы поглощаемого катиона и возрастают

Таблица 77

Гибридная смешанослойная матрица океанических конкреций

Вернадитовый тип (обр. 3)	Бузеритовый тип (обр. 2)
Вернадит	Бузерит + асболан
$1,17[(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^{+1,5} \cdot 2,55 \times$ $x [(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co})_2]^{-0,6}$	$1,38[(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^{+1,6} \cdot 0,66 \times$ $x [(\text{Mn}^{2+}, \text{Cu}, \text{Co}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^{+2,0} \cdot 0,16 \times$ $x [(\text{Ni}, \text{Co})(\text{OH})_3]^\circ \cdot 6,00[\text{Mn}, \text{Co}]_2]^{-0,6}$
Ферроксигит	Гетит
3,00FeOОН	0,11(FeOОН)
Монтмориллонит + филлипсит	Монтмориллонит + филлипсит
$1,23[(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg})(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	$0,14[(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg})(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

при переходе от щелочных металлов к цветным. С увеличением содержания ионного радиуса поглощаемого катиона количество воды цеолитного типа в сорбентах убывает, в случае щелочных металлов последняя зависимость носит линейный характер. С ростом pH раствора сорбционные емкости конкреций, как и $\delta\text{-MnO}_2$, возрастают. При этом число обменных центров в конкрециях возрастает с увеличением содержания марганца. Эта закономерность отчетливо проявляется как в каждом из двух основных минералого-геохимических типов конкреций, так и для их кислотно-щелочных модификаций (табл. 78).

Проба конкреций из Индийского океана (обр. 10) характеризовалась большим содержанием алюмосиликатной составляющей, из которой были выделены глинистые, цеолитовые и полевошпатовые минералы; рудная часть представлена Fe-вернадитом. Результаты сорбции металлов на каждой составляющей конкреций (см. табл. 78) установили, что глинистые и цеолитовые минералы селективно поглощают щелочные металлы и практически не концентрируют цветные металлы, в то время как в железомарганцевой составляющей конкреций накапливается цветных металлов в несколько раз больше, чем в минералах алюмосиликатной составляющей. Это свидетельствует о ведущем вкладе железомарганцевой составляющей в сорбционные свойства конкреций.

Таблица 78

Содержание металлов в океанических конкрециях до и после сорбции

№ обр.	Ведущий минерал	Поглощаемый элемент	Содержание металлов до (1) и после (2) сорбции, %		
			1	2	
10	Глинистые минералы	K	1,24	3,97	
		Rb	0,012	2,35	
		Cu	0,04	1,06	
		Ni	0,02	0,48	
		Co	0,007	0,52	
		Полевые шпаты, цеолиты	K	0,87	4,40
			Rb	0,014	2,13
	Cu		0,013	1,10	
	Ni		0,02	0,53	
	Co		0,01	0,60	
	Вернадит		K	0,45	3,16
			Rb	н.о.	7,35
		Cu	0,32	5,62	
			Ni	0,25	3,64
		Co	0,12	5,12	

№ обр.	Ведущий минерал	Поглощаемый элемент	Содержание металлов до (1) и после (2) сорбции, %		
			1	2	
8	Бузерит	Mn (в исходном минерале)	26,8	—	
		Ni	1,08	5,45	
		Co	0,22	5,65	
		Zn	0,13	5,70	
		Cu	1,04	7,50	
		Cd	0,005	9,83	
		Pb	0,05	22,5	
		Y	0,007	4,02	
		Mo	0,045	3,37	
		W	$n \cdot 10^{-3}$	2,90	
		Бернессит (после выщелачивания гидроксидов Fe)	Mn	34,7	—
			Ni	0,34	6,35
			Co	0,20	7,60
			Zn	0,02	7,30
			Cu	0,20	7,80
			Cd	$n \cdot 10^{-4}$	14,3
			Pb	0,05	26,0
Y	0,003		5,43		
Mo	0,024		5,12		
W	$n \cdot 10^{-3}$		1,25		
7	Вернадит	Mn (в исходном минерале)	24,2	—	
		Ni	0,46	4,67	
		Co	0,52	7,05	
		Zn	0,04	8,26	
		Cu	0,07	9,23	
		Pb	0,20	29,9	
		Вернадит (после модифицирования)	Mn	—	39,2
			Ni	—	5,64
			Co	—	7,80
			Cu	—	9,56
Синтетическая δ -MnO ₂	Mn (в исходном материале)	70,8	—		
	Ni	—	8,01		
	Co	—	11,3		
	Cu	—	10,8		

Наиболее дискуссионным является вопрос о концентрировании металлов в минералах марганца или железа, которые образуют ультра-тонкие апитаксические сростания между собой. На основании корреляционных связей между макро- (Mn и Fe) и микрокомпонентами (Cu, Ni, Co, Pb, Mo и др.) конкреций делается вывод о том, в каких минералах концентраторах (марганца или железа) содержится микрокомпонент. Эффективным способом разделения гидроксидов марганца и железа является кислотно-щелочное модифицирование океанических конкреций, механизм которого был подробно рассмотрен в гл. 3. Здесь отметим следующее. На стадии кислотной обработки значительно растворяются гидроксиды железа, глинистые и силикатные минералы, а при контактировании со щелочью дополнительно растворяется силикагель — продукт кислотной обработки растворимых силикатов. Таким образом, кислотно-щелочная обработка конкреций приводит к существенному изменению минерального состава этих образований, в результате которой происходит обогащение конкреций марганцевыми минералами.

Вклад гидроксидов марганца и железа в сорбционные свойства конкреций оценивался для продуктов кислотно-щелочного модифицирования этих стяжений (см. табл. 47, обр. 8). Результаты сорбции цветных и редких металлов на исходных и модифицированных конкрециях (см. табл. 78) показывают, что после удаления гидроксидов железа сорбционная емкость возрастает по всем металлам за исключением вольфрама, т. е. с увеличением содержания марганца возрастает обменная емкость модифицированных конкреций. Полученные результаты по сорбции цветных и редких металлов и алюминированию цветных как из исходных конкреций, так и их катионных форм свидетельствуют о тесной связи исследуемых металлов с гидроксидами марганца. В случае сорбции вольфрама наблюдается противоположная картина: сорбционная емкость исходных конкреций более чем в два раза превышает емкость модифицированных конкреций по этому металлу, т. е. наблюдается прямая корреляция вольфрама с гидроксидами Fe. Таким образом, сорбция цветных и редких металлов осуществляется гидроксидами марганца, а не минералами железа. Оценивая в целом значение каждой составляющей конкреций, можно утверждать, что именно марганцевая составляющая конкреций вносит доминирующий вклад в их сорбционные свойства [46, 83].

Изучение кинетики ионообменных реакций с участием марганцевых минералов океанических конкреций в сравнении с литературными данными по другим минералам — полевым шпатам, цеолитам, слюдам, глинистым минералам, которые находятся в океанических конкрециях [76, 77], позволяет наметить основные типы ионообменных реакций, различающиеся по лимитирующей стадии и кинетическим параметрам (табл. 79). При этом кислотное декатионирование

Основные типы ионообменных реакций с участием минералов переменного состава

Тип реакции	Лимитирующая стадия	Примеры	Кинетические параметры	
			Эффективный коэффициент при $t = 20^\circ\text{C}$, $\text{см}^2/\text{с}$	Энергия активации, кДж/моль
Ионный обмен	Диффузия противоионов через входные окна	Ионный обмен щелочных металлов	$n \cdot 10^{-12}$	10–12
Ионный обмен с химической реакцией в обменном комплексе	Диффузия противоионов в полостях	Сорбция цветных металлов в конкрециях	$n \cdot 10^{-13}$	12–16
Ионный обмен с химической реакцией в анионной матрице	Диффузия противоионов на границе полости и матрицы	Кислотное dealюминирование слюд	$n \cdot 10^{-14}$	16–20
Ионный обмен с фазовым превращением в матрице	Диффузия анионообразующих атомов в матрице	Самодиффузия кислорода в каркасе полевых шпатов	$2 \cdot 10^{-23}$	137

рассматривается нами как частный случай ионного обмена, когда в качестве одного из противоионов в обменных реакциях участвует протон (ион оксония) [75].

Для различных типов ионообменных реакций, приведенных в табл. 79, наблюдается близость кинетических параметров, выраженная в высоких абсолютных скоростях и низких энергиях активации диффузии. Исключения составляют значительно более медленные реакции с фазовым превращением в анионной матрице исходного минерала, а также ионообменные реакции в закрытых структурах. Однако для каждого типа ионообменных реакций имеет место заметное различие в подвижности обменных катионов.

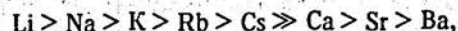
Для конкреций и корок наблюдаются заметные различия в подвижности щелочных и цветных металлов при ионном обмене с химической реакцией гидролиза в межслоевом пространстве минералов. Ниже приводятся эффективные коэффициенты диффузии металлов в Na-форме конкреций.

Обменный катион

Эффективный коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$

K^+	$2,3 \cdot 10^{-12}$
Cs^+	$7,2 \cdot 10^{-13}$
Ni^{2+}	$2,4 \cdot 10^{-13}$
Co^{2+}	$8,7 \cdot 10^{-14}$

Для обменных катионов цеолитов и других водных минералов наблюдается следующий ряд убывания подвижности:



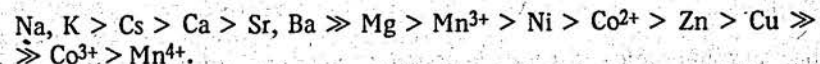
соответствующий возрастанию размера и заряда иона или убыванию размера гидратированного иона. Эта тенденция сохраняется только для слабоупорядоченных обменных ионов. Различная локализация обменных ионов в кристаллической структуре минералов может приводить к существенным отклонениям от приведенного ряда подвижности.

При кислотном декатионировании цеолитов и глинистых минералов сохраняется тот же ряд подвижности:



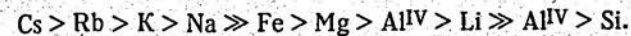
Однако наряду с обменными катионами подвижность обнаруживает и алюминий, который в результате гидролиза переходит в шестерную координацию и приобретает катионные свойства ($\text{Al}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Al}^{\text{VI}}$).

Несколько отличный ряд убывания подвижности наблюдается при кислотном декатионировании конкреций:



Наметившиеся группы элементов с различной подвижностью можно связать с их различной структурной позицией в марганцевых минералах конкреций.

При кислотном декатионировании слюд наблюдаются существенные различия в ряду убывающей подвижности по сравнению с цеолитами и конкрециями:

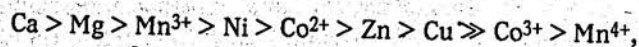


Здесь намечается тенденция убывания подвижности с уменьшением размера иона. Относительная подвижность атомов при взаимодействии с поверхностью минерала на начальной стадии кислотного декатионирования соответствует относительной подвижности при прохождении реакции в объеме, хотя абсолютные скорости этих реакций существенно различаются, так как лимитирующей стадией реакции на поверхности является внешняя диффузия, а в объеме — диффузия в

межслоевом пространстве. Поэтому уже по начальным участкам кинетических кривых можно судить о различиях в подвижности атомов при кислотном декатионировании минералов.

Приведенные ряды подвижности показывают, что независимо от состава анионообразующих матриц минералов при кислотном декатионировании наибольшую подвижность обнаруживают обменные катионы. При этом для безводных минералов наблюдается возрастание подвижности с увеличением размера ионов, а для водных минералов — возрастание подвижности с уменьшением размера ионов (увеличением размера гидратированных ионов). При этом подвижность неупорядоченных обменных катионов выше, чем упорядоченных. Еще менее подвижны ионы, образующие самостоятельные фрагменты в структуре минералов (октаэдрические слои в слюдах; гидроксильные слои в марганцевых минералах конкреций). Наименее подвижны атомы, изоморфно входящие в анионную матрицу минералов (Al^{IV} — для алюмосиликатов; Ti и Zr — для титано- и цирконосиликатов, Co^{3+} — для марганцевых минералов). Конечным продуктом кислотного декатионирования минералов является полностью декатионированная матрица, сохраняющая морфологию зерен, а иногда и основной структурный мотив исходного минерала.

Для таких гибридных минералов океанических конкреций, как асболан, характерны реакции обменного осаждения, когда асболановые слои могут образовываться за счет вытеснения неупорядоченных межслоевых катионов бузерита, а также обменного замещения в слое в соответствии с различиями в pH гидролиза гидроксидов металлов. При этом наблюдается следующий ряд убывающей подвижности металлов:



совпадающий с рядом подвижности при кислотном декатионировании ЖМК.

Анализ экспериментальных данных позволил выявить общие закономерности различной подвижности ионов в минералах в зависимости от их структурной позиции и свойств. Наиболее значительное влияние на подвижность ионов оказывает их положение в кристаллической структуре минералов. Может быть намечен ряд убывающей подвижности атомов в зависимости от их структурной позиции: неупорядоченные обменные катионы > упорядоченные обменные катионы > атомы дополнительных фрагментов структуры > атомы анионной матрицы. Из приведенного ряда видно, что подвижность увеличивается с возрастанием степени ионности химической связи атомов в кристаллической структуре минералов. Поэтому данные по кинетике реакций ионного обмена могут рассматриваться как источ-

ник дополнительной информации о характере химической связи в минералах.

Установление дифференциальной подвижности компонентов в обменных реакциях ЖМК позволяет существенно дополнить представления о механизмах концентрирования и формах нахождения цветных и редких металлов в океанических конкрециях. На основании изучения различного поведения при ионообменных реакциях, кислотном декатионировании и фронтальном разделении на конкрециях могут быть выделены четыре группы катионов.

Первую группу образуют La^{3+} , Cr^{6+} , W^{6+} , для которых не характерна сорбция на марганцевых минералах конкреций, о чем свидетельствуют низкие значения сорбционной емкости минералов к данным металлам.

Вторую группу составляют щелочные, щелочноземельные и некоторые редкие (Cr^{3+} , Y^{3+}) металлы, характеризующиеся низким сродством с марганцевыми минералами конкреций. Они легко вытесняются из минералов катионами третьей и четвертой групп, а также наблюдается взаимное вытеснение, т. е. являются обменными катионами.

К третьей и четвертой группам катионов относятся только цветные и редкие металлы, характеризующиеся высоким сродством к марганцевым минералам конкреций. Внутри этих групп наблюдается частичное вытеснение металлов и практически полное замещение ими металлов первых двух групп. Равновесная обменная емкость бузеритовых и бернсситовых конкреций по молибдену и висмуту значительно превосходит емкость по всем остальным металлам.

Металлы второй и третьей группы, которые играют определяющую роль в процессах взаимодействия марганцевых минералов с водными растворами электролитов, проявляют в них дифференциальную подвижность, уменьшающуюся в ряду ($Na, Ca > K, Sr, Ba, Mg > (Mn^{2+}, Ni, Zn, Cd, Cu, Co^{2+}, Pb) > Ni^* > Co^{3+} > Mn^{4+}$, который соответствует ряду возрастающего сродства металлов к марганцевым минералам конкреций. Приведенный выше ряд подвижности металлов при реакциях ионного обмена совпадает в целом с результатами кислотного декатионирования марганцевых минералов и их монокатионных форм. Однако к самостоятельной группе должны быть отнесены никель и кобальт, сорбция которых аналогична остальным цветным металлам, а при десорбции из соответствующих монокатионных форм никель (в ряду подвижности отмечен Ni^*), и, особенно, кобальт (Co^{2+} и Co^{3+}) значительно слабее извлекаются из марганцевых минералов в раствор.

Таким образом, совокупность результатов изучения различного поведения при ионном обмене и кислотном декатионировании позволяет говорить о формах вхождения металлов в марганцевые минера-

лы океанических конкреций. Однако для этого необходимо обратиться к понятиям "ионный обмен" и "изоморфизм".

Напомним, что ионный обмен — это способность или свойство твердой фазы обмениваться ионами с жидкими или газообразными электролитами без разрушения кристаллической структуры исходного ионита.

Изоморфизм — согласно классическому определению А. Е. Ферсмана [72] и основанному на кристаллохимических работах В. М. Гольдшмидта [23] — есть свойство элементов замещать друг друга в кристаллической решетке при условии близости размеров составляющих кристалл единиц (атомов, ионов и т. д.) и относительно близких величин их поляризации. Совместное определение понятия "изоморфизм" незначительно отличается от классического: изоморфизмом называется свойство элементов замещать друг друга в кристаллической структуре при условии близости размеров и характера химической связи составляющих кристалл единиц (атомов, ионов и их групп).

В общем случае все атомы одного типа или некоторая их часть в структуре минерала могут быть замещены атомами другого типа непосредственно при кристаллизации. Однако некоторые изоморфные замещения могут осуществлены и другим путем — в результате ионного обмена с водно-солевыми растворами без разрушения кристаллической структуры минерала, участвующего в реакции. Поэтому способность атомов замещать друг друга в кристаллической структуре минерала по ионообменному механизму можно считать особым видом реализации изоморфных замещений или ионообменным изоморфизмом.

При этом следует подчеркнуть принципиальную разницу между изоморфизмом и ионным обменом. Наличие изоморфизма атомов в кристаллической структуре минерала является условием необходимым, но недостаточным для проявления ионообменных свойств. Действительно, целый ряд изоморфных замещений не может быть реализован путем ионного обмена на основе уже готовой кристаллической структуры минерала и осуществляется только в результате синтеза или рекристаллизации, тогда как ионообменные замещения приводят, как правило, к образованию соединения, изоморфного с исходным минералом. Кроме того, характер изоморфных замещений, при заданных физико-химических условиях, определяется кристаллической структурой минерала, а ионный обмен есть свойство, возникающее только в гетерогенных системах типа кристаллическая фаза — жидкость.

Способность марганцевых минералов океанических конкреций обмениваться ионами без разрушения кристаллической структуры исходного минерала является результатом значительной неоднород-

ности сил связи в них. В марганцевых минералах имеются как сильные, в значительной степени ковалентные связи кислорода с октаэдрическими катионами марганца (Mn^{4+}), так и слабые, преимущественно ионные связи обменных катионов с октаэдрами MnO_6 . Кроме того, расположение обменных катионов в межслоевом пространстве октаэдров MnO_6 способствует легкости протекания ионообменных реакций даже при низких температурах (2–4°C) придонной и иловой вод океана. Что касается изоморфизма октаэдрических (тетраэдрических для вернадита) катионов марганца (Mn^{4+}) в бузерите-I, асболане, бёрнессите, то, по-видимому, он может быть реализован только путем синтеза или перекристаллизации минералов.

Рассмотренные выше основные принципы изоморфных замещений в минералах реализуются в случае, когда металлы сорбируются по ионообменному механизму. Однако для марганцевых минералов конкреций такой механизм установлен только для щелочных металлов [80], тогда как для цветных предполагается более сложный механизм, на первой стадии которого металлы сорбируются по ионообменному механизму, а затем взаимодействуют со слоистой матрицей марганцевых минералов либо образуют гидроксильные фазы в межслоевом пространстве октаэдров MnO_6 . По-видимому, и в данном случае можно говорить об изоморфном замещении катионов, значительно различающихся как своими размерами [$Na^+ \rightarrow Cs^+$ (Ba^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{6+})], так и физико-химическими свойствами [$Na^+ \rightarrow Cu^{2+}$ (Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+})].

Одним из основных факторов, ограничивающих пределы изоморфных замещений в марганцевых минералах конкреций, является расположение обменных ионов металлов в их структуре. В соответствии с предложенными моделями структур марганцевых минералов были высказаны предположения о наличии в слоистой марганцевой матрице минералов неупорядоченных межслоевых катионов (Na, Ca, K), межслоевых катионов халькофанитового типа (Mn^{2+} , Cu, Zn, Cd), асболановых слоев (Ni, Co) и вхождений Co^{3+} в марганцевые слои. Ранее высказанные предположения о формах нахождения металлов в бузеритовых конкрециях [81] справедливы и в случае бёрнессита, при этом цветные металлы занимают позиции межслоевых катионов халькофанитового типа в бёрнесситизированных пакетах [46].

Полученные результаты изучения поведения металлов в реакциях ионного обмена и кислотного декатионирования позволяют дополнить существующие предположения новыми данными. К неупорядоченным межслоевым катионам, по-видимому, можно отнести Li, Cs, Sr и другие металлы, стоящие в приведенных выше рядах левее цветных металлов, позиции межслоевых катионов халькофанитового типа занимают также Ni (частично), Pb, Mo, Bi.

Ф. В. Чухров с соавторами [89] предполагает, что один и тот же

катион (например Ni) может находиться в различных кристаллохимических позициях марганцевых минералов. Нами получено практическое подтверждение этого теоретического обоснования. Результаты изучения продуктов сорбции и десорбции Ni и Co на бузеритовых конкрециях комплексом методов установили, что поглощение этих металлов сопровождается образованием асболана из бузерита-I с последующим упорядочением структуры данного минерала, что приводит к химической устойчивости асболана в водных растворах электролитов. Десорбция Ni из бузеритовых конкреций и из Ni-форм бузеритовых и бёрнесситовых конкреций не приводит к полному извлечению металла из твердой фазы и зависит от условий проведения процесса. Это позволяет говорить, что никель, легко извлекающийся (но в небольших количествах) при нормальной температуре из бузеритовых конкреций и 0,1 н. раствором HNO_3 из Ni-форм бузерита и бёрнессита, находится в халькофанитовых позициях, а никель, десорбирующийся из марганцевых минералов и их Ni-форм в более жестких условиях, находится в асболановых слоях.

Аналогичная картина наблюдается и для кобальта. Независимо от условий десорбции этот металл в раствор практически не извлекается. Кобальт, образующий подобно никелю гидроксильные слои в структурах асболана и бёрнессит-асболана, подвижен, тогда как кобальт (Co^{3+}), находящийся в октаэдрических Mn^{4+} -слоях, в условиях нашего эксперимента в раствор не переходит. Вхождение Co^{3+} в марганцевые слои протекает по сложному механизму, основными стадиями которого являются сорбция Co^{2+} марганцевыми минералами по ионообменному механизму с последующей реакцией окисления – восстановления в твердой фазе до Co^{3+} ($\text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{Mn}^{3+}$) с дальнейшим замещением структурного марганца Mn^{4+} [120]. Следовательно, можно считать, что наблюдается изоморфное вхождение Co^{3+} в анионную матрицу минералов марганца – октаэдры MnO_6 , при этом Co^{3+} переходит в необменное состояние.

Анализ результатов изучения подвижности ионов металлов с учетом их нахождения в структуре марганцевых минералов позволяет наметить следующий ряд убывающей подвижности атомов в зависимости от их структурной позиции. Неупорядоченные межслоевые катионы (Na, K, Ca, Sr и др.) > упорядоченные межслоевые катионы халькофанитового типа (Cu, Cd, Zn, Pb, Mo, Ni (частично) и др.) > атомы асболановых слоев (Ni, Co) > атомы октаэдров MnO_6 (Co^{3+} , Mn^{4+}). Как отмечалось выше, подвижность ионов металлов увеличивается с возрастанием степени ионности химической связи атомов и кристаллической структуре марганцевых минералов. Однако, несмотря на занимаемые металлами различные кристаллохимические позиции в марганцевых минералах океанических конкреций, полученные результаты позволяют сделать вывод о нахождении металлов (за исклю-

чением Co^{3+}) в сорбированной форме. При этом для марганцевых минералов конкреций, по-видимому, характерны два вида изоморфных замещений. Замещение ионов металлов, расположенных между октаэдрическими Mn^{4+} -слоями, протекающее по ионообменному механизму, без разрушения кристаллической структуры исходного минерала, и замещение Mn^{4+} , расположенного в октаэдрах MnO_6 , которое осуществляется путем перекристаллизации агрегата.

Ионный обмен является важным фактором геохимической дифференциации элементов, обусловленной значительной ионообменной селективностью минералов [74]. Для глубоководных океанических впадин установлен устойчивый парагенезис ионообменных минералов. Наиболее типичными новообразованиями здесь являются конкреции и цеолиты [39]. Приведенные выше данные указывают на резкую ионообменную селективность цеолитов, встречающихся в океанических осадках (филлипсита и клиноптилолита), к крупным катионам щелочных и щелочноземельных металлов, а для конкреций к цветным металлам.

Нами проведено количественное описание ионообменных равновесий главных аутигенных минералов глубоководных океанических осадков на основе экспериментальных данных по равновесиям и кинетике ионного обмена с участием конкреций и цеолитов. Особое внимание уделено оценке составов равновесных растворов по естественному составу обменных катионов океанических минералов. Возможность такой оценки была показана ранее на примере щелочных полевых шпатов [74].

В данном разделе использованы результаты систематического изучения ионообменных свойств океанических конкреций и цеолитов, а также экспериментальные данные по составу обменных катионов и обменной емкости некоторых конкретных образцов. Для оценки составов равновесных растворов по экспериментальным данным были использованы химические анализы тщательно отобранных образцов цеолитов и конкреций с фиксированным положением в толще осадков, а также опубликованные результаты статистической обработки большой совокупности анализов конкреций [39, 80]. При этом был применен метод пересчета данных химических анализов на эквивалентные доли компонентов, удобный при описании ионообменных равновесий и позволяющий изобразить составы сложных многокомпонентных систем на простых четырехугольных диаграммах Розебума или их фрагментах. При пересчете данных химических анализов на эквивалентные доли компонентов и при оценке состава равновесных растворов по составу был принят ряд допущений, обоснованность которых будет рассмотрена ниже.

Ионообменные равновесия. Океанические конкреции и цеолиты являются селективными ионитами, проявляющими повышенную

избирательность к крупным катионам щелочных, щелочноземельных и цветных металлов. Ионный обмен щелочных и щелочноземельных металлов на цеолитах и конкрециях характеризуется полной обратимостью. У цеолитов полная обратимость наблюдается также для цветных металлов. Конкреции обнаруживают резкую селективность к цветным металлам, полностью вытесняющим не только щелочные и щелочноземельные металлы, но и двухвалентный марганец, который щелочными металлами не вытесняется. Цветные металлы, содержащиеся в исходных конкрециях, также не вытесняются щелочными металлами. Поэтому обменная емкость конкреций по щелочным металлам меньше, чем по цветным.

Экспериментальные данные по кинетике ионного обмена на цеолитах и конкрециях указывают на весьма высокие скорости обменных реакций [74, 79]. В природных условиях равновесия цеолитов могут являться метастабильными. Возможность метастабильного состояния должна учитываться и для марганцевых минералов конкреций. Характер ионообменных равновесий цеолитов и конкреций слабо зависит от температуры и давления. Это позволяет непосредственно использовать экспериментальные данные, полученные при комнатной температуре, для оценки составов равновесных растворов по составу океанических ионообменных минералов.

Рассмотрим результаты экспериментального изучения ионообменных равновесий в системе Na - K для конкреций, филлипсита и клиноптилолита (рис. 61). Изотермы обмена для этих минералов показывают, что во всех случаях наблюдается отчетливо выраженная селективность к калию, возрастающая в ряду: конкреции < филлипсит < клиноптилолит. Эти данные позволяют определить состав равно-

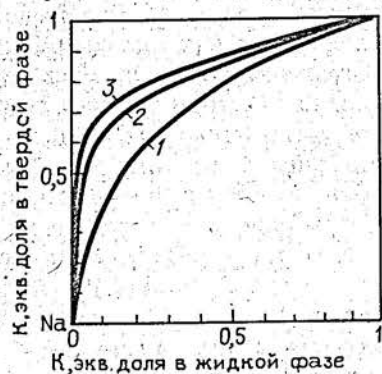


Рис. 61. Изотермы обмена (22°C) в системе Na - K для конкреций (1), филлипсита (2) и клиноптилолита (3)

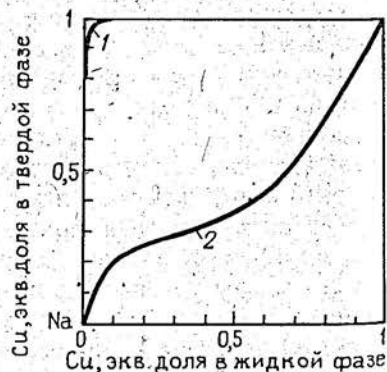


Рис. 62. Изотермы обмена (22°C) в системе Na - Cu для конкреций (1) и филлипсита (2)

весных растворов по составу твердых фаз для рассмотренной бинарной системы.

Изучение ионообменных равновесий для конкреций в системе Na - Cu обнаружило чрезвычайно резкую селективность конкреций к меди. Филлипсит позволяет некоторую избирательность к меди только на начальном участке изотермы (рис. 62). Те же закономерности наблюдаются и для других цветных металлов [79].

Модельные системы. Покажем, что приведенные выше экспериментальные данные могут быть использованы также для оценки состава равновесных растворов по составу твердых фаз в более сложных системах. Основными обменными катионами цеолитов являются Na, Mg, Ca, Sr, K и Ba. Эти же элементы являются основными катионами океанической воды и поровых растворов данных осадков. Результаты изучения ионного обмена щелочных и щелочноземельных металлов на конкрециях и цеолитах позволяют наметить общий ряд возрастающей селективности: $Mg < Na < Ca < Sr \ll K < Ba$. В этом ряду выделяются две естественные группы катионов со значительно различающейся групповой селективностью: $Na, Mg, Ca, Sr < K, Ba$. Пренебрегая различиями в селективности между катионами в каждой группе, можем охарактеризовать ионообменное распределение в двухфазной псевдобинарной системе $(Na, Mg, Ca, Sr) - (K, Ba)$, используя экспериментальные данные для бинарной системы Na - K (табл. 80). Возможность такого преобразования связана с тем, что для цеолитов различия коэффициентов селективности между группами составляют 20 раз и

Таблица 80

Модельные системы, описывающие ионообменные равновесия при глубоководном океаническом минералообразовании

Фазовый состав	Различия в селективности	Модельные системы
Конкреции - цеолиты - океаническая вода (поровый раствор)	$Na, Mg, Ca, Sr < K, Ba < Cu, Ni, Zn, Pb, Co$	$(Na, Mg, Ca, Sr) - (K, Ba) - (Cu, Ni, Zn, Pb, Co)$
Конкреции (цеолиты) - океаническая вода (поровый раствор)	$Na, Mg, Ca, Sr < K, Ba$	$(Na, Mg, Ca, Sr) - (K, Ba)$
Конкреции (цеолиты) - солевой раствор (экспериментальные данные)	$Na < K$	$Na - K$
Конкреции - океаническая вода (поровый раствор)	$Na, Mg, Ca, Sr, K, Ba < Cu, Ni, Zn, Pb, Co$	$(Na, Mg, Ca, Sr, K, Ba) - (Cu, Ni, Zn, Pb, Co)$
Конкреции - солевой раствор (экспериментальные данные)	$Na < Cu$	$Na - Cu$

более, в то время как внутри каждой группы они не превышают двух. Для конкреций эти различия еще более существенны.

Для конкреций в качестве основных обменных катионов необходимо рассмотреть также цветные металлы (Cu, Ni, Zn, Pb, Co). Учитывая резко выраженную селективность конкреций к цветным металлам по сравнению со щелочными и щелочноземельными металлами и пренебрегая различиями в селективности между катионами в каждой группе, можно охарактеризовать ионообменное распределение в двухфазной псевдобинарной системе: (Na, Mg, Ca, Sr, K, Ba) – (Cu, Ni, Zn, Pb, Co), используя экспериментальные данные для системы Na – Cu (см. табл. 80).

Приведенные допущения позволяют выразить упрощенный состав минералов рассматриваемых псевдобинарных систем в эквивалентных долях калия или цветных металлов, принимая сумму обменных катионов (равновесную обменную емкость) в мг-экв/г за единицу. Для цеолитов максимальная обменная емкость может быть определена непосредственно из химических анализов мономинеральных фракций или с поправками на примесные минералы как сумма катионов, эквивалентная тетраэдрическому алюминию. Для конкреций такой расчет затруднен различиями в емкости по щелочным и цветным металлам, а также значительными колебаниями в относительных содержаниях рудной и нерудной составляющей.

Для конкретных образцов конкреций величины обменной емкости по щелочным и цветным металлам могут быть определены экспериментально. Результаты такого определения для изученных образцов бузеритовых и вернадитовых конкреций позволили установить прямую зависимость обменной емкости, а также содержания обменного калия и суммы цветных металлов от содержания марганца в конкрециях (рис. 63). Эти данные хорошо согласуются с представлениями о связи ионообменных свойств с марганцевой составляющей конкреций [79]. Из графиков (см. рис. 64) по данным о содержании марганца могут быть определены содержания обменного калия и емкости по щелочным и цветным металлам. Катионный состав океанической воды также может быть изображен в этих псевдобинарных системах с использованием следующих данных (экв. доля) [100, 187]: 0,984 (Na + Mg + Ca + Sr); 0,016 (K + Ba); $2,5 \cdot 10^{-7}$ (Cu + Ni + Zn); $3,28 \cdot 10^{-9}$ (Co + Pb). При этом очевидна необходимость отдельного рассмотрения цветных металлов группы Cu, Ni, Zn, содержания которых в океанической воде почти в 100 раз больше, чем Co и Pb.

Оценка состава равновесных растворов. Преобразование сложных многокомпонентных природных систем в более простые бинарные системы позволяет использовать экспериментальные данные для оценки состава равновесных растворов по естественному составу обменных катионов океанических минералов.

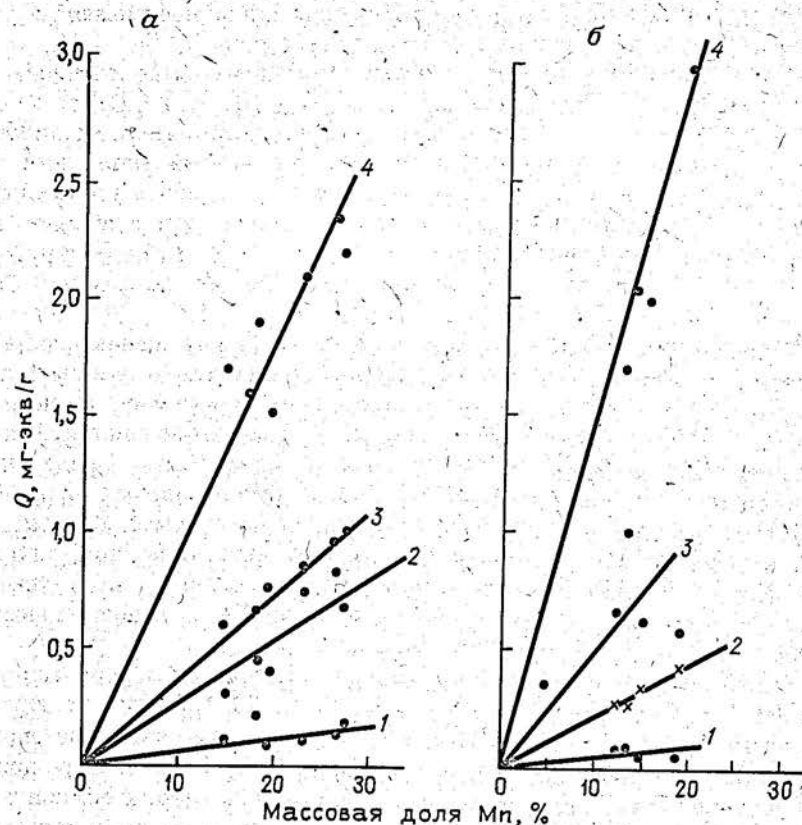


Рис. 63. Зависимость содержания обменного калия (1), суммы цветных металлов (2) и обменной емкости по щелочным (3) и цветным (4) металлам от содержания марганца в бузеритовых (а) и вернадитовых (б) конкрециях

Для определения эквивалентной доли калия в океанических цеолитах использованы данные химических анализов мономинеральных фракций, пересчитанных на кристаллохимические формулы [76]. Средние значения для всех этих образцов, имеющих точную привязку в литологическом разрезе, приведены в табл. 81. По ее данным эквивалентная доля калия больше для клиноптилолита, а для филлипсита возрастает в образцах из рыхлых осадков по сравнению с включениями в конкреции.

Эквивалентные доли обменных катионов в океанических конкрециях по группам, выделение которых обосновано выше, рассчитаны для изученных образцов бузеритовых и вернадитовых конкреций (см. табл. 5.7).

Эквивалентная доля калия в океанических цеолитах

Фаза	Условия залегания	Количество анализов	К + Ва, экв. доля
Филлипсит	Включения в конкрециях	6	0,42
	Рыхлые осадки, гл. 15–80 см	11	0,48
Клиноптилолит	Уплотненные осадки, гл. 50–450 м	6	0,60

Количественная оценка состава равновесного раствора по эквивалентной доле калия в цеолитах и конкрециях проведена с использованием начальных участков изотерм обмена Na – K, специально уточненных для этих целей (рис. 64). Из приведенных данных видно, что океанические конкреции и включенный в них филлипсит находятся в ионообменном равновесии с океанической водой. Составу филлипсита придонных рыхлых осадков соответствует состав иловых вод, несколько обогащенных калием по сравнению с океанической водой. Равновесный раствор, соответствующий составу клиноптилолита, более чем в два раза обогащен калием по сравнению с океанической водой.

Количественная оценка состава равновесных растворов по составу конкреций для цветных металлов проведена с использованием графика для начального участка изотермы в системе Na – Cu (рис. 65). Результаты определения состава равновесного раствора по составу конкреций показали, что содержание цветных металлов (Cu + Ni + Zn) в вернадитовых конкрециях несколько ниже, а в бузеритовых – выше равновесного с океанической водой (рис. 65, а). При этом имеет место постепенный переход от вернадитовых конкреций через слабо окристаллизованные бузеритовые к хорошо окристаллизованным бузеритовым конкрециям. При оценке состава равновесных растворов по составу конкреций для суммарных содержаний цветных металлов более четко обособляются две группы конкреций: 1) вернадитовые – недосыщенные, бузеритовые – пересыщенные цветными металлами по сравнению с океанической водой. Приведенные данные показывают, что вернадитовые конкреции по суммарному содержанию цветных металлов приближаются к равновесию с океанической водой при учете Co и Pb, в то же время, как бузеритовые конкреции пересыщены цветными металлами по сравнению с океанической водой даже без учета Co и Pb. Эти данные показывают, что вернадитовые конкреции приближаются к равновесию с океанической водой, в то время как природные воды, равновесные с бузеритовыми конкрециями, обогащены цветными металлами (см. рис. 65, а, б).

Рис. 64. Распределение калия между конкрециями (1), филлипситом (2), клиноптилолитом (3) и раствором в системе Na – K:

а – филлипсит (включения в конкрециях); б – филлипсит (донные осадки); в – клиноптилолит; г – конкреции; ОВ – эквивалентная доля К в океанической воде

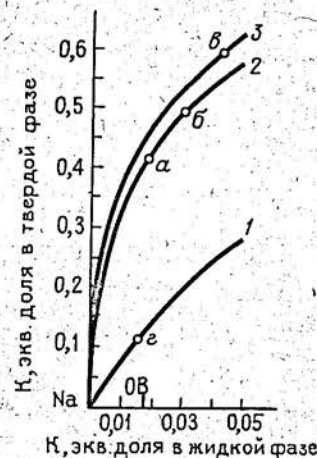
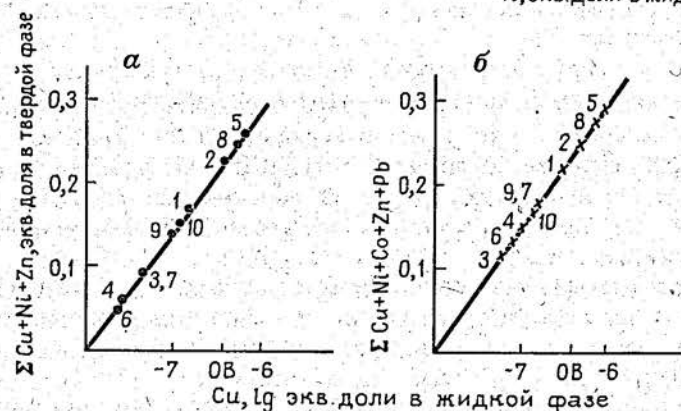


Рис. 65. Распределение цветных металлов между конкрециями и раствором в системе Na – Cu.

ОВ – эквивалентная доля Cu + Zn + Ni (а) или Cu + Zn + Ni + Co + Pb (б) в океанической воде.

Цифры – номера образцов



Океанические минералы характеризуются значительным постоянством состава обменных катионов. Это указывает на весьма близкие условия минералообразования на огромных площадях природной зоны океанических впадин.

4.2. МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ МАРГАНЦЕВЫХ МИНЕРАЛОВ КОНКРЕЦИЙ

Метод обменных реакций в сочетании с комплексом минералогических методов позволяет по-новому подойти к минералогической систематике водных марганцевых минералов океанических конкреций (табл. 82). Близость ионообменных свойств вернадита, синтетической $\delta\text{-MnO}_2$, бузерита и бёрнессита позволяет высказать предположение о близости кристаллической структуры этих минералов, отличающихся степенью упорядочения в гексагональных сетках, возрастающей от

Структурная систематика слоистых марганцевых минералов океанических конкреций

Минерал	Структурный мотив	Структурные позиции обменных катионов	Степень упорядочения структуры	
			в слоях	в чередовании слоев
Вернадит	Псевдослоистый	Неупорядоченные в дефектах слоев	Слабо упорядоченная	Слабо упорядоченная
Бузерит	Слоистый	Неупорядоченные межслоевые	Упорядоченная с дефектами	Упорядоченная
Бернессит	Слоистый	Упорядоченные по халькофанитовому типу	Упорядоченная	"
Асболан	Смешанослойный	Абсолановые слои	"	"

вернадита к бузериту. Минералы группы вернадита-бузерита устойчивы в водной среде, а в атмосфере воздуха постепенно превращаются в бернессит за счет частичной дегидратации. Под действием достаточно концентрированных растворов солей цветных металлов бузерит и вернадит могут превращаться в асболан за счет гидролиза межслоевых обменных катионов.

Гибридные фазы (асболан-вернадит, асболан-бузерит, асболан-бернессит) могут рассматриваться как доменные или микропитаксические сростания индивидуализированных минералов, приведенных в табл. 82.

Современная концепция генезиса океанических конкреций в целом основана на коллоидно-химической гипотезе осаждения оксидов железа и марганца из морской или пресной воды и не дает единой непротиворечивой картины происхождения конкреций [30-32, 39]. При разработке этой концепции не учитывалось принципиальное сходство коллоидного строения конкреций с аналогичным строением ряда минеральных агрегатов, для которых было убедительно показано, что они формируются не коллоидно-химическим путем, а кристаллизуются из истинных растворов [26, 68].

Нами рассмотрены тонкие морфологические эффекты строения конкреций с учетом упомянутого сходства, а также построена адекватная картина происхождения конкреций на основе выявленных эффектов и проведенного теоретического обобщения фактических данных о конкрециях и экспериментальная проверка этой картины.

Исследовались прозрачные и полированные шлифы океанических конкреций с наиболее типичными для этих образований структурами.

Тонкие морфологические эффекты выявлены с помощью построения специальных геометрических диаграмм (А-графов)*.

Установлены три основных типа структур в конкрециях. На других объектах они были описаны как следующие структуры кристаллизации из истинных растворов: 1) сферолитовая; 2) сфероидолитовая; 3) сфероидолито-дендритовая [68]. Наиболее сложноорганизованной и генетически высокоинформативной оказалась сфероидолито-дендритовая структура.

На рис. 66 дана обобщенная зарисовка сростания трех сфероидолитов-ветвей сфероидолитового дендрита из конкреций. Отмечен эффект конформного искажения облика сфероидолитов одной генерации в области их максимальной близости друг от друга. Показан А-граф наблюдаемого сростания. Пунктиром изображен А-граф гипотетического сростания, которое отличается от исходного лишь отсутствием упомянутого искажения, т. е. наличием границы соприкосновения между соответствующими сфероидолитами. Отметим, что симметрия диаграммы наблюдаемого сростания ниже симметрии треугольника, приходим к кристаллографически важному представлению эффекта как понижения комбинаторно-топологической симметрии сростания [42]. Но подобная диссимметризация является типичным следствием кинетики совместного роста сфероидолитов; факт этой диссимметризации может служить индикатором существенной неравномерности процесса кристаллизации, который реализуется при росте дендритов. Установлены также другие специфические морфологические эффекты: эллипсоподобные концентраты роста и признаки радиально-лучистого строения сфероидолита-ветви, порядок расположения этих ветвей и т. п. Все они указывают [68] на изначально истинно кристаллографическую природу рассматриваемых дендритов, а не на дендритоподобное слипание разнородных частиц, фактически допускаемое в коллоидно-химической гипотезе [30-32, 39].

Иначе говоря, наблюдаемые ныне в океанических конкрециях в виде сфероидолитовых дендритов тонкодисперсные (вплоть до рентгеноаморфности) агрегаты микрокристаллитов различных минералов марганца и железа есть результат псевдоморфизации некоего протоминерала, ранее кристаллизовавшегося в форме этих дендритов [84, 85]. Таким протоминералом был, по-видимому, родохрозит, что подтверждается теоретическими данными [160] и широким распространением в морских и пресноводных бассейнах родохрозит-сидеритовых конкреций и типичностью псевдоморфного развития по ним оксидов железа и марганца [38].

* Число вершин А-графа равно числу всех зерен в сростании и две вершины соединяются ребром тогда и только тогда, когда соответствующие им зерна соприкасаются между собой. А-граф выражает комбинаторно-топологическую структуру описываемого сростания [42].

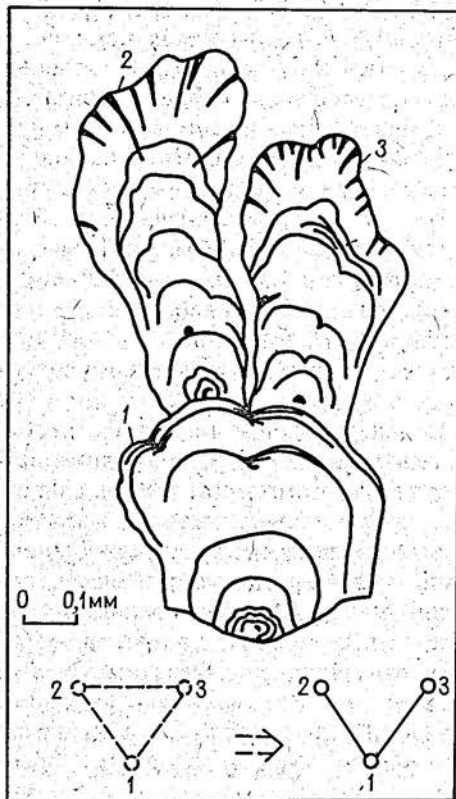
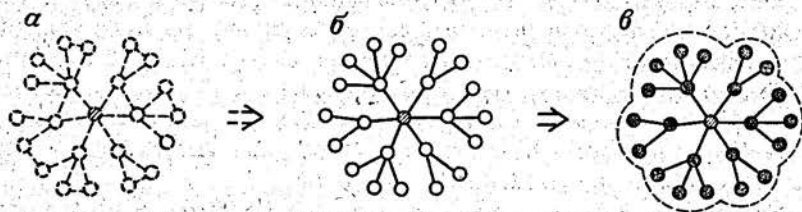


Рис. 66. Зарисовка срастания трех сфероидолитов — ветвей и два А-графа, моделирующие особенности этого срастания.

Вершины А-графов обозначены кружками, цифрами установлено соответствие между вершинами и сфероидолитами

Рис. 67. Топологическая модель онтогенеза океанической конкреции.

а — А-граф протоконкреции с гипотетической структурой; б — А-граф протоконкреции с реальной структурой; в — А-граф конкреции. Заштрихованный кружок соответствует ядру конкреции, белый — сфероидолиту протоминерала, черный — псевдоморфизированному сфероидолиту



Рассмотрение родохрозита в качестве метастабильного продукта кристаллизации позволяет с единых позиций объяснять ряд важных факторов, приведенных в [30–32, 38, 39]. Среди них: 1) преимущественное образование океанических конкреций ниже критической глубины накопления CaCO_3 как следствие существенного повышения содержания CO_3^{2-} ; необходимого для выпадения родохрозита; 2) формирование конкреций на геохимическом барьере "вода-осадок", характеризующем резкой сменой окислительно-восстановительного потенциала,

определяющего возможность распада твердого раствора, которым является родохрозит; 3) вариации минерального состава конкреций (вернадит, бёрнессит, бузерит, тодорокит) в зависимости от степеней окисления среды, предопределяющих соотношение продуктов распада родохрозита; 4) явление эпитахсии микрокристаллитов рудных минералов в конкрециях и закономерности распределения их по размерам как следствие того распада; 5) большие скорости обменных реакций с участием конкреций как проявление естественной активности межкристаллитных границ, формирующихся в результате распада родохрозита; 6) аномально высокие скорости роста конкреций на техногенных предметах фактически совместимые лишь с представлениями о кристаллизации карбонатов железа и марганца; 7) ассоциацию конкреций с карбонатными постройками полихет, т. е. с зоной повышенного содержания CO_3^{2-} .

Для представления онтогенеза одноядерной конкреции в целом рассмотрим рис. 67. На рис. 67,б приведена модель идеализированной комбинаторно-топологической структуры протоконкреции железистого родохрозита, т. е. некоторый А-граф, вершины которого соответствуют сфероидолитам сфероидолитовых дендритов этой конкреции. Модель адекватно передает тенденцию к несрастанию ветвей дендритов, объясняет значительный объем пространства конкреций, заполненного алюмосиликатным веществом. На рис. 67,а показан возможный А-граф гипотетической протоконкреции, отличающейся от рассмотренной лишь отсутствием кинетического эффекта несрастания сфероидолитов-ветвей. Преобразования типа перехода от диаграммы на рис. 67,а к диаграмме на рис. 67,б позволяют моделировать особенности симметрии массопереноса при кристаллизации протоконкреции. Процесс окислительной псевдоморфизации протоконкреции, сохраняющий ее комбинаторно-топологическую структуру, наглядно выражается перекраской "белых" вершин диаграммы на рис. 67,б в соответствующие "черные" вершины диаграммы на рис. 67,в, т. е. "черной" вершине отвечает псевдоморфизованный сфероидолит. При этом на рис. 67,в пунктиром указан контур, характеризующий форму центрального сечения моделируемой конкреции.

Экспериментальная проверка представленной модели образования конкреций проведена нами для наиболее простого случая — чистого родохрозита, кристаллизующегося в гелях желатина. При этом фактически была установлена предполагаемая в модели возможность метастабильной кристаллизации родохрозита путем взаимодействия в геле ионов Mn^{2+} и Co_3^{2+} при существенно окислительных условиях, т. е. вне поля термодинамической устойчивости MnCO_3 . Метастабильный родохрозит был получен в формах (сферолиты, сфероидолиты и др.), характерных для макроструктур конкреций. Установлено, что окисление родохрозита является самопроизвольным полным псевдо-

морфным превращением, в результате которого образуется вернадит ($\delta\text{-MnO}_2$) — один из основных минералов конкреций. Дисперсное состояние вернадита в синтетических псевдоморфозах аналогично его состоянию в природных конкрециях.

Таким образом, океанические конкреции представляют собой тонкодисперсные полные полиминеральные псевдоморфозы оксидных минералов марганца и железа по протоминералу, ранее кристаллизовавшемуся в форме унаследованных в конкрециях дендритовых

макροструктур. Рассмотрение в качестве протоминерала железистого родохрозита, метастабильно кристаллизующегося в окислительных условиях, позволяет объяснить наиболее важные особенности строения и распространения конкреций различных участков Мирового океана.

Изучение минеральных агрегатов исходных конкреций и продуктов их модифицирования показывает, что в результате обменных реакций происходят существенные изменения морфологии микрокристаллов. Бузеритовые конкреции сложены агрегатом тонких изогнутых пластинок, для которых характерно гексагональное очертание.

Кислотная обработка приводит к деструкции исходных микрокристаллитов на более мелкие чешуйки (рис. 68). Для Си-формы бузеритовых и бёрнесситизированных конкреций характерно существенное укрупнение пластинок микрокристаллитов (рис. 69). Со-формы бузеритовых и бёрнесситизированных конкреций обнаруживают отчетливые следы перекристаллизации, выраженной в образовании сростков пластинчатых микрокристаллитов с частичной аннигиляцией границ (рис. 70). Те же закономерности проявлены и на Pb-формах бузеритовых бёрнесситизированных конкреций (рис. 71).

Анализ текстурно-структурных особенностей океанических конкреций позволяет выявить многоуровневый характер строения агрегата (табл. 83). Эти данные находятся в хорошем соответствии с псевдоморфной моделью строения океанических конкреций, которая подробно рассмотрена ниже.

Многоуровневое строение агрегата и совместное нахождение близких по составу и кристаллической структуре марганцевых минералов указывает на отсутствие равновесия и позволяет рассматривать океанические конкреции как метастабильные образования.

Таблица 83
Многоуровневое строение океанических конкреций

Уровень	Вид агрегата	Главный минерал	Размеры, мм
I	Концентрические или плоскоразвернутые сростания сфероидолитовые дендритов	Бузерит, вернадит	1
II	Отдельные сфероидолитовые и сфероидолитовые дендриты	То же	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$
III ₁	Псевдоморфоза спутанноволокнистого агрегата по сфероидолитам и сфероидолитовые дендритам	"	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$
III ₂	Трехмерные плоские чешуйки	Бузерит	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$
III ₃	Двухмерные скрученные микрокристаллиты	Вернадит	$< 1 \cdot 10^{-6}$

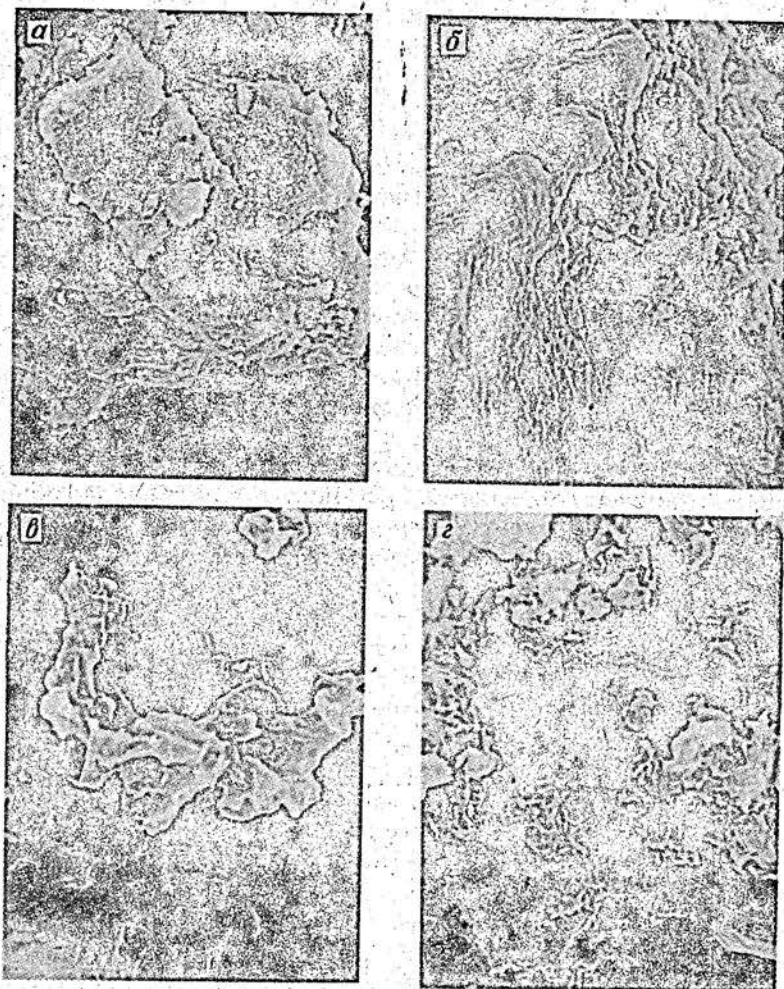


Рис. 68. Морфология поверхности зерен бузеритовых конкреций. Исходные: а — увел. 1500, б — увел. 4000, в — увел. 10 000. Декагированные: г — увел. 10 000

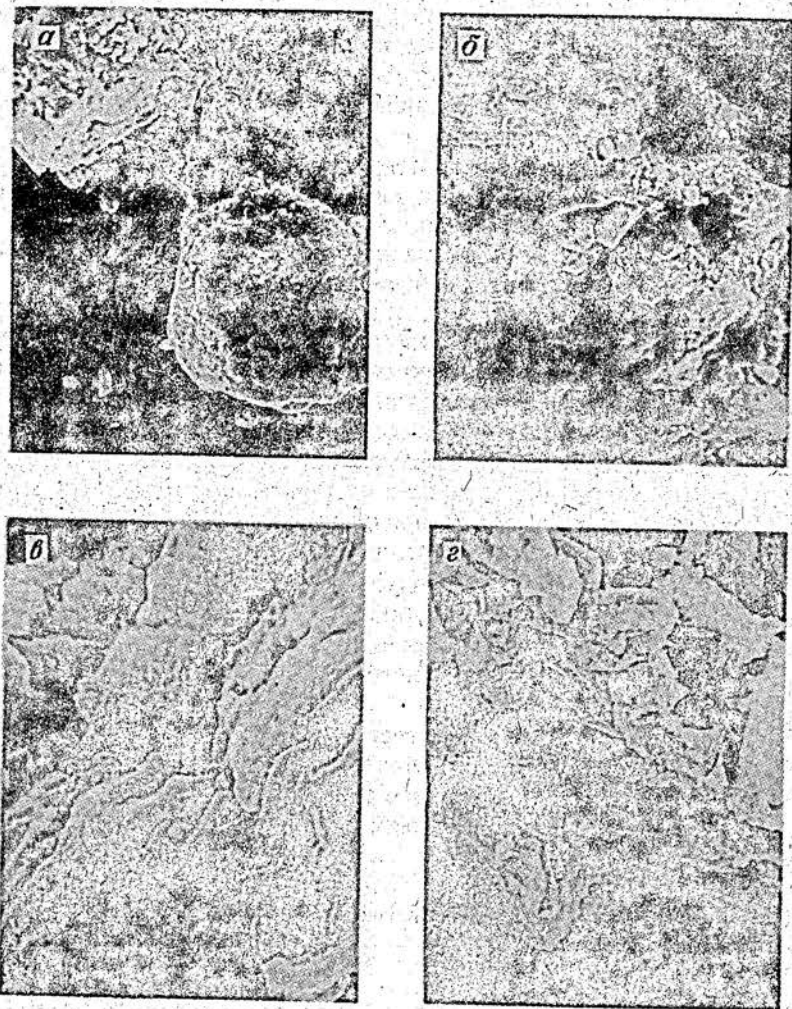


Рис. 69. Морфология поверхности зерен Si-форм конкреций.
Бузеритовые конкреции: а — увел. 700, б — увел. 3000, в — увел. 7000. Бёрнесситовые конкреции: г — увел. 1500

На основании сопоставления результатов изучения исходного природного материала и продуктов обменных реакций предложена систематика парагенетических ассоциаций рудных минералов конкреций, приведенная в табл. 84 [78].

Ферровернадитовая ассоциация может рассматриваться как метастабильная, возникающая в результате псевдоморфного замеще-

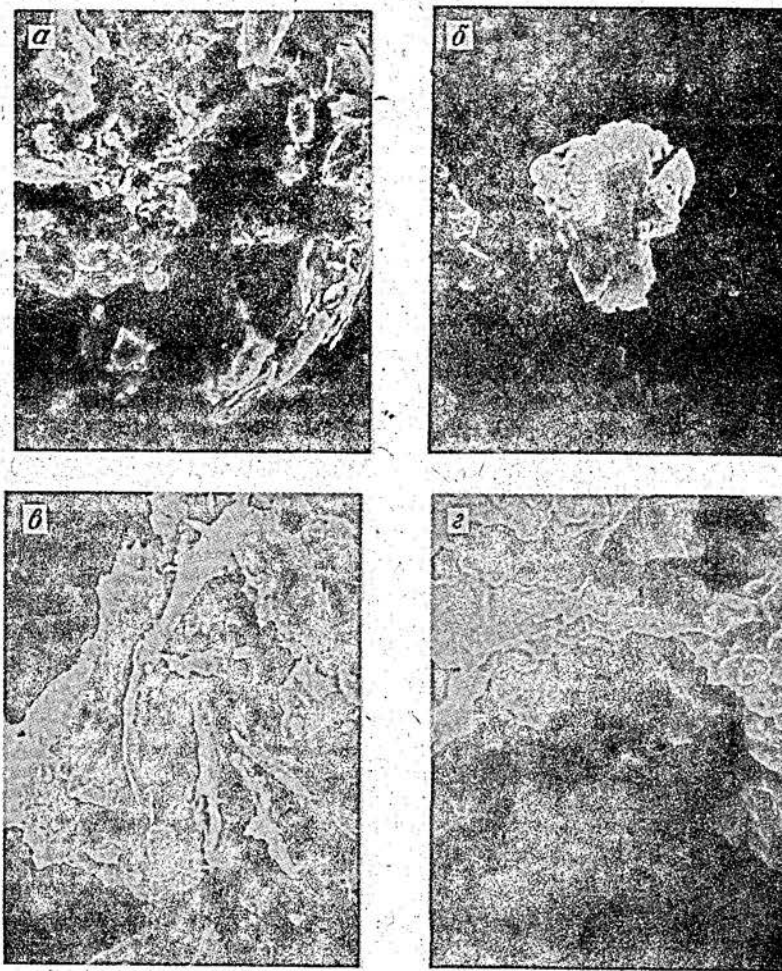


Рис. 70. Морфология поверхности зерен Co-форм конкреций.
Бузеритовые конкреции: а — увел. 1000, б — увел. 10 000. Бёрнесситовые конкреции: в — увел. 1200, г — увел. 7000

ния неравновесной протофазы (феррородохрозита). Бузеритовая и бузерит-асболоновая ассоциации также рассматриваются как метастабильные, возникающие за счет ферровернадитовой ассоциации в незахороненных конкрециях на раннедиагенетической стадии. Диагенетические преобразования, связанные с захоронением конкреций, приводят к бёрнесситизации бузерита. Образование тодорокита может быть связано с позднедиагенетическими и раннеметаморфическими

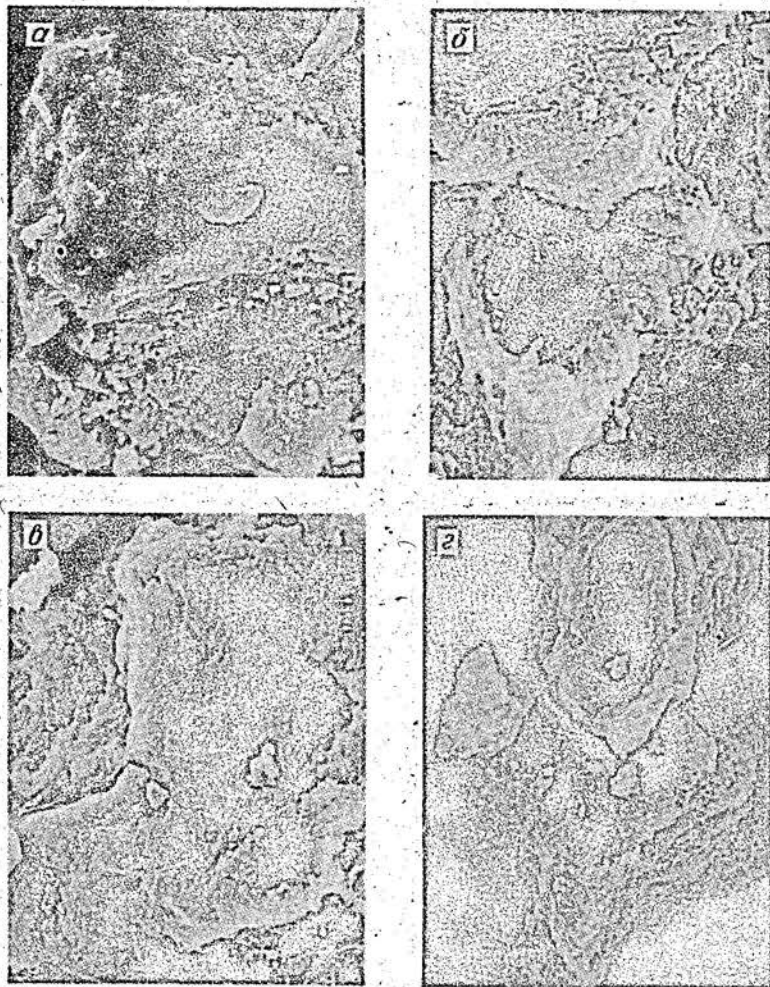


Рис. 71. Морфология поверхности зерен Рb-форм конкреций.
Бузеритовые конкреции: а — увел. 1700, б — увел. 3500.
Бёрнесситовые конкреции: в — увел. 1300, г — увел. 2500

преобразованиями слоистых марганцевых минералов. Данные о наличии в конкрециях двух структурных модификаций бузерита [89] позволяют допускать, что бёрнессит образуется за счет бузерита-I, а тодорокит за счет бузерита-II.

Эффект кислотной бёрнесситизации бузеритовых конкреций позволяет получить новые данные по образованию конкреций различ-

ного генезиса. Диагенетические и седиментационные конкреции формируются при строго определенных физико-химических параметрах среды: $pH = 7,5 - 8,5$; $Eh = 0,45 - 0,65 V$; $t = 2 - 4^\circ C$. При данных условиях океанской воды доминирующими минералами этих конкреций являются бузерит, асблан и вернадит. Иной минеральный состав отмечается в железомарганцевых отложениях гидротермального генезиса. В результате смешения гидротермальных растворов и океанской воды величина pH достигает значений $3,0 - 3,5$, а иногда и $1,5 - 2,0$; Eh уменьшается до $0,12 - 0,20 V$, температура образующего раствора постепенно снижается, но в зоне образования железомарганцевых конкреций остается довольно высокой ($60 - 100^\circ C$), концентрация сульфат-иона резко возрастает с $2,65$ г/л в нормальной океанской воде [49] до $5,40 - 6,60$ г/л [124]. Растворы, близкие по составу, описанному выше, наблюдаются в местах гидротермальной деятельности Мирового океана: в гидротермальном поле Галапагосского рифта, в районе ФАМОУС Срединно-Атлантического хребта, на Восточно-Тихоокеанском поднятии. Приведенные параметры соответствуют окислительным условиям среды, в которых формируются железомарганцевые образования гидротермального происхождения. Основными минералами таких образований являются хорошо окристаллизованный бёрнессит, в сравнении с которым часто наблюдается слабо раскристаллизованный тодорокит [16, 67, 166], или, наоборот, тодорокит, тогда как бёрнессит имеет подчиненное значение [16, 21, 193].

Наблюдающиеся вариации минерального состава железомарганце-

Таблица 84

Парагенетические ассоциации рудных минералов океанических конкреций

Парагенезис	Микрокристаллиты		Генетический тип	Ведущий металл
	Размер, мкм	Форма		
Ферроксицит-вернадитовый	0,1	Скрученные листочки	Гидрогенный	Co
Бузеритовый	1	Тонкие пластинки	Раннедиагенетический	Cu
Бузерит-асблановый	10	То же	Диагенетический	Cu, Ni
Бёрнессит-асблановый	100	"	Позднедиагенетический, раннеметаморфический	Co, Cu, Ni
Тодорокитовый	100	Толстые пластинки	Раннеметаморфический гидротермально-метасоматический	-

вых образований ставят вопрос о генезисе гидротермального бёрнессита. Возможны различные способы образования этого минерала, но наиболее вероятны следующие. В первом случае представляется, что в окислительных условиях океанской среды бёрнессит кристаллизуется непосредственно из растворов. Другой вариант предусматривает образование бёрнессита за счет бузерита-I. Этот широко распространенный минерал конкреций образуется и проявляет устойчивость в слабощелочной среде, тогда как в кислотной среде он неустойчив. Бузерит-I в конкрециях гидротермального генезиса не удается зафиксировать, хотя известен случай, когда в этих образованиях был обнаружен данный минерал [178]. В описываемых условиях бузерит-I, по-видимому, является метастабильной фазой, превращающейся в бёрнессит.

Кислотная обработка конкреций в некоторой степени моделирует наблюдаемый в природе гидротермальный процесс (см. табл. 10). В сернокислой среде осуществляется фазовый переход бузерита-I в бёрнессит. Это превращение отмечается и при контактировании бузеритовых конкреций с растворами других минеральных кислот (см. табл. 61), а также при повышении температуры. Таким образом, парагенезис бёрнессита с тодорокитом указывает на возможность образования бёрнесситовых конкреций из гидротермальных растворов или на стадии позднего диагенезиса и метаморфизма.

Приведенные выше данные позволяют наметить общую схему диагенетических преобразований марганцевых минералов конкреций: протоминерал (Fe-родохрозит?) → Fe-вернадит → бузерит → асболан бёрнессит.

Так же как и железо, цветные металлы могут концентрироваться в родохрозите в виде изоморфных примесей. Формы выхождения цветных металлов в марганцевые минералы конкреций, а следовательно, и геохимическая специализация различных типов конкреций определяются особенностями гетерогенных обменных реакций на гидrogenной и депагенетической стадиях преобразования конкреций. Переход кобальта, сорбированного по ионообменному механизму, в необменное состояние за счет окислительно-восстановительного взаимодействия с неупорядоченной сильноокисленной матрице вернадита приводит к высоким концентрациям кобальта в вернадитовых конкрециях. Концентрирование цветных металлов в бузеритовых конкрециях определяется наличием в бузерите структурных позиций, в которых цветные металлы могут замещать Mn^{2+} и щелочноземельные металлы, а также путем осаждения цветных металлов в межслоевом пространстве с образованием асболана. Экспериментальные данные показывают, что превращение бузерита в асболан также происходит в две стадии за счет гидролиза сорбированных по ионообменному механизму катио-

нов металлов [77]. Поэтому асболан-бузерит можно рассматривать как промежуточный продукт превращения бузерита в асболан.

Обменные реакции, приводящие к преобразованиям марганцевых минералов конкреций, сопровождаются перекристаллизацией агрегата. На это указывает значительное различие в размерах микрокристаллов, возрастающие в ряду: вернадит (до 0,1 мкм) < бузерит (до 1 мкм) < асболан (до 10 мкм). Таким образом, наряду с структурными преобразованиями упорядочения кристаллических фаз при диагенезе конкреций существенное значение имеют реакции растворения — кристаллизации [78].

Приведенные выше результаты структурных преобразований основных слоистых марганцевых минералов конкреций при обменных реакциях позволяют по-новому подойти к интерпретации данных, полученных методами рентгеновской дифрактометрии, инфракрасной спектроскопии и микродифракции электронов. По нашим данным, есть основание рассматривать вернадит как слабо упорядоченную тонкодисперсную, практически двумерную фазу, активными центрами сорбции которой являются дефекты слоистых сеток. При этом псевдослоистый вернадит с параметром $c = 0,47$ нм, описываемый Ф. В. Чухровым с соавторами [89], можно рассматривать как фрагмент бузеритоподобной структуры, где обменные катионы размещаются в дефектах гексагональной сетки псевдослоистой структуры. Возможно даже допускать проседания сильнодефектных слоев вернадита при дегидратации в пучке электронного микроскопа, аналогичное эффекту бёрнесситизации бузерита, но достигающее полного "вдвижения" межслоевых катионов в дефекты гексагональных сеток.

Образование слабо упорядоченного бузерита может быть связано с анигиляцией тонкодисперсных частиц вернадита, катализируемых сорбцией крупных катионов щелочноземельных и цветных металлов и сопровождающимся упорядочением в гексагональных сетках.

Асболан, вероятно, следует рассматривать как самостоятельную фазу, развивающуюся за счет бузерита путем гидролиза межслоевых катионов последнего. Поэтому, асболан-бузерит (по Ф. В. Чухрову и др. [189]), вероятно, можно рассматривать как тонкое эпитактическое срастание двух названных фаз.

Весь рассмотренный парагенезис слоистых марганцевых минералов конкреций является метастабильным. Поэтому рассмотренное в работе последовательное превращение слабоупорядоченных минералов в более упорядоченные вплоть до асболана и тодорокита при обменных реакциях отражает общую тенденцию эволюции слоистых марганцевых минералов в процессе диагенетических и раннеметаморфических преобразований в ходе образования туннельных и координационных структур.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИСХОДНЫХ
И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКЕАНИЧЕСКИХ КОНКРЕЦИЙ
ПРИ РЕШЕНИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
И ПРИРОДООХРАННЫХ ЗАДАЧ**

Ионный обмен применяется во многих отраслях народного хозяйства. Наряду с ректификацией, экстракцией, абсорбцией и адсорбцией он становится типовым процессом химической технологии, занимая ведущее положение во многих отраслях промышленного производства. Разнообразное применение ионообменных процессов обусловлено гетерогенностью системы, т. е. возможностью простого разделения фаз, что приводит к простоте аппаратного оформления. Простота и высокая эффективность суммарного или отдельного извлечения ионов из растворов явились причиной прочных позиций ионного обмена в различных процессах химической технологии. Все большее народнохозяйственное значение приобретают процессы ионного обмена в связи с внедрением в промышленную практику замкнутых технологических схем и комплексного использования сырья.

В последние годы неорганические ионообменные материалы привлекают все большее внимание. Основные области применения неорганических ионитов определяются их особыми свойствами: селективностью, термической и радиационной стойкостью. Селективность является одним из специфических и наиболее ценных свойств неорганических сорбентов. Она обусловлена особенностями строения твердой фазы сорбентов, возможностью образования новых химических соединений с меньшим, чем у исходных, запасом энергии Гиббса, возможностью протекания реакций окисления – восстановления, а также за счет других специфических взаимодействий.

Преимуществом неорганических сорбентов, помимо селективности, является высокая термическая и радиационнохимическая устойчивость, благодаря чему они весьма перспективны для переработки горячих растворов и растворов радиохимических производств.

Особое место среди неорганических сорбентов занимают природные ионообменники, применение которых не требует затрат, связанных с синтезом соединений. К настоящему времени накоплен большой опыт в применении дешевых природных сорбентов, что позволяет в целом ряде производств заменять синтетические ионообменники природными аналогами, а также для концентрирования элементов с целью определения их содержания в природных водах.

С этой точки зрения значительный интерес представляет изучение возможности использования исходных и модифицированных океани-

ческих конкреций в качестве высокоселективных ионообменников при решении технологических и экологических задач по комплексной переработке природных ресурсов и охране окружающей среды от загрязнений.

Океанические конкреции и корки недонасыщены цветными и редкими металлами и в результате реакций ионного обмена они значительно обогащаются этими металлами относительно их средних содержаний в конкрециях Мирового океана, о чем свидетельствуют высокие значения коэффициента обогащения K_2 (табл. 85). За счет сорбции содержание никеля, кобальта и меди можно повысить в 12, 20 и 30 раз, соответственно, содержание же других цветных и редких металлов (свинец, литий, висмут) может превышать концентрацию их в марганцевых минералах исходных конкреций в сотни и тысячи раз.

Анализ полученных результатов экспериментального исследования сорбционных свойств океанических конкреций, представленных в предыдущих главах, показывает, что они могут рассматриваться не

Таблица 85

**Концентрирование цветных и редких металлов
в океанических железомарганцевых конкрециях (обр. 8)**

Элемент	Мировой океан	Литосфера континентальная [10]	Коэффициент обогащения K_1	Содержание металлов в ЖМК-сорбенте, %	Коэффициент обогащения K_2
<i>Главные рудные металлы</i>					
Кобальт	$2,84 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	83,5	5,65	20
Никель	$4,80 \cdot 10^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	50,5	5,45	12
Медь	$2,59 \cdot 10^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	40,0	7,50	30
Цинк	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	10,0	5,70	75
Свинец	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	10,0	22,5	250
<i>Редкие металлы</i>					
Литий	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	4,3	0,50	250
Цезий	—	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,375	12,7	—
Стронций	$8,75 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	2,2	5,70	74,5
Барий	$2,01 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	4,50	14,9	65
Кадмий	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	41,6	9,80	12405
Ртуть	$0,50 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	110,0	8,80	175 000
Висмут	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	2500	26,2	13 100
Молибден	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	292	3,30	90
Вольфрам	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	90	2,90	290
Хром	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,60	2,55	365
Иттрий	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	6,0	4,00	570
Лантан	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	6,4	0,93	60

только как рудное сырье, но и как высокоселективный природный сорбент или высококачественное сырье для синтеза неорганических ионообменных материалов. Океанические конкреции и производные на их основе как сорбент ионов металлов характеризуются высокими сорбционными ёмкостями и селективностью к цветным и редким металлам, хорошими кинетическими параметрами сорбции в широком диапазоне концентраций и pH растворов, химической и термической устойчивостью в водных растворах электролитов. Перечисленные характеристики конкреций и сорбентов на их основе соответствуют современным требованиям, предъявляемым к неорганическим сорбентам в ионообменной технологии. Поэтому представляло интерес оценить возможности исходных и модифицированных конкреций в качестве сорбента для концентрирования цветных и редких металлов из конкретной модельной системы (технологический раствор — конкреции).

5.1. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Последние два десятилетия характеризуются бурным развитием технологии добычи и вскрытия конкреций. Проблема концентрирования и разделения цветных и редких металлов является одной из основных при химической переработке конкреций. Хотя в настоящее время еще не начата промышленная добыча конкреций, но уже разработано и запатентовано достаточно большое количество технологических схем металлургической переработки конкреций (некоторые освоены в полупромышленных масштабах), предусматривающих перевод ценных компонентов в растворимые соединения с последующим концентрированием и разделением их при помощи традиционных методов: жидкостной экстракции (в большинстве случаев) и ионного обмена (органические ионообменники). Все предлагаемые методы гидрометаллургического вскрытия конкреций можно разделить на три основных направления: кислотное, аммиачное и комбинированное [7, 59, 137].

Кислотные методы предусматривают использование для вскрытия конкреций различных минеральных и органических кислот — соляной (в сочетании с Cl_2), серной (в сочетании с HCl , SO_2 , $FeSO_4$), азотной, щавелевой. Среди кислотных методов сернокислотный представляется одним из наиболее перспективных, так как этот способ позволяет селективно извлекать ценные компоненты и, кроме того, серная кислота является наиболее универсальным и дешевым химическим агентом.

Перспективным способом переработки конкреций считается аммиачное выщелачивание ценных компонентов, получившее назва-

ние "куприон"-процесс. Этот процесс включает обработку конкреций растворами аммиака в сочетании с различными добавками в виде минеральных солей (соли аммония, водорастворимые хлориды, сульфатсодержащие соединения, соли меди и др.) и углекислоты и имеет множество различных модификаций. Основным преимуществом этого способа является высокая селективность извлечения цветных металлов (марганец, железо, кремнезём, остаются в твердом остатке).

Эффективны комбинированные способы вскрытия конкреций, включающие предварительную обработку в виде восстановительного, сульфатирующего или хлорирующего обжига с последующим выщелачиванием водой или аммиачными растворами.

Таким образом, в результате вскрытия конкреций различными химическими способами могут быть получены весьма разнообразные по составам технологические растворы, содержащие относительно небольшие концентрации ценных компонентов. В связи с этим было решено опробовать конкреции для концентрирования и разделения цветных металлов из модельных растворов, близких по составам к технологическим, получаемым при вскрытии конкреций указанными методами. Такой подход связан с оценкой возможности использования исходных и модифицированных конкреций непосредственно в металлургическом переделе этих образований, что может иметь важное значение для создания замкнутого технологического процесса переработки этого нового нетрадиционного минерального сырья.

Изучение сорбции меди, кобальта и никеля в статических условиях показало, что концентрирование металлов на исходных и модифицированных (кислотно-щелочной способ) конкрециях протекает в широком диапазоне pH растворов и за короткий промежуток времени (табл. 86–88). Степень извлечения металлов зависит от природы поглощаемого катиона металла, состава раствора и соотношения $Ж : Т$. На примере сорбции металлов на исходных конкрециях установлено, что для извлечения металлов из раствора наиболее благоприятным соотношением является $Ж : Т - 5$. Медь из кислых растворов практически полностью извлекается исходными и модифицированными конкрециями. Аналогичная тенденция наблюдается для кобальта при концентрировании его из аммиачных растворов. Сорбция кобальта из кислых растворов исходными конкрециями тоже достаточно высокая, тогда как извлечение меди из аммиачных растворов на исходных конкрециях резко снижается. В случае, когда сорбция этих металлов осуществляется модифицированными конкрециями, наблюдается практически полное их извлечение независимо от pH растворов. В отличие от меди и кобальта на извлечение никеля существенное влияние оказывают состав и pH растворов. Увеличение числа компонентов в растворе и уменьшение отношения $Ж : Т$ приводят к заметному уменьшению извлечения никеля. Наибольшее концентрирование

Таблица 86

Извлечение меди, никеля, кобальта конкрециями
(обр. 2, класс 0,06 ... 0,1 мм) из кислых модельных растворов

Состав исходного раствора, г/л	рН исходного раствора	Т:Ж	Степень извлечения, %		
			Cu	Ni	Co
	1,90	1:10	99,0	56,2	82,0
	1,90	1:20	80,0	22,0	40,0
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	4,15	1:10	98,0	57,4	87,1
Co - 0,4	4,15	1:20	92,0	25,0	47,7
	4,80	1:10	98,0	56,0	85,0
	4,80	1:20	93,0	25,0	52,0
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	4,40	1:10	94,2	61,4	81,6
Co - 0,4; Na - 6,9					
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	4,64	1:10	98,7	59,5	78,9
Co - 0,4; K - 3,9					
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	4,30	1:10	92,7	48,6	76,3
Co - 0,4; K - 10,7					
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	4,56	1:10	95,4	60,5	76,3
Co - 0,4; Ca - 2,0					
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	4,40	1:10	91,6	45,2	71,2
Co - 0,4; Ca - 6,0					
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	4,34	1:10	97,5	44,0	72,4
Co - 0,4; Mn - 2,7					
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	4,27	1:10	94,5	25,7	72,1
Co - 0,4; Mn - 8,1					
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	2,40	1:5	99,0	51,0	67,0
Co - 0,4; Mn - 6,1;		1:10	92,0	23,0	48,0
Fe - 0,6					
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	3,10	1:5	94,0	21,6	55,0
Co - 0,4; Mn - 54,5;		1:10	48,8	10,5	32,8
Fe - 0,6					
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	4,23	1:5	99,2	54,7	81,3
Co - 0,4; Na - 2,3;		1:10	96,8	29,5	72,2
K - 3,9; Ca - 2,0;					
Mn - 2,7; Fe - 0,4					
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	3,53	1:5	97,3	51,4	76,5
Co - 0,4; Na - 6,9;		1:10	87,9	25,2	60,0
K - 11,7; Ca - 6,0;					
Mn - 8,1; Fe - 0,4					

Примечание. Модельные растворы близки по составу и рН к технологическим растворам, получающимся при вскрытии конкреций комбинированными и кислотными (H₂SO₄) методами.

Таблица 87

Извлечение меди, никеля, кобальта конкрециями
(обр. 2, класс 0,06 ... 0,1 мм) из аммиачных модельных растворов

Состав исходного раствора, г/л	рН исходного раствора	Т:Ж	Степень извлечения, %		
			Cu	Ni	Co
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	12,23	1:5	80,4	34,9	99,4
Co - 0,4		1:10	54,7	17,5	98,8
NH ₃ - 100		1:20	34,0	9,8	96,4
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	13,46	1:5	75,0	27,5	99,8
Co - 0,4		1:10	25,0	11,7	99,7
NH ₃ - 270		1:20	11,6	6,9	97,7
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	10,43	1:5	51,9	17,5	88,2
Co - 0,4		1:10	25,0	11,7	83,7
NH ₃ - 100; CO ₂ - 25					
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	9,48	1:5	17,6	17,5	53,7
Co - 0,4		1:10	11,4	11,7	36,9
NH ₃ - 270; CO ₂ - 160		1:20	11,6	6,9	70,0
Cu - 1,5; Ni - 1,7;	3,95	1:5	89,0	64,0	89,0
Co - 0,4		1:10	77,5	42,3	59,0
(NH ₄) ₂ CO ₃ - 100					

Примечание. Модельные растворы близки по составам к технологическим растворам, получающимся при аммиачном выделении цветных металлов.

Таблица 88

Извлечение меди, никеля и кобальта модифицированными конкрециями из модельных растворов
(обр. 2, пример 2, время контакта 15 мин, Ж:Т = 5)

Состав исходного р-ра, г/л	рН исходного раствора	Степень извлечения, %		
		Cu	Ni	Co
Cu - 1,5; Ni - 1,7; Co - 0,4;	2,4	9,99	89,5	90,6
Mn - 6,1; Fe - 0,6				
Cu - 1,5; Ni - 1,7; Co - 0,4;	4,2	99,5	75,5	88,0
Na - 2,3; K - 3,9; Ca - 2,0;				
Mn - 2,7; Fe - 0,4				
Cu - 1,5; Ni - 1,7; Co - 0,4;	4,0	95,7	75,8	99,7
(NH ₄) ₂ SO ₄ - 100				
Cu - 1,5; Ni - 1,7; Co - 0,4;	12,2	97,3	96,8	99,9
NH ₃ - 100				
Cu - 1,5; Ni - 1,7; Co - 0,4;	10,3	66,8	24,6	88,2
NH ₄ - 100; CO ₂ - 25				

никеля на исходных конкрециях наблюдается: из кислых растворов при $pH = (4,40 - 61,4)\%$, в аммиачной среде при $pH = (12,2 - 35)\%$, а на модифицированных конкрециях, соответственно: при $pH = (2,40 - 89,5)\%$ и $pH = (12,2 - 96,8)\%$. Полученные результаты позволяют говорить о том, что исходные и модифицированные конкреции могут быть использованы для концентрирования цветных металлов из технологи-

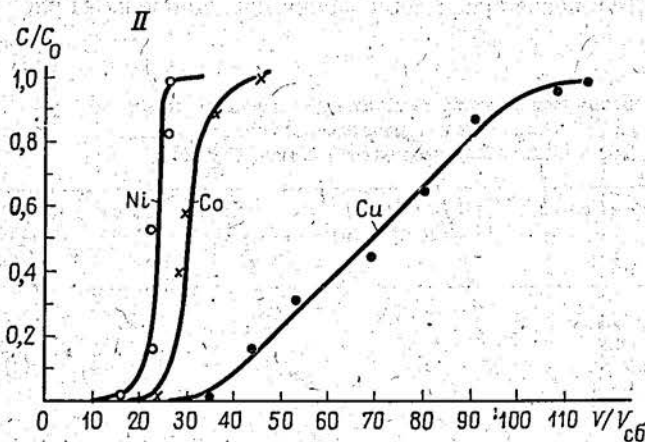
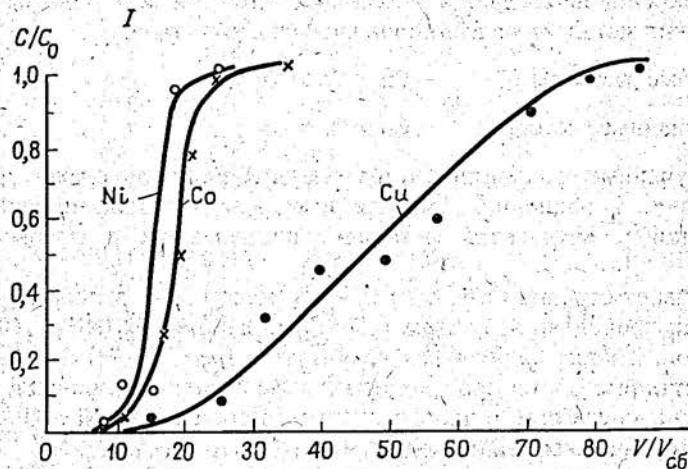


Рис. 72. Разделение катионов цветных металлов из кислых растворов на стадии сорбции на конкрециях.

I — обр. 2; II — обр. 3; $P = 2,0$ г; $0,32 \dots 0,25$ мм ($h = 9,5$ см; $d = 0,5$ см). Состав исходного раствора (C_0 , г/л): Cu, Ni — 0,4; Co — 0,06; $pH = 3,1$; скорость протекания раствора 16 мл/ч. Остальные обозначения см. на рис. 37

ческих растворов вскрытия железомарганцевых конкреций различными способами. При этом модифицированные конкреции более эффективно сорбируют цветные металлы, чем исходные конкреции. Важно также подчеркнуть, что в случае аммиачных и аммиачно-карбонатных растворов возможно применение исходных конкреций и продуктов их модифицирования для разделения близких по своим свойствам кобальта и никеля. Таким образом, для исходных и модифицированных конкреций наблюдается следующий одинаковый ряд возрастания извлечения металлов из растворов различного состава:

кислые растворы — Cu > Co > Ni;

аммиачные растворы — Co > Cu > Ni.

Полученные разновидности в указанном ряду совпадают с рядом возрастания сорбционной ёмкости исходных и модифицированных конкреций к изучаемым металлам, приведенных в предыдущих главах.

Изучение сорбции Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+} на конкрециях в динамических условиях проведено из кислых ($pH = 3$) и аммиачных ($NH_3 = 100$ г/л) растворов. Анализ полученных результатов (рис. 72, 73) показывает, что на стадии сорбции происходит не только концентрирование, но и разделение цветных металлов: в кислых растворах Co и Ni отделяются от Cu, а в аммиачных Cu и Ni от Co.

Результаты изучения элюирования катионов Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+} 0,1 н. раствором HNO_3 после процессов сорбции представлены на рис. 74, 75,

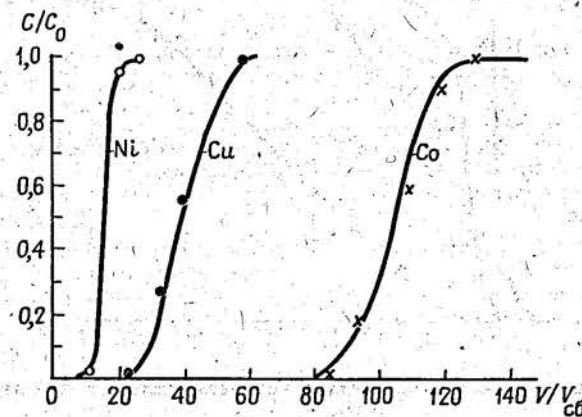


Рис. 73. Разделение катионов цветных металлов из щелочных растворов на стадии сорбции на конкрециях (обр. 3; $C_{NH_3} = 100$ г/л; $pH = 12,2$).

Обозначения см. на рис. 37 и 72

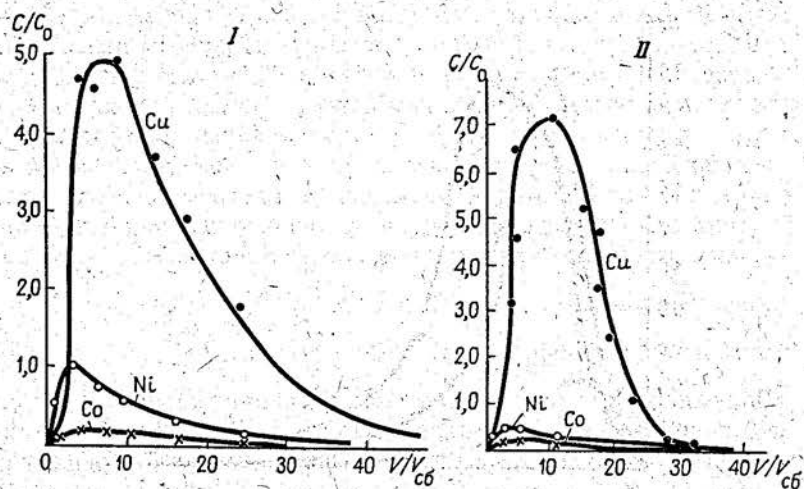


Рис. 74. Разделение катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} на стадии элюирования 0,1 н. HNO_3 (после сорбции из кислых растворов, рис. 72).

I — обр. 2; II — обр. 3; скорость протекания элюэнта 16 мл/ч

табл. 89. На стадии элюирования происходит значительное разделение изучаемых металлов. Так, при элюировании катионов после процессов сорбции (до установления равновесия по максимально сорбируемому катиону Cu^{2+}) из кислых растворов (см. рис. 75) происходит концентри-

Таблица 89

Содержание меди, никеля, кобальта в конкрециях
после цикла сорбция — десорбция

№ обр.	Содержание компонентов в исходных растворах на стадии сорбции, г/л			$\text{pH}_{\text{исх}}$	Содержание металлов в исходных образцах, мг-экв/г			Содержание металлов в конкрециях после элюирования 0,1 н. HNO_3 , мг-экв/г		
	Cu	Ni	Co		Cu	Ni	Co	Cu	Ni	Co
2	0,4	0,4	0,6	3,10	0,29	0,30	0,05	0,20	0,20	0,28
				(H_2SO_4) 12,23				0,18	0,20	0,32
3	0,4	0,4	0,06	3,10	0,09	0,11	0,04	0,08	0,02	0,20
				(H_2SO_4) 12,23				0,02	0,07	0,19
				(NH_4OH)						

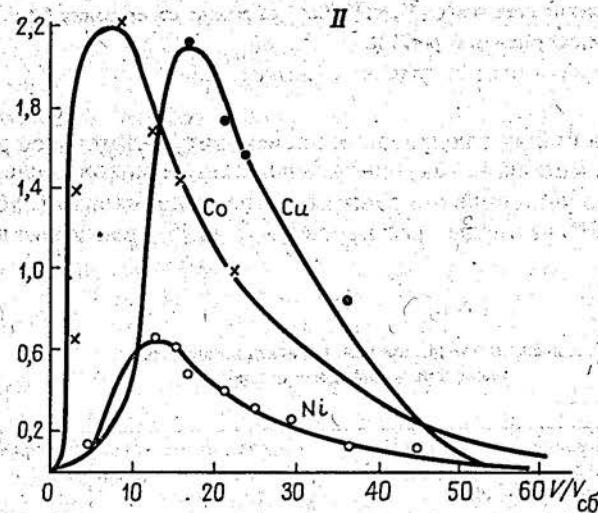
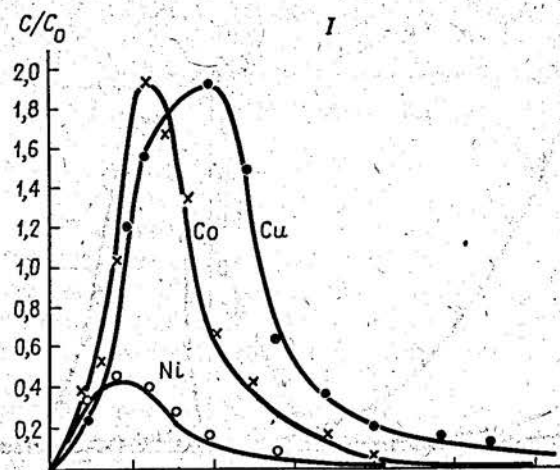


Рис. 75. Разделение катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} на стадии элюирования 0,1 н. HNO_3 (после сорбции из щелочных растворов, рис. 73).

I — обр. 2; II — обр. 3; скорость протекания элюэнта 16 мл/ч

рование меди (в 2–6 раз) в жидкой фазе и отделение ее от никеля и кобальта. При этом отделение от никеля связано с незначительным концентрированием этого металла на стадии сорбции. Отделение меди от кобальта происходит еще в большей (по сравнению с никелем) степени, что обусловлено прочной фиксацией кобальта в фазе конкре-

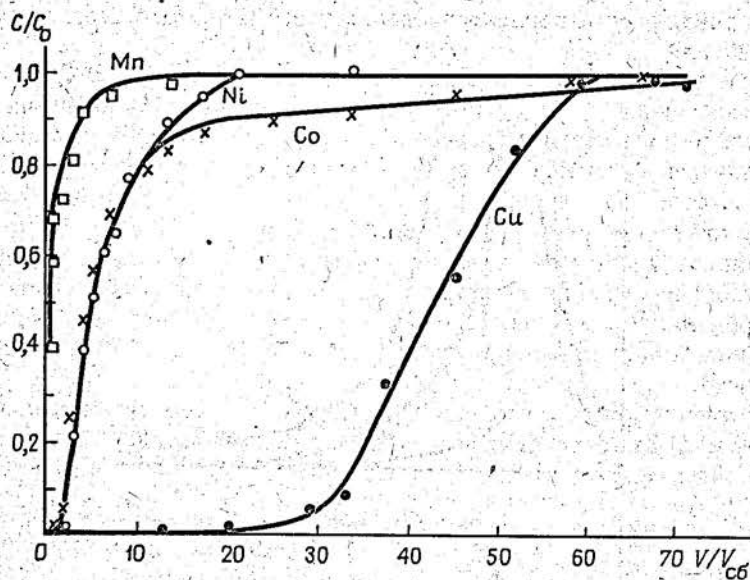


Рис. 76. Разделение катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} на стадии сорбции на конкрециях (обр. 3). Состав исходного раствора (C_0 , г/л): $\text{Cu} - 0,6$; $\text{Ni} - 0,8$; $\text{Co} - 0,3$; $\text{Mn} - 9,1$; $\text{pH} = 4,3$. Обозначения см. на рис. 37

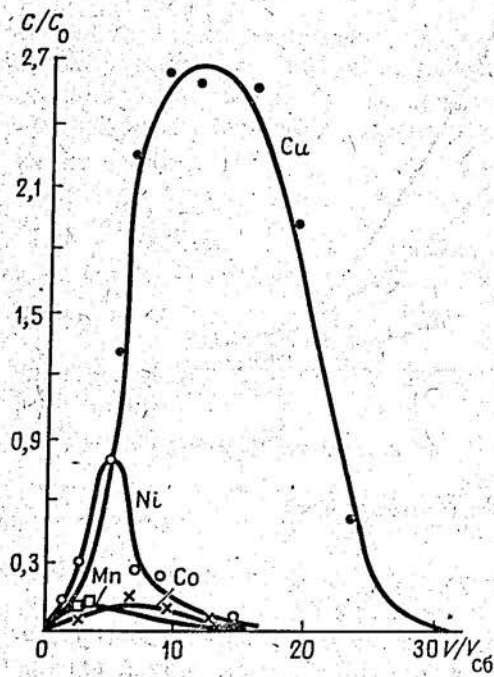


Рис. 77. Разделение катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} на стадии элюирования 0,1 н. HNO_3 (после сорбции из многокомпонентного раствора, рис. 76)

ций, приводящей к концентрированию этого металла в твердой фазе (см. табл. 89).

При элюировании катионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 0,1 н. HNO_3 после процессов сорбции из аммиачных растворов (рис. 76) наблюдается несколько иная картина разделения изучаемых катионов из-за изменения характера извлечения ($\text{Co} > \text{Cu} > \text{Ni}$) на стадии сорбции. В жидкой фазе наблюдается концентрирование меди и кобальта, который также концентрируется и в фазе конкреций.

Никель в жидкой фазе не концентрируется из-за отсутствия заметного извлечения на стадии сорбции. Таким образом, на стадии элюирования (аммиачная сорбция) происходит отделение меди и кобальта от никеля (жидкая фаза) и кобальта от меди и никеля (твердая фаза).

Изучение концентрирования и разделения цветных металлов из модельного раствора, содержащего не только медь, никель, кобальт, но и значительные количества марганца (MnSO_4): $\text{Cu} - 0,6$ г/л; $\text{Ni} - 0,8$ г/л; $\text{Co} - 0,3$ г/л; $\text{Mn} - 9,1$ г/л; $\text{pH} = 4,3$ (рис. 76, 77) показало, что на стадии извлечения происходит концентрирование меди и в меньшей степени никеля и кобальта и их разделение. На стадии элюирования 0,1 н. HNO_3 происходит полное отделение меди от никеля, кобальта и марганца. При этом медь концентрируется (\sim в 3 раза) в элюате, а кобальт (\sim в 10 раз) в твердой фазе.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности использования сорбционных свойств океанических конкреций для совершенствования технологии их комплексной переработки:

- 1) концентрирование цветных металлов путем сорбции их из технологических растворов на конкрециях с целью повышения содержания полезных компонентов в рудах, идущих на вскрытие или десорбцию;
- 2) разделение цветных металлов на стадии сорбции и десорбции с целью получения растворов, более благоприятных для последующей переработки;
- 3) очистка оборотных и сбросных вод от цветных металлов на конкрециях с последующим извлечением металлов на стадии вскрытия конкреции или десорбции.

5.2. СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

5.2.1. СОРБЦИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ СБРОСНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Кроме использования океанических конкреций в качестве сорбента непосредственно в металлургическом переделе этих образований, ими могут быть решены экологические проблемы и, в частности,

уменьшаются, оставаясь по-прежнему высокими для обоих типов конкреций. В данном случае 100%-е поглощение на бузериновых конкрециях наблюдается только по свинцу, для остальных металлов степень извлечения составляет 94,0–99,6%. Сорбент на основе ЖМК полностью концентрирует Pb (Ж : Т = 5 и 25) и Cu (Ж : Т = 25), а Cd, Zr и Ni сорбируются на 91,6 – 98,8%.

Во-вторых, полученные результаты свидетельствуют о хороших кинетических показателях процесса сорбции. Концентрирование металлов протекает с высокими скоростями: так, уже за 15 мин извлечение Pb, Cu и Cd составляет более 90% (Ж : Т = 5) независимо от содержания их в растворе на обоих типах конкреций, при Ж : Т = 25 извлечение несколько снижается и составляет 80–92%, Zr и Ni сорбируются менее интенсивно – степень извлечения этих металлов колеблется от 68,6 до 86,5%. Увеличение времени контактирования конкреций с модельными растворами до 1 ч приводит к тому, что Pb и Cu в растворе I не обнаруживаются, 100%-я сорбция Cd и Zr наступает через 3 ч, а полного извлечения никеля за время экспозиции достичь не удалось (Ж : Т = 5). При высоких содержаниях ионов металлов в растворе при данном соотношении Ж : Т полностью поглощается только Pb за 60 мин, степень извлечения остальных металлов приближается к 100%. При отношении Ж : Т = 25 исходные и модифицированные ЖМК сорбируют весь Pb через 3 ч, за это же время сорбент на основе ЖМК полностью концентрирует Cu, степень извлечения Cd, Zr и Ni составляет 89,7–98,6%.

Третья особенность процесса заключается во влиянии содержания никеля на извлечение других цветных металлов. При резком увеличении его концентрации в растворе (более чем в 100 раз) Ni по отношению к другим металлам становится макрокомпонентом. Это приводит к тому, что исходные конкреции при обоих соотношениях фаз Ж : Т более интенсивно сорбируют Ni, степень извлечения которого становится выше, чем при поглощении его из раствора I. Одновременно с этим несколько понижается степень извлечения остальных цветных металлов. Однако видно, что и на фоне такого высокого содержания одного из цветных металлов Pb, Cu, Cd и Zr сорбируются эффективно.

И, наконец, последнее, что вытекает из полученных результатов. На стадии концентрирования ионов металлов независимо от содержания их в растворе происходит разделение цветных металлов от хрома. Это позволяет получать хромовый раствор, практически не содержащий ионов других цветных металлов, который может быть использован для получения хрома или его солей.

Таким образом, анализ приведенных данных подтверждает ранее полученные результаты о возрастании селективности обоих типов конкреций к цветным металлам (кроме хрома) в широком диапазоне

их концентраций в растворах в следующем ряду: Ni < Zn < Cd < Cu < Pb.

Установленный факт сорбции цветных металлов из модельных растворов океаническими конкрециями позволил перейти к опробованию ЖМК в качестве сорбента для концентрирования металлов непосредственно из реального сбросного раствора гальванического производства. При этом одновременно решались две взаимосвязанные задачи: 1) технологическая – концентрирование цветных металлов в конкрециях и 2) природоохранная – очистка сточных вод от указанных металлов. Подзадачей исследований являлось проведение экспериментов таким образом, чтобы содержания цветных металлов в растворе после сорбции не превышали предельно допустимых концентраций (ПДК) на промышленные сточные воды.

Растворы, содержащие Cu, Ni и Zn, отбирались из резервуара общего слива несколько раз. Концентрации ионов металлов были достаточно стабильными и изменялись в небольших пределах (в табл. 91 даны их средние значения). Содержание других конкурирующих катионов во всех опытах составляло (в мг/л): Na – 20,3; K – 2,1; Ca – 33,4; Mg – 12,1; Fe – 0,45. Эксперименты проводились в двух режимах – статическом и динамическом. В опытах использовались исходные (бузериновые) конкреции (обр. 8) класса 0,50 ... 0,25 мм.

Сорбционное концентрирование металлов проведено в динамическом режиме методом фронтального анализа в колонках полунепрерывного действия ($h = 20$ см, $d = 0,5$ см). Растворы с различным содержанием цветных металлов пропускались со скоростью 60 мл/ч через сплошной неподвижный слой конкреций (1 и 2 г соответственно). Подача растворов осуществлялась сверху вниз. Пробы растворов, прошедших через колонки, анализировались на содержание Cu, Ni и Zn. По результатам анализов проведен расчет технологических показателей процесса сорбции цветных металлов, которые приводятся в табл. 91.

Пропускание раствора I через колонку с навеской сорбента 1 г показало, что весь процесс сорбции ионов цветных металлов на конкрециях можно условно разделить на две стадии: на первой происходит концентрирование всех металлов (до пропуска 500 колоночных объемов), на второй – по мере реализации обменной емкости конкреций наблюдается селективное поглощение изучаемых металлов, возрастающее в ряду: Zn < Ni < Cu, который совпадает с рядом селективности конкреций к цветным металлам, полученным на модельных растворах (рис. 78).

Извлечение Cu из раствора на протяжении всего времени эксперимента оставалось практически без изменения и составляло ~ 95% (рис. 79). Высокая степень извлечения наблюдается и у Ni (90–92%) до пропуска 1600 колоночных объемов раствора, после чего поглоще-

Таблица 91

Технологические показатели процесса сорбции цветных металлов
из сбросных растворов гальванического производства
(динамический режим) на конкрециях

№ раствора	Условия опыта		Степень извлечения Ме из р-ра, %			Количество сорбированного металла на 1 г ЖМК, мг			Количество ЖМК для очистки 1 м ³ р-ра, кг		
	Состав исходного р-ра, мг/л	Объем пропущенного р-ра, мл	Cu	Ni	Zn	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni
I	Cu - 0,1 Ni - 1,67 Zn - 0,13	100	96,3	92,2	81,5	0,52	-	-	2,6	-	-
		200	96,3	92,2	81,8						
		260	95,2	92,2	82,0						
		500	95,0	92,2	79,1						
		630	95,2	92,0	77,2						
		690	94,0	92,5	76,0						
		1040	92,0	89,2	66,3						
		1140	93,0	92,0	65,0						
		1230	96,0	91,4	65,0						
		1360	95,3	90,4	63,3						
		1430	95,0	92,2	59,5						
		1500	93,3	87,4	61,0	-	0,14	2,2	-	0,8	0,8
		1680	94,0	87,4	56,8						
		1860	93,0	86,0	54,0						
		1960	94,0	85,0	54,0						
		2010	95,7	73,0	51,5						
		2360	94,0	72,0	56,0						
		2460	96,0	68,5	62,5						
		2560	95,2	57,4	76,3						
		2760	96,0	55,1	78,0						
2860	94,0	55,1	73,3								
2910	92,0	49,0	62,0								
3090	92,3	50,1	51,0								
II	Cu - 0,1 Ni - 3,7 Zn - 0,28	100	79,5	95,8	90,1	0,06	-	-	2,4	-	-
		300	79,0	95,8	90,6						
		400	79,0	95,8	90,6						
		500	83,0	95,8	91,1						
		700	83,0	95,8	91,1						
		800	78,0	95,8	90,6						
		900	78,0	95,8	90,6						
		1100	76,0	96,9	91,6						
		1200	76,9	96,0	88,6						
		1400	76,0	96,4	82,0						
1500	76,0	96,2	82,0	-	0,06	2,55	-	1,7	1,4		

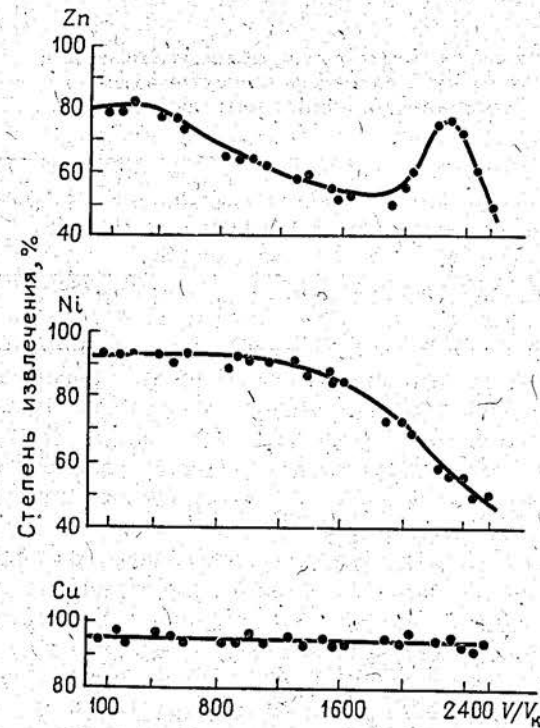


Рис. 78. Зависимость сорбции цветных металлов от объема пропущенного раствора на конкрециях (обр. 8, раствор I, навеска 1 г)

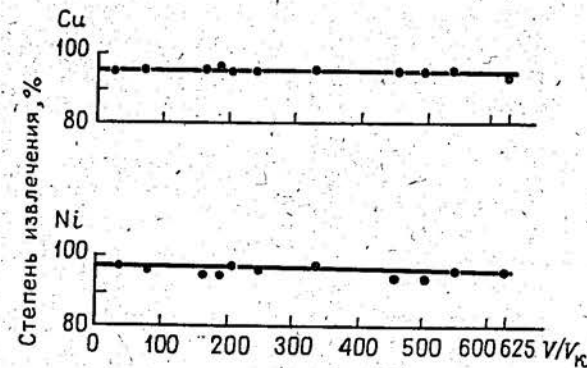


Рис. 79. Зависимость сорбции цветных металлов от объема пропущенного раствора на конкрециях (обр. 8, раствор II, навеска 2 г)

ние металла конкрециями начинает снижаться и к концу опыта составило 50% (см. рис. 79).

По сравнению с Cu и Ni сорбция Zn носит сложный характер (см. рис. 79). При пропускании 500 колоночных объемов концентрируется в конкрециях совместно с Cu и Ni, что соответствует первой стадии процесса сорбции металлов. Степень извлечения Zn из раствора несколько ниже, чем первых двух металлов; но также постоянна и составляет 80% от валового содержания его в растворе. При дальнейшем пропускании раствора до 1950 колоночных объемов на фоне постоянно высокой сорбции Cu и постепенно уменьшающемся извлечении Ni поглощение Zn конкрециями резко снижается до значения 55%. Однако в интервале 1950–2350 колоночных объемов, по-видимому, наступает изменение селективности конкреций к сорбируемым ионам металлов, т. е. она становится выше к Zn, чем к Ni. Это выражается в значительном уменьшении величин сорбции Ni, тогда как извлечение Zn из раствора резко возрастает и достигает первоначально максимального значения 80% (см. рис. 79). Однако увеличение сорбции Zn в указанном интервале непродолжительно, так как после пропускания 2350 колоночных объемов степень извлечения металла из раствора начинает резко уменьшаться и в конце эксперимента, так и в случае с Ni, составляет 50%. После указанных объемов наблюдается интенсивное поглощение из раствора только ионов меди, что, вероятно, объясняется наибольшей селективностью конкреций к данному металлу на фоне конкурирующих макрокомпонентов исходного раствора. Из полученных данных видно, что при очистке раствора от цветных металлов до ПДК используемые конкреции остаются ненасыщенными по этим металлам относительно равновесной статической обменной емкости (в мг-экв/г): Cu – 2,34, Ni, Zn – 1,86. Это свидетельствует о том, что в конкрециях сохраняется еще достаточное количество вакантных позиций, представляющих собой сорбционно-активные центры, которые заполнялись бы цветными металлами, при дальнейшем пропускании растворов до полного насыщения конкреций указанными металлами.

Увеличение навески конкреций до 2 г не приводит к изменению хода сорбции меди, степень извлечения которой из данного раствора остается высокой ~ 95%, в то же время поглощение никеля несколько возросло по сравнению с описанным выше экспериментом и на протяжении всего опыта сохранялось на уровне 97% (см. рис. 79).

При пропускании через колонку, заполненную 2 г конкреций, раствора II, в котором концентрация Ni возросла в 1,5, а Zn в 2 раза, наблюдается незначительное изменение хода кривых сорбции ионов металлов (рис. 80). Из исследуемых металлов в наибольшей степени в конкрециях концентрируется Ni, степень извлечения которого из раствора на протяжении всего эксперимента оставалась постоянной

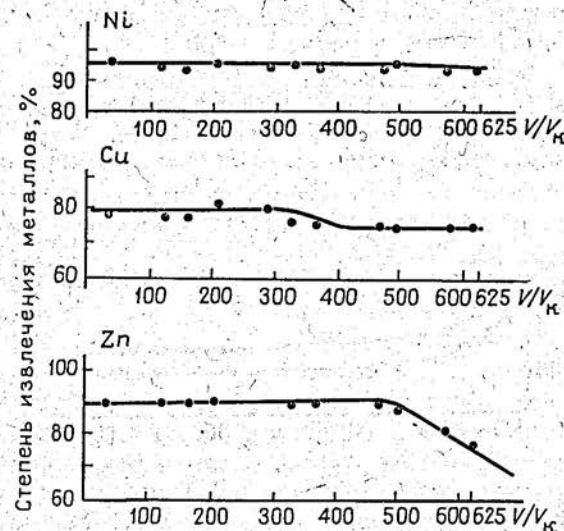


Рис. 80. Зависимость сорбции цветных металлов от объема пропущенного раствора на конкрециях (обр. 8, раствор I, навеска 2 г)

(~ 92%). По сравнению с предыдущими опытами при данных условиях эксперимента отмечается самое высокое извлечение Zn (> 90%) до пропускания 475 колоночных объемов раствора, после которых поглощательная способность конкреций относительно данного металла начинает резко снижаться. В то же время уменьшается и степень извлечения Cu до 75–80%.

Представленные выше варианты сорбции цветных металлов относились к случаю, когда исследуемый раствор состоял из поступающих в резервуар общего слива растворов различных технологических операций (меднения, никелирования и т. п.), к тому же значительно разбавленных проточной водой. Поэтому в ходе исследований было решено провести сорбцию металлов непосредственно из раствора после соответствующей технологической операции.

В качестве объекта изучения был отобран раствор, взятый из промывочной ванны (после меднения деталей) и содержащий 7,8 мг Cu/л, т. е. по сравнению с растворами I и II концентрация Cu возросла почти в 80 раз. Условия проведения эксперимента не отличались от описанных выше. Из кривой сорбции меди (рис. 81) видно, что конкреции интенсивно поглощают ионы меди до пропускания почти 1500 колоночных объемов – степень извлечения металла постоянна и составляет ~ 95%. При дальнейшем пропускании раствора сорбция Cu снижается до ~ 85%, при этом полного насыщения конкреций данным металлом за время эксперимента не достигается.

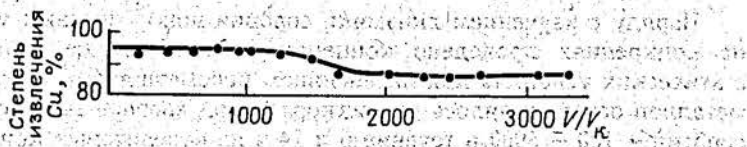


Рис. 81. Сорбция меди из сбросного раствора гальванического производства на конкрециях (обр. 8, навеска 1 г)

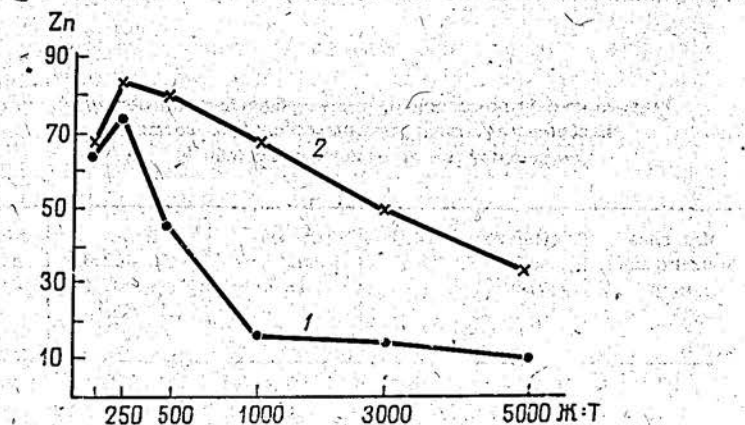
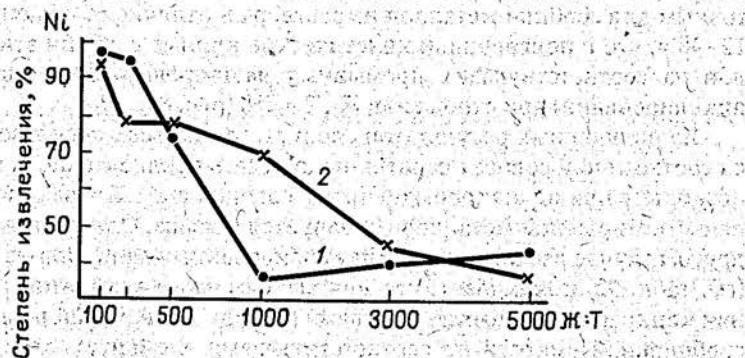
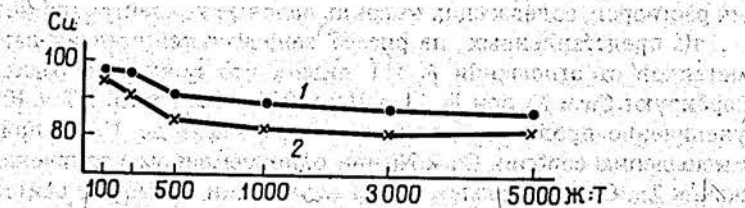


Рис. 82. Зависимость степени извлечения цветных металлов из раствора от соотношения Ж : Т на конкрециях (обр. 8; 1 — 6 ч, 2 — 1 сут, раствор I)

Наряду с изучением динамики сорбции ионов цветных металлов на конкрециях проведено концентрирование тех же металлов в статических условиях при интенсивном перемешивании. Поглощение металлов осуществлялось из раствора II при соотношении сорбент — сорбтив — 100 — 5000 в течение 6 и 24 ч на бузеритовых конкрециях (обр. 8) класса 1,0...0,5 мм (табл. 92). Такие значительные соотношения фаз Ж : Т выбраны, исходя из возможно быстрого насыщения конкреций цветными металлами за счет контактирования с большими объемами растворов, содержащих высокие валовые концентрации металлов.

Из представленных на рис. 82 зависимостей степени извлечения металлов от отношения Ж : Т видно, что конкреции максимально сорбируют Cu и Ni при Ж : Т = 100 и 250 и Zn при Ж : Т = 100 за 6 ч, увеличение продолжительности контакта фаз до 1 сут приводит к уменьшению сорбции Cu и Ni при одновременном увеличении поглощения Zn. Следовательно, время экспозиции 6 ч можно считать достаточным для сорбции металлов из раствора в отличие от общепринятых 12–48 ч, что и подтвердили кинетические кривые сорбции этих металлов из соответствующих промывных растворов (после меднения и никелирования) при отношении Ж : Т = 250 (рис. 83).

Из полученных результатов следует, что из всех использованных соотношений сорбент/сорбтив надо отдать предпочтение Ж : Т = 250, поскольку при одинаковом проценте сорбции с Ж : Т = 100 в количественном отношении металлов сорбируется больше. Однако и в том, и в другом случае расчет количества сорбированных металлов на 1 г ЖМК (см. табл. 92) показывает, что для максимально возможного насыщения конкреций цветными металлами (исходя из значений равновесной сорбционной емкости по соответствующему элементу) одна и та же

Таблица 92

Технологические показатели процесса сорбции цветных металлов из сбросного раствора гальванического производства (статический режим) на конкрециях (обр. 8)

Исходная концентрация, мг/л	Сорбируемый металл	Ж:Т	Степень извлечения Me, %	Кол-во сорбированного Me на 1 г ЖМК, мг/г	Кол-во ЖМК для очистки 1 м ³ раствора, кг
3,7	Ni	100	97,3	0,36	10,0
		250	96,2	0,90	4,2
0,28	Zn	100	64,3	0,018	16
		250	78,2	0,05	6
0,1	Cu	100	94,0	0,0094	11
		250	98,0	0,024	4,5

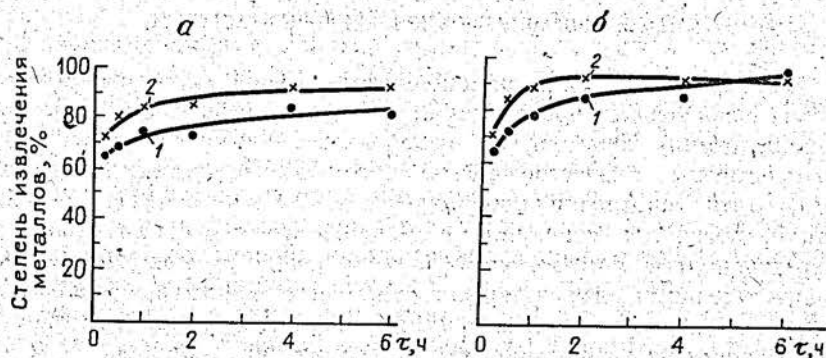


Рис. 83. Кинетические кривые сорбции меди и никеля из сбросных растворов гальванического производства на конкрециях (обр. 8):

Ж:Т = 250; поз. а: 1 - $C_{Cu} = 4,0$ мг/л, 2 - $C_{Cu} = 7,8$ мг/л; поз. б: 1 - $C_{Ni} = 4,2$ мг/л, 2 - $C_{Ni} = 7,3$ мг/л

навеска сорбента может быть использована многократно при пропускании больших объемов растворов с указанными концентрациями металлов в них.

Как известно, равновесная емкость сорбента достигается при длительном взаимодействии сорбента с раствором. Для реального технологического процесса такие условия оказываются очень часто недостижимыми. В этом случае экспериментально подбирается такое сочетание технологических параметров, когда за достаточно малое время контактирования сорбента с раствором достигается высокая степень извлечения металлов. Как правило, это составляет 60–70% от равновесной обменной емкости сорбента, что обеспечивает эффективность проведения процесса сорбции.

С учетом этого показателя для динамического и статического режимов сорбции цветных металлов рассчитаны потребности в ЖМК-сорбенте. Установлено, что если для очистки сточных вод будет использовано приблизительно 60% равновесной обменной емкости, то 1 кг ЖМК может быть использован (исходя из расчета концентраций цветных металлов в растворе II): в динамическом режиме для очистки 10 м^3 стоков от Ni, 300 м^3 от Cu и 100 м^3 от Zn, в статическом режиме - 10 м^3 от Cu и Ni и 15 м^3 от Zn. Дальнейшее получение цветных металлов (или их солей) из обогащенных ими конкреций может осуществляться различными способами.

Проведенные исследования по очистке реальных сбросных растворов гальванического производства, промывных растворов меднения и никелирования показали, что океанические конкреции могут быть использованы в качестве эффективного сорбента цветных металлов. Однако эти исследования проводились в узком диапазоне pH (5,5–6,5), что не позволило установить в реальных условиях такие важные характеристики ЖМК-сорбента, как устойчивость конкреций (при одновременном сохранении ими сорбционных свойств) при различных физико-химических воздействиях и, в частности, кислотно-щелочной среды, органического компонента, комплексообразователей.

Для решения этих вопросов были отобраны сточные воды травильного производства, pH которых составлял от 1,0 до 9,5, поступающие на станцию нейтрализации и содержащие цветные и черные металлы. Концентрации цветных металлов изменялись в широком интервале значений - от уровня близкого к ПДК до превышающих ПДК в сотни раз (например, Cu в растворе 6 (~ 160 ПДК) и Ni в растворе 4 (> 430 ПДК). Характерной особенностью всех растворов являлось содержание в них шести- и трехвалентного хрома.

Эксперименты проводились на бузериновых конкрециях (обр. 8) в динамическом режиме аналогично предыдущим исследованиям. Растворы 1, 4, 6 и 8 пропускались со скоростью 50 мл/ч, а растворы 2, 3, 5 и 7 - 100 мл/ч через сплошной неподвижный слой конкреций. Пробы растворов, прошедших через конкреции, анализировались на содержание цветных металлов, а также Mn, Fe и Cr.

Так каким же образом протекает поглощение цветных металлов конкрециями при заданных физико-химических условиях? Рассмотрим установленные закономерности в зависимости от уменьшения pH растворов (табл. 93).

Отличительной особенностью раствора 1 с $\text{pH} \approx 9,5$ от других растворов являлось то, что он содержал небольшое количество органического компонента - ПАВ, который был добавлен в сточную воду для осаждения взвеси (до реактора нейтрализации). Однако это не явилось ограничивающим фактором для сорбции цветных металлов конкрециями. Как видно из приведенных в табл. 93 данных, извлечение цветных металлов из раствора составляет более 90% (несколько меньше сорбируется Zn - 86%). В то же время поглощение Fe конкрециями не установлено. Концентрации металлов в растворе, находящиеся при данном значении pH в катионной форме, находятся на уровне (или меньше - Co, Mn, Ni) ПДК, что позволяет в этом случае говорить о доочистке растворов от цветных металлов. Полученные результаты аналогичны предыдущим исследованиям для гальванических стоков и дают основания считать, что для более эффективной

Показатели процесса сорбции цветных металлов из сточных вод травильного производства (динамический режим) на конкрециях (обр. 8)

Сорбируемый металл	Содержание металла (в мг/л)		Степень сорбции металла на ЖМК, %
	в исходном растворе	в растворе после сорбции	
<i>Раствор 1, pH ≈ 9,5</i>			
Cu	0,7	0,03	95,7
Ni	0,2	0,02	90,0
Co	0,3	0,01	96,7
Zn	0,5	0,07	86,0
Mn	0,1	0,01	90,0
Fe	0,5	0,5	0
<i>Раствор 2, pH ≈ 5,0</i>			
Cu	18,0	1,03	94,3
Ni	4,0	2,1	52,3
Co	0,4	0,09	77,5
Zn	5,5	2,2	60,0
Mn	0,8	0,38	51,3
Fe	0,5	0,5	0
<i>Раствор 3, pH ≈ 4,0</i>			
Cu	20,0	1,7	91,5
Ni	4,0	3,04	25,0
Co	0,4	0,10	77,5
Zn	6,5	6,0	7,70
Mn	0,4	0,64	—
Fe	1,0	0,5	50,0
<i>Раствор 4, pH ≈ 3,5</i>			
Cu	50,0	22,0	56,0
Ni	190,0	6,3	96,7
Co	42,0	2,5	94,0
Zn	0,5	0,4	20,0
Pb	0,5	0,05	90,0
Mn	0,5	3,13	—
Fe	0,5	0,5	0
<i>Раствор 5, pH ≈ 3,0</i>			
Cu	20,0	14,7	27,0
Ni	4,40	3,8	12,3
Co	0,50	0,20	60,0
Zn	6,5	6,4	1,50
Mn	0,4	1,1	—
Fe	2,0	1,0	50,0

Сорбируемый металл	Содержание металла (в мг/л)		Степень сорбции металла на ЖМК, %
	в исходном растворе	в растворе после сорбции	
<i>Раствор 6, pH ≈ 2,3</i>			
Cu	85,0	10,4	87,8
Ni	40,0	19,8	50,5
Co	13,0	3,3	74,6
Zn	0,4	2,3	—
Pb	4,0	0,3	92,5
Mn	0,1	3,68	—
Fe	0,05	1,0	—
<i>Раствор 7, pH ≈ 2,0</i>			
Cu	20,0	15,6	21,4
Ni	4,4	4,1	6,8
Co	0,4	0,2	50,0
Zn	6,5	7,5	—
Mn	0,3	2,4	—
Fe	4	4,5	—

работы ЖМК-сорбента при выбранных условиях процесса сорбции необходимо через одну и ту же навеску конкреций пропускать большие объемы слабощелочных растворов с указанным содержанием цветных металлов. При таком варианте возможно максимальное насыщение конкреций цветными металлами.

Как известно, сточные воды промышленных предприятий перед сбросом их в городскую канализацию или природный водоем должны удовлетворять нейтральности среды, т. е. pH растворов после очистки должен быть в интервале 6–7,5. На предприятиях, имеющих очистные сооружения, эти условия, как правило, выдерживаются. Тем не менее, огромное количество технологических растворов различных производств характеризуются низкими значениями pH, а содержание цветных металлов в них может на порядок и выше превышать значения ПДК на эти металлы для промышленных сточных вод. Поэтому необходимо было оценить возможности ЖМК-сорбента в этой области pH растворов.

Изучение сорбции цветных металлов при pH ≈ 5,0 (раствор 2, см. табл. 93) показало интенсивное поглощение конкрециями Cu и Co (90 и 75%, соответственно), тогда как Ni, Zn и Mn²⁺ сорбируются немногим более 50%. Стабильная сорбция Cu и Co наблюдается и при pH ≈ 4,0 (раствор 3, см. табл. 93), в то время как показатели извлечения из

раствора Ni и Zn значительно ухудшились. Полученные результаты показывают, что в растворах с pH ~ 4–5 конкреции проявляют селективность по отношению к цветным металлам, которая возрастает в следующем ряду: Zn < Ni << Co < Cu. Таким образом, результаты сорбции цветных металлов из реальных травильных растворов подтверждают ранее полученные данные по селективной сорбции этих же металлов из препаративных растворов. В практическом отношении это позволяет сделать заключение, что в данном диапазоне pH (4–5) растворов конкреции могут быть использованы в качестве селективного сорбента для концентрирования и разделения Cu и Co от других цветных металлов.

Ранее (см. гл. 2, 3) было показано, что конкреции характеризуются сорбционно-активными центрами кислотного типа. Из этого вытекает, что реализация равновесной емкости в кислых средах у конкреций может быть в значительной степени затруднена, поскольку селективность к протону $H^+(H_3O^+)$ становится выше, чем к катионам цветных металлов. Отсюда очевидно, что необходимо продолжить изучение сорбционных свойств конкреций в растворах с более низкими величинами pH.

Результаты сорбции цветных металлов при pH ≈ 3,5 показали высокое поглощение Ni, Co и Pb (более 90%) при довольно посредственном (по сравнению с предыдущими результатами) извлечении Cu (раствор 4, см. табл. 93). Объяснение такому поведению цветных металлов, по-видимому, следует связывать с составом раствора и химическими свойствами поглощаемых ионов металлов. Данный раствор содержит высокие концентрации Ni, Cu и Co, а также такой хороший комплексообразователь, как F^- -ион, концентрация которого в растворе составляла 2,5 г/л. Известно, что F^- -ион образует устойчивые комплексы с катионами цветных металлов (Ni, Co, Pb, в меньшей степени с Cu). С другой стороны, многие неорганические сорбенты при определенных физико-химических условиях характеризуются улучшенными сорбционными показателями при поглощении цветных металлов из комплексов, чем из гидратированной катионной формы (например, Cu^{2+}_{aq}). Океанические конкреции, являющиеся неорганическим сорбентом, вероятно, также обладают указанными свойствами. Концентрация F^- -иона в данном растворе достаточна для образования фторидных комплексов цветных металлов, а Cu, по-видимому, проявляет меньшую избирательность к такому образованию, оставаясь в аква-комплексе. Полученные данные показывают, что селективность конкреций к цветным металлам при сорбции их из фторидных комплексов меняется в следующем ряду: Cu << Pb < Co < Ni.

Однако такая тенденция в ряду селективности металлов не сохраняется при более низком значении pH ≈ 2,3 (раствор 6, см. табл. 93) и минимальной концентрации F^- -иона (1,6 мг/л) по сравнению с раство-

ром 4 и по степени сорбции принимает привычный вид: Ni < Co < Cu < Pb. Изменения в поведении металлов из этих двух растворов следует связывать с различным содержанием компонентов в их составе. Полученные данные подтверждают выдвинутый тезис, что сорбция Ni и Co лучше протекает из комплексов (в данном случае фторидных), чем из гидратированных катионных комплексов, тогда как для Cu характерна обратная тенденция, а Pb одинаково сорбируется из растворов с различным солевым составом независимо от формы его нахождения в них.

Характер сорбции ионов цветных металлов из растворов 5 и 7 (см. табл. 93) с близкими pH (~ 3,0 и 2,0), низкими концентрациями исследуемых компонентов и не содержащих каких-либо комплексообразователей значительно меняется по сравнению с сорбцией из растворов 4 и 6. Из представленных в табл. 93 данных видно, что наблюдается устойчивая сорбция Co, извлечение которого из раствора составляет 50–56%, сорбция остальных катионов цветных металлов резко снижается. В растворе 5 с pH ≈ 3,0 наблюдается поглощение железа, что может быть связано окислением его хромат-ионом до трехвалентного состояния. Резкое снижение степени сорбции цветных металлов (в том числе и Co) в кислой среде по сравнению со слабокислыми и слабощелочными растворами подтверждает установленный ранее факт о преобладании в структуре оксигидроксидов марганца сорбционных центров кислотного типа.

И, наконец, рассмотрим поведение металлов при взаимодействии конкреций с раствором, имеющим pH ≈ 1,0. В такой кислой среде наблюдается процесс, противоположный сорбции, а именно – выщелачивание металлов из конкреций (табл. 94). Следовательно, можно

Таблица 94
Показатели процесса десорбции металлов из конкреций (обр. 8) при контакте с травильным раствором (pH ≈ 1,0, раствор 8)

Показатели	Cu	Ni	Mn	Zn	Pb	Co	Fe
Содержание металла в исходном образце, %	1,04	1,08	26,8	0,14	0,06	0,22	4,56
Количество выщелоченного металла, мг	8,15	1,09	11,9	1,95	0,005	0,023	1,95
Доля выщелоченного металла от содержащегося в исходном образце, %	39,2	5,0	2,2	69,6	0,4	0,5	42,7

считать, что растворы с $pH < 2,0$ являются граничным барьером, за которым океанические конкреции перестают проявлять сорбционные свойства.

Важным элементом исследования сорбционных свойств океанических конкреций явился контроль содержания в растворе после сорбции Mn и Fe . Тем самым решался вопрос об устойчивости конкреций при данных значениях pH растворов. Анализ полученных результатов показал, что в интервале значений $pH = 3,0 - 9,5$ Fe в раствор не переходит, а при $pH \leq 2,3$ оно извлекается в раствор, при этом доля выщелоченного металла от содержания его в конкрециях составляет всего 0,05%. И только при $pH \approx 1,0$ наблюдается интенсивное извлечение Fe в раствор, степень извлечения которого составляет 42,7%.

Марганец ведет себя несколько по-иному. В диапазоне $pH = 4,0 - 9,5$ не отмечено увеличение содержания Mn в растворе после сорбции, при $pH = 2,0 - 3,5$ степень выщелачивания его из образца 0,01–0,7%, и, как и в случае с Fe , при $pH \approx 1,0$ степень извлечения его из конкреций составляет первые проценты. Выщелоченный марганец – это содержащийся в данном образце Mn^{2+} , который легко переходит в раствор в кислой среде. Таким образом, можно говорить об устойчивости ЖМК-сорбента при данных физико-химических условиях растворов, тем более что изменений массы навески конкреций после экспериментов не установлено.

Следует также отметить, что, как и в случае сточных вод гальванического производства, наблюдается отсутствие влияния хромат-иона (в основном содержащегося в растворах) на поглощение ионов цветных металлов. Это вытекает из результатов анализа растворов после сорбции, в которых сохранялось первоначальное содержание хрома (контроль твердой фазы показал отсутствие увеличения содержания данного элемента относительно исходного образца конкреций). Полученные результаты еще раз подтвердили вывод, сделанный ранее (см. разд. 5.2.1), об эффективной сорбции микроколичеств ионов цветных металлов на фоне макроколичеств хрома.

Проведенные исследования по сорбционной очистке сточных вод промышленных предприятий от ионов цветных металлов позволяют сделать следующие выводы:

1) океанические конкреции являются эффективным сорбентом в средах с $pH = 4,0 - 9,5$, в растворах с $pH < 4,0$ при наличии компонентов, способствующих улучшению сорбционных свойств этих образований, например, комплексобразователей;

2) pH растворов $< 2,0$ является граничным технологическим барьером, ниже которого резко снижаются сорбционные характеристики конкреций;

3) в интервале значений $pH = 2,0 - 9,5$ ЖМК-сорбент проявляет химическую устойчивость.

Таким образом, использование ЖМК в качестве сорбента для очистки сбросных растворов различных производств от ионов цветных металлов будет способствовать улучшению экологической обстановки на объектах техногенного загрязнения водных ресурсов.

5.3. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЛИТИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД

Среди всего многообразия природных вод наиболее перспективными с технологической точки зрения считаются подземные воды и в первую очередь подземные рассолы хлоридного натрий-кальциевого типов, содержащие более 200 г/л растворимых солей. Содержание редких элементов в подземных высокоминерализованных водах гораздо выше, чем в других типах природных растворов.

Одним из наиболее концентрирующихся металлов в водах любых геохимических типов самой различной минерализации является литий, содержание которого может достигать 100 мг/л и выше. Поэтому представляло интерес изучить возможности использования конкреций и сорбентов на их основе для извлечения лития из подземных вод, сопутствующих нефтяным месторождениям, характеризующихся различной минерализацией и содержаниями редких щелочных элементов (табл. 95). Поскольку сорбция лития в значительной степени зависит от pH , резко увеличиваясь с его возрастанием, извлечение лития проводилось после подщелачивания исходных растворов 1 н. раствором до $pH = 11-12$. После отделения выпавших осадков гидроксидов щелочноземельных металлов растворы контактировали с сорбентом в H -форме, полученным химико-термическим методом модифицирования конкреций по последнему варианту (см. разд. 3.3). Концентрирование лития осуществлялось в статическом режиме. Содержание лития после сорбции определялось из равновесной твердой фазы. С помощью сорбента удалось достичь значительного концентрирования лития из высокоминерализованных вод, на что указывают высокие значения коэффициентов распределения этого элемента – $n \cdot 10^2 - n \cdot 10^5$ при содержаниях Li (в растворе 25,18 и 12 мг/л соответственно (табл. 96). Из растворов с концентрацией 35–45 мг Li /л в 1 г полученного сорбента может сконцентрироваться свыше 6 мг Li , в то время как на исходных конкрециях до 3–4 мг Li . Важно отметить, что относительно низкое концентрирование Li ($n \cdot 10^2$) на сорбенте наблюдалось из тех растворов, где присутствовали органические соединения, образующие, возможно, комплексные соединения с ионами Li^+ , препятствуя тем самым его поглощению. Таким образом, ярко выраженная селективность сорбента на основе ЖМК к Li позволяет использовать его для извлечения ценных компонентов из природных вод, что будет способствовать комплексному освоению этого нового нетрадиционного минерального сырья.

№ пробы	Содержание элементов, мг/л												
	Li	Rb	Cs	J	Br	Sr	K	Na	Ca	Mg	Cl ⁻	SO ²⁻ ₄	HCO ⁻ ₃
1	28,0	0,87	-	-	-	338	954	45178	9113	-	-	-	-
2	15,6	0,87	-	-	-	386	1136	51071	12843	-	-	-	-
3	3,9	0,42	-	0,59	1,80	160	331	23833	3093	1046	43121	7115	730
4	0,09	-	-	0,84	0,96	8	17	407	281	44	638	859	65
5	2,0	0,31	-	0,76	4,17	126	84	10542	3800	22	20039	1666	3025
6	2,75	0,15	-	-	-	141	173	36034	2433	-	-	-	-
7	1,27	0,15	-	-	-	1015	528	78571	31156	-	-	-	-
8	5,75	0,8	-	25,2	1215	1018	320	46630	14994	433	104075	342	586
9	35,2	1,21	0,74	3,99	29,01	342	400	35152	4055	869	65231	1262	610
10	31,3	1,21	0,2	5,76	28,7	316	526	38500	4162	1165	69541	1321	498
11	3,44	0,08	-	0,92	3,08	19	40	5028	1077	176	6487	283	44
12	49,5	1,51	-	-	-	936	511	42598	23777	-	-	-	-
13	23,8	1,45	-	-	-	632	1250	44318	8787	-	-	-	-
14	7,43	0,41	-	-	-	71	156	8800	976	-	-	-	-
15	32,5	0,82	-	-	-	520	292	38549	9025	-	-	-	-
16	6,25	0,92	-	-	-	52	1136	29464	6231	-	-	-	-
17	23,0	1,33	-	-	-	1094	3462	68750	22701	-	-	-	-
18	0,27	0,09	-	-	-	966	160	62500	27161	-	-	-	-
19	1,25	0,07	-	-	-	1018	542	98214	24241	-	-	-	-
20	0,93	0,19	-	-	-	54	1083	16696	7811	-	-	-	-
21	0,17	0,35	-	-	-	990	2087	16696	29557	-	-	-	-
22	7,8	3,10	-	-	-	35	500	4714	2134	-	-	-	-
23	1,42	0,33	-	-	-	147	121	23913	70	-	-	-	-
24	28,4	0,56	0,5	9,0	631	849	7738	78571	48331	2528	202878	3678	1220
25	24,5	4,40	-	1,64	26,2	30	583	7464	586	276	12987	996,6	207,4
26	0,80	0,27	-	5,82	31,5	456	444	86428	8075	1319	16307	949,7	85,4
27	3,66	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	26,7	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Извлечение лития из подземных вод
(Ж:Т = 200, время контакта — 20 сут)

№ пробы	Содержание элементов в исходной пробе после подщелачивания, мг/л					Содержание Li в равновесной жидкой фазе, мг/л	Поглощено Li, мг/г	K _p , мг/мл
	Na	Mg	Ca	Sr	Li			
1	45467	-	4054	251	35,0	3,25	6,35	1954
2	28387	-	6093	173	18,0	0,02	3,60	179800
3	11687	7,69	3017	-	6,0	0,53	1,1	2064
4	1902	-	2,7	-	Не обн.	Не обн.	Не обн.	-
5	12640	-	3320	-	3,0	0,02	3,60	179800
6	41800	-	1944	-	5,0	0,02	0,99	49800
7	64482	-	17640	693	3,0	2,0	0,20	100
8	53036	0,4	30290	1023	12,0	0,02	3,34	119800
9	38133	0,4	3577	162	45	13,15	6,37	484
10	39875	830,8	4497	173	35,0	2,03	6,60	3248
11	7015	0,4	154	-	3,0	0,02	0,60	29800
12	42370	-	14141	319	47,0	20,44	5,312	260
13	45630	-	7616	286	33,0	6,15	5,37	873
14	13299	-	1,7	-	7,0	0,02	1,40	69800
15	41250	-	4919	223	40,0	7,78	6,44	828
16	27100	-	521	-	5,0	0,02	0,99	49800
17	68750	-	15986	755	33,0	1,58	6,28	3977
18	66379	-	13772	495	1,0	0	0	0
19	66786	-	19040	676	2,0	1,0	0,2	200
20	82500	-	21783	693	4,0	0,02	0,79	39800
21	25094	-	1215	-	Не обн.	Не обн.	0	-
22	18950	-	10732	487	7,0	4,0	1,39	349
23	6432	-	609	-	1,0	Не обн.	0,20	-
24	27500	-	2,8	-	25,0	0,02	4,996	249800
25	66000	0,4	30356	561	30,0	4,57	5,09	1113
26	11790	0,4	16,9	-	0,6	0,02	0,17	8700
27	78375	0,4	1453	165	8,0	0,02	1,60	79800
Морская вода	-	-	-	-	0,18	0,02	0,048	2400

5.4. МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ КОНКРЕЦИЙ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Оценку механической прочности сорбентов проводят, как правило, истиранием материала стальными стержнями во вращающемся с определенной скоростью барабане. Но данный способ не пригоден для мягких, хрупких, склонных к агломерации материалов. Наиболее

надежные сведения об устойчивости сорбента можно получить при его испытании в условиях, максимально приближенных к реальным.

Хорошо известно, что океанические конкреции являются хрупким материалом. Поэтому при проведении процесса сорбции металлов в статическом режиме важно знать возможные механические потери конкреций, связанные с самоизмельчаемостью и истираемостью. Определение этих физических величин проводилось следующим образом.

Таблица 97

Зависимость изменения крупности ЖМК (обр. 1) от взаимодействия с растворами электролитов

Электролит	№ опыта	Класс крупности, мм						Измельчаемость, %	Истираемость, %
		-1,0 ... +0,5	-0,5 ... +0,25	-0,25 ... +0,15	-0,15 ... +0,1	-0,1 ... +0,06	-0,06		
Cu(NO ₃) ₂	1	88,9	89,6	0,6	0,1	0,4	0,2	9,8	1,4
	2	88,4	9,9	0,6	0,2	0,4	0,2		
	3	89,2	9,8	0,6	0,2	0,4	0,2		
	Средний фракционный состав	88,8	9,8	0,6	0,2	0,4	0,2		
Co(NO ₃) ₂	4	90,0	8,7	0,6	0,1	0,4	0,2	8,7	1,3
	5	90,5	8,5	0,7	0,1	0,5	0,2		
	6	90,1	8,8	0,5	0,1	0,4	0,2		
	Средний фракционный состав	90,2	8,7	0,6	0,1	0,4	0,2		
Ni(NO ₃) ₂	7	91,4	7,4	0,6	0,1	0,4	0,2	7,4	1,4
	8	90,6	7,6	0,66	0,2	0,4	0,2		
	9	91,8	7,2	0,7	0,1	0,6	0,2		
	Средний фракционный состав	91,2	7,4	0,6	0,1	0,5	0,2		

300 г измельченных ЖМК высушивают при 30°C и просеивают на ситах размером -1,0...+0,5 мм. Конкреции, оставшиеся на сите + 0,5 мм, в количестве 100 г высыплют в колбу емкостью 2 л, заливают 1 л раствора соответствующего электролита, после чего колбу помещают на 24 ч работы (чистого времени) в шюттельмашину, делающую 120 встряхиваний в минуту. После окончания опыта содержимое колбы переносят в фарфоровую чашку, выпаривают и высушивают при 60°C. Охлажденные воздушно-сухие конкреции рассеивают на классы крупности, указанные в табл. 95. Количество материала крупностью - 0,5...+0,25 мм, выраженное в процентах по отношению к исходной навеске, характеризует самоизмельчаемость, а класса 0,25 мм - истираемость сорбента.

Результаты экспериментов (табл. 97) показывают, что при использовании данных растворов электролитов максимальные потери конкреций не превышают 12%, при этом самоизмельчение составляет 7,4-9,8%, а истираемость не зависит от состава раствора и равна 1,4%. Поскольку потери ЖМК-сорбента при сорбции в статическом режиме неизбежны, то необходимо предусмотреть утилизацию мелкого класса конкреций, что диктуется и соображениями разработки экологически чистой технологии использования конкреций. Для этого растворы, содержащие в виде взвешенных частиц мелкие зерна конкреций, фильтруются, после чего могут направляться на следующую технологическую операцию или на сброс (если удовлетворяют требованиям ПДК). А собранный на фильтре мелкий класс конкреций может быть направлен в металлургический передел совместно с исходной рудой. В случае, если конкреции крупного класса, оставшиеся после самоизмельчения и истираемости, не реализовали свою обменную емкость, то они могут быть возвращены снова в процесс для извлечения цветных и редких металлов из соответствующих растворов. В противном случае конкреции должны быть направлены либо на стадию десорбции металлов из них (если это предусматривается в технологической схеме), либо, как и мелкий класс ЖМК, на переработку для получения товарных продуктов.

5.5. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЖМК - СОРБЕНТА

В результате систематических исследований сорбционных свойств океанических конкреций и корок впервые установлено, что они являются селективным сорбентом на цветные и редкие металлы. Приведенные данные позволяют наметить возможные области применения ЖМК и продуктов их модифицирования в качестве сорбентов ионов металлов (рис. 84).

Групповая сорбция цветных и редких металлов на ЖМК с после-

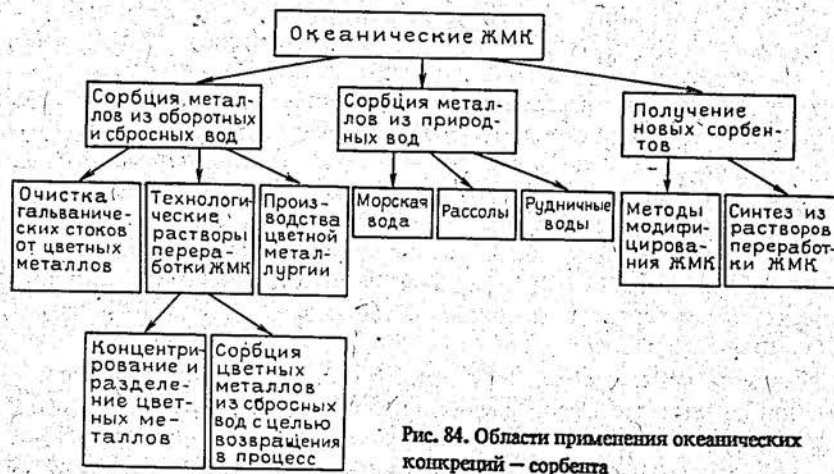


Рис. 84. Области применения океанических конкреций — сорбента

дующей переработкой обогащенного продукта совместно с исходной рудой может быть осуществлена из сбросных и оборотных вод от переработки конкреций, других производств цветной металлургии и металлообработки. При одноразовом использовании за счет повышения содержания цветных металлов в руде, идущей на металлургический передел, может быть получен значительный экономический эффект, а также решен ряд важных природоохранных задач. При сорбции остаточных количеств цветных металлов из промывочных и сбросных вод металлургической переработки конкреций извлечение меди, никеля и кобальта можно увеличить до 90–95%. Кроме того, возможно снижение себестоимости переработки конкреций, особенно по гидрометаллургическим вариантам (кислотному, аммиачному или комбинированному выщелачиванию) за счет селективной десорбции цветных металлов. При оптимальных параметрах проведения данного процесса может быть достигнуто отделение меди и никеля от кобальта: первые два металла будут концентрироваться в элюате, а кобальт в основном в твердой фазе.

Путем различных методов модифицирования (кислотного, щелочного, кислотно-щелочного, термического и др.) океанических конкреций и продуктов их переработки, а также за счет эффектов, связанных со структурными особенностями марганцевых, минералов конкреций, получены новые сорбенты, характеризующиеся высокой сорбционной емкостью (2,2–3,4 и 3,3–4,3 мг-экв/г), индивидуальной или групповой селективностью и катионам цветных и редких металлов при тех же условиях, а также высокой химической и термической устойчивостью (табл. 98).

Синтез новых сорбентов может быть проведен путем модифициро-

вания исходных конкреций, на основе марганцевых кеков кислотного выщелачивания цветных металлов из конкреций или путем осаждения из технологических растворов, обогащенных марганцем. Примененные методы модифицирования обеспечили сорбентам специфические свойства и расширили возможные области их применения. Большинство сорбентов рассчитано на использование в режиме многократно

Таблица 98

Основные характеристики и назначение сорбентов

Марка сорбента	Специфические качества и назначение	Рабочий интервал pH	Сорбционная емкость, мг-экв/г	Области применения
К-1	Высокая селективность и емкость к ионам Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} Предназначены для концентрирования этих металлов из растворов сложного солевого состава. Многократность использования, устойчивость в кислых средах	7,5–13,3	Для щелочных металлов 2,5–2,65 Для цветных металлов 3,3–4,3	Технология переработки гидроминерального сырья, гидрометаллургия, радиохимическая технология
К-2	Высокая селективность и емкость к ионам Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} . Предназначен для концентрирования этих металлов из сложных по составу растворов, сбросных вод. Многократность использования, устойчив в кислых средах	1,0–10,0	2,3–2,7	Гидрометаллургия, радиохимическая технология, технология гидроминерального сырья
К-3	Высокая емкость и селективность к ионам Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} . Предназначен для концентрирования металлов из технологических и сбросных вод, природных вод. Многократность использования, устойчив в кислых средах	1,0–13,0	2,2–2,8	Гидрометаллургия, технология гидроминерального сырья, радиохимическая технология

Марка сорбента	Специфические качества и назначение	Рабочий интервал pH	Сорбционная емкость, мг-экв/г	Области применения
КТ	Высокая селективность к ионам Li ⁺ . Предназначены для извлечения из природных вод, проточных. Многочисленность использования	4-12	0,5-2,0	Технология переработки гидроминерального сырья
КФ-1	Высокая селективность к ионам Rb ⁺ и Cs ⁺ . Предназначены для концентрирования Rb и Cs из сложных по составу растворов при многократном использовании	0,5-8	0,5-1,0	Технология переработки гидроминерального сырья, радиохимическая технология, аналитическая химия
КФ-2				
КФ-3				
КФ-4				
КФ-5				
КФ-6				

повторяющихся циклов сорбция-десорбция. Простота и дешевизна процессов модифицирования позволяют использовать эти сорбенты и в процессах, не предусматривающих регенерации, таких как извлечение цветных и редких металлов из растворов с использованием насыщенного сорбента в качестве флюса и других процессах.

Сорбенты многократного использования могут применяться вместо дорогостоящих неорганических ионитов и ионообменных смол с высокой экономической эффективностью для концентрирования и разделения цветных и редких металлов из технологических растворов, сбросных вод производств цветной металлургии, металлообработки, электролитических производств, а также для извлечения цветных и редких металлов из растворов подземного выщелачивания, морской воды, природных рассолов и рудничных вод (см. табл. 98, рис. 84).

Из возможных областей применения ЖМК-сорбента наиболее эффективными, на наш взгляд, будут следующие направления.

1. Использование сорбционных свойств океанических конкреций непосредственно в технологии их переработки:

1) концентрирование цветных и редких металлов путем сорбции их из технологических растворов на конкрециях с целью значительного повышения содержания полезных компонентов с последующей переработкой обогащенного продукта совместно с основной рудой;

2) разделение цветных и редких металлов путем избирательной сорбции и кислотного декатионирования с целью получения растворов, более благоприятных для последующей переработки;

3) очистка сбросных и оборотных вод от цветных и редких метал-

лов на конкрециях с последующим извлечением металлов на стадии вскрытия основной руды.

II. Использование продуктов модифицирования океанических конкреций в качестве высокоселективных сорбентов для решения технологических и природоохранных задач, в том числе:

1) очистка сбросных вод промышленных предприятий различных производств (цветной металлургии, химической промышленности, металлообработки и другие) от цветных и редких металлов;

2) извлечение цветных и редких металлов из природных высокоминерализованных рассолов, морской и рудничных вод.

В настоящее время существующие методы переработки океанических ЖМК не учитывают сорбционные свойства марганцевых минералов-концентраторов большинства ценных компонентов. Использование сорбционных свойств конкреций и корок будет способствовать повышению эффективности технологии их переработки, а также позволит решить ряд экологических проблем, связанных как с переработкой собственно ЖМК, так и с очисткой сбросных растворов от цветных, редких и других металлов различных производств. Кроме того, использование сорбционных свойств конкреций может существенно улучшить экономику переработки этого нетрадиционного вида минерального сырья на цветные и редкие металлы.

5.6. ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ЖМК ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ

Научно-технический прогресс в промышленности приводит не только к созданию экономически эффективных технологий, но и к необходимости решения глобальной проблемы охраны окружающей среды. Продукты техногенеза, содержащие химические элементы в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации, транспортируются и складываются, рассеиваются и аккумулируются через природные объекты биосферы, одним из которых является Мировой океан. Многочисленными исследованиями отечественных и зарубежных ученых установлено [22], что основными источниками загрязнения океана являются: бытовые отходы в прибрежной зоне; стоки промышленных предприятий, поступление из атмосферы; загрязнения, связанные с разведкой и добычей полезных ископаемых; а основными загрязнителями - тяжелые металлы, ядохимикаты, нефть и нефтепродукты.

В связи с перспективой промышленного освоения океанических конкреций и корок все большее значение приобретает проблема охраны окружающей среды как при добыче и эксплуатации месторождений ЖМК, так и при последующей их переработке. При этом очевидно, что добыча ЖМК, особенно конкреций, приведет к усилению

техногенного воздействия на экологическую обстановку Мирового океана. В связи с этим проводятся комплексные исследования по изучению воздействия глубководной добычи на физические, химические и биологические параметры океана [22]. Что же касается экологических последствий от переработки ЖМК, то известно — стоки после взаимодействия с морской водой хвостов переработки конкреций содержат существенно больше ионов марганца, меди, никеля и кобальта, чем обычно в морской воде [7]. Однако нетрудно заметить, что проводимые исследования по экологическому воздействию переработки ЖМК на окружающую среду при освоении ЖМК не учитывают подвижность в них ионов тяжелых металлов.

Источником загрязнения окружающей среды может быть и само минеральное сырье. Это обусловлено содержащимися в нем химическими элементами различной категории опасности. Экологическая опасность сырья будет больше в том случае, когда эти элементы находятся в подвижной форме, т. е. легко переходят в жидкую фазу при воздействии на сырье различных растворов электролитов. Эта особенность токсичных элементов в дальнейшем должна быть учтена при разработке технологии добычи и переработки данного сырья, поскольку несомненно, что для горнодобывающей и перерабатывающей отраслей промышленности будут вводиться все более жесткие требования для обеспечения экологического баланса окружающей среды.

Отмеченное выше в полной мере относится к океаническим конкрециям и коркам, содержащим металлы различных категорий опасности. Кроме того, учитывая такое важное свойство ЖМК, как возможность обмениваться ионами металлов в водных растворах электролитов, стало очевидно, что необходимо провести исследования, связанные с экологической опасностью, которую могут нести конкреции и корки при взаимодействии с окружающей средой. Это тем более актуально, так как на протяжении всего технологического цикла: добыча — транспортировка — хранение — переработка ЖМК постоянно взаимодействуют (или возможен их контакт) с водами различного состава: океанической (морской), дождевой, водопроводной, технологическими растворами.

Изучение подвижности тяжелых металлов (Mn, Cu, Ni, Co, Pb) проводилось при взаимодействии бузеритовых конкреций (обр. 8) и вернадитовых корок (обр. 7) с морской, дождевой, водопроводной, подкисленной до pH ~ 4 водопроводной и для сравнения с дистиллированной водой, т. е. с теми природными и искусственными водами, с которыми ЖМК контактируют до поступления на металлургический передел. Методический подход к данным исследованиям был аналогичен предыдущим экспериментам по установлению сорбционных свойств конкреций и корок.

Таблица 99

Содержание ионов металлов в растворах после взаимодействия ЖМК с различными водами

№ обр.	Вода (раствор)	Время контакта, сут	Ж:Т	Концентрация элементов, мг/л							
				Mn	Co	Cu	Ni	Cd	Pb	Fe	
8	Дистиллированная	1	10	0,10	0,10	Не обн.	0,10	—	—	—	0,10
		100	0,10	0,10	"	0,10	—	—	—	0,10	
	" "	7	10	Не обн.	0,10	"	0,10	—	—	—	0,10
		100	"	0,10	"	0,10	—	—	—	—	0,10
	Водопроводная исх.	1	10	0,10	Не обн.	"	Не обн.	—	—	—	0,10
			100	0,10	0,10	"	0,10	—	—	—	—
	" "	7	10	Не обн.	0,10	"	0,10	—	—	—	0,10
			100	0,10	0,10	"	0,10	—	—	—	—
	Подкисленная водопроводная (pH ~ 4)	1	10	0,10	0,10	"	0,10	—	—	—	0,10
			100	0,10	0,10	"	0,10	—	—	—	—
	" "	7	10	Не обн.	0,10	"	0,10	—	—	—	0,10
			100	0,10	0,10	"	0,10	—	—	—	—
8	Дождевая исх.	1	10	0,10	0,50	"	0,10	0,10	—	—	1,20
			100	0,10	0,50	0,20	0,50	0,10	—	—	0,20
	" "	200	100	0,10	0,50	0,20	0,50	0,10	—	—	0,40
			500	0,20	0,50	0,20	0,50	0,10	—	—	0,50
	" "	500	100	0,20	0,50	0,20	0,50	0,10	—	—	0,50
			500	0,20	0,50	0,20	0,50	0,10	—	—	0,50

№ обр.	Вода (раствор)	Время контак-та, сут	Ж:Т	Концентрации элементов, мг/л									
				Mn	Co	Cu	Ni	Cd	Pb	Fe			
		7	10	0,10	0,50	0,20	0,50	0,10	0,10	0,50	0,20	0,20	
			100	0,30	0,50	0,20	0,50	0,10	0,10	0,50	0,50	1,3	
			200	0,10	0,50	0,20	0,50	0,10	0,10	0,50	0,50	0,25	
			500	0,10	0,50	0,20	0,50	0,10	0,10	0,50	0,50	0,20	
	Исх. раствор морс-кой соли (С _{с.м} = 35 г/л)												
	Морская	1	10	0,40	0,50	0,09	0,50	0,09	0,09	0,40	0,50	0,50	
			100	0,95	0,50	1,30	0,50	0,11	0,11	0,37	0,50	0,50	
			200	0,40	0,50	0,06	0,50	0,09	0,09	0,33	0,50	0,50	
			500	0,40	0,50	0,05	0,50	0,09	0,09	0,25	0,50	0,50	
	"	7	10	0,40	0,50	2,70	0,50	0,09	0,09	0,33	0,50	0,50	
			100	0,40	0,50	0,07	0,50	0,35	0,35	0,37	0,50	0,50	
			200	0,40	0,50	0,07	0,50	0,09	0,09	0,30	0,50	0,50	
			500	0,40	0,50	0,07	0,50	0,16	0,16	0,33	0,50	0,50	
				0,40	0,50	0,07	0,50	0,09	0,09	0,37	0,50	0,50	
7	Дистиллированная	1	10	0,10	0,10	He обн.	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	
			100	0,10	0,10	"	"	"	"	"	"	"	
			10	0,10	0,10	"	"	"	"	"	"	"	
			100	He обн.	0,10	"	"	"	"	"	"	"	
	Водопроводная	1	10	0,10	0,10	"	"	"	"	"	"	"	
			100	0,10	0,10	"	"	"	"	"	"	"	
			10	0,10	0,10	"	"	"	"	"	"	"	
			100	0,10	0,10	"	"	"	"	"	"	"	

1885

	Подкисленная водопроводная (рН ~ 4)	1	10	0,28	0,10	"	"	"	"	"	"	0,10
			100	1,70	0,10	"	"	"	"	"	"	0,10
			10	0,16	0,10	"	"	"	"	"	"	0,10
			100	0,33	0,10	"	"	"	"	"	"	0,10
	Дождевая	1	10	0,30	0,375	0,20	0,50	0,10	0,10	0,50	0,20	0,20
			100	0,30	0,50	0,20	0,50	0,10	0,10	0,50	0,25	0,25
			200	0,20	0,50	0,20	0,50	0,10	0,10	0,50	0,25	0,25
			500	0,20	0,50	0,20	0,50	0,10	0,10	0,50	0,20	0,20
7	Дождевая	7	10	0,10	0,62	0,20	0,50	0,10	0,10	0,50	0,20	0,20
			100	0,15	0,50	0,20	0,50	0,10	0,10	0,50	0,20	0,20
			200	0,25	0,50	0,20	0,50	0,10	0,10	0,50	0,20	0,20
			500	0,10	0,50	0,20	0,50	0,10	0,10	0,50	0,20	0,20
	Морская	1	10	0,54	0,50	0,06	0,50	0,09	0,09	0,54	0,50	0,50
			100	0,40	0,50	0,06	0,50	0,09	0,09	0,33	0,50	0,50
			200	0,40	0,50	0,06	0,50	0,09	0,09	0,33	0,50	0,50
			500	0,40	0,50	0,06	0,50	0,09	0,09	0,27	0,50	0,50
7	Дождевая	7	10	2,98	0,50	0,08	0,50	0,10	0,10	0,62	0,50	0,50
			100	0,40	0,50	0,05	0,50	0,08	0,08	0,23	0,50	0,50
			200	0,40	0,50	0,05	0,50	0,08	0,08	0,33	0,50	0,50
			500	0,40	0,50	0,05	0,50	0,10	0,10	0,33	0,50	0,50

Как видно из табл. 99, миграции тяжелых металлов из ЖМК при взаимодействии последних с дистиллированной, водопроводной и подкисленной водопроводной водой не наблюдается, кроме случая перехода в раствор Mn из корок (обр. 7) при контактировании с подкисленной водой. Дождевая вода также не оказывает влияния на извлечение токсичных металлов, за исключением Mn, содержание которых остается на уровне фона исходного раствора, на протяжении всего времени эксперимента.

В наибольшей степени нас интересовало поведение металлов в растворе, имитирующем привычную среду обитания ЖМК—океаническую воду, который содержал 35 г морской соли на 1 л раствора. При этом особое внимание было уделено отношению $J : T = 10$, поскольку в процессе добычи ожидается, что соотношение в пульпе между ЖМК и океанической водой может колебаться в пределах 5–10. Результаты экспериментов показали, что действительно при данном отношении $J : T$ наблюдается селективное извлечение токсичных металлов из конкреций и корок. Так, значительное извлечение Cu отмечается из конкреций (обр. 8), а Pb из корок (обр. 7), тогда как Mn переходит в раствор из обоих типов ЖМК, причем из корок он извлекается в 3 раза больше, чем из конкреций. При больших отношениях $J : T$ для рассмотренных металлов, а также для Co, Ni и Cd независимо от $J : T$ подобные тенденции отсутствуют при различном времени контакта ЖМК с раствором.

Таким образом, из анализа результатов проведенных исследований вытекает, что рассмотренные токсичные металлы ведут себя достаточно индифферентно при взаимодействии ЖМК с различными типами природных и модельных вод. Поэтому в процессе добычи, а также при транспортировке и хранении ЖМК не следует ожидать ухудшения экологической обстановки водного бассейна. Однако при наличии дополнительных факторов (например, кислых дождей) может наблюдаться значительное вымывание токсичных металлов из ЖМК при транспортировке и хранении. Осталась также неизученной подвижность таких высокотоксичных металлов, как Tl и Be. Поэтому разработка правил экологической безопасности при транспортировке и хранении ЖМК требует дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги многолетнего систематического экспериментального изучения океанических железомарганцевых конкреций и корок, остановимся прежде всего на основных результатах наших исследований. Однако при этом необходимо подчеркнуть, что благодаря применению нетрадиционного подхода к изучению этих образований, в основе которого лежал метод ионообменных реакций, данная работа может рассматриваться как первая монография, посвященная сорбционным свойствам глубоководных океанических конкреций и корок. Возвращаясь к истории этого вопроса (см. раздел 1.2) нетрудно показать, что объем и разработанные оригинальные методики изучения сорбционных свойств конкреций и корок, приводимые в работе, весьма высоки и в значительной степени превосходят объем всех предшествующих исследований других авторов. Кроме того, отличительной особенностью наших исследований является всестороннее изучение сорбционных процессов с привлечением современных физико-химических и физических методов анализа вещества. Большое внимание было уделено не только изучению сорбционных (ионообменных) равновесий, изменению химического состава гетерогенной системы, но и кристаллохимическим особенностям и структурным преобразованиям марганцевых минералов при взаимодействии конкреций и корок с водными растворами электротитов.

В качестве объектов исследования были выбраны наиболее типичные для океанических железомарганцевых образований конкреции и корки, представленные различными морфогенетическими типами, с содержанием главных рудообразующих — Mn и Fe, и соответственно марганцевым модулем — Mn/Fe. Минеральный состав конкреций и корок характеризовался всеми основными марганцевыми минералами: бузеритом-I, асболоном, бернесситом, вернадитом; железистые минералы были представлены гетитом (гидрогетитом), фероксигетитом. Батиметрический уровень, с которого собирались образцы конкреций и корок, колебался в диапазоне от 1650 до 5750 м. Таким образом, приведенные исследования позволили оценить сорбционные свойства конкреций и корок, отличающиеся как своими минералогеохимическими, текстурно-структурными особенностями, так и физико-химическими условиями минералообразования.

Результаты изучения сорбционных свойств дают возможность сделать ряд выводов о зависимости характера ионообменных равновесий от внешних условий (температуры), свойств растворов (катионно-анионного состава, pH, концентрации поглощаемого иона металла),

кристаллохимических особенностей минералов; данные о характере сорбционных равновесий и особенностям кинетики ионообменных реакций позволяют также оценить роль ионного обмена при глубоководном океаническом минералообразовании как одного из важных механизмов установления равновесия и фактора геохимической дифференциации элементов. Кроме того, совокупность полученных данных позволяет судить о перспективах технологического использования сорбционных свойств океанических конкреций и корок.

1. Методом кислотного декатионирования океанических конкреций и корок с использованием растворов минеральных кислот (при оптимальных параметрах проведения процесса) возможно определение форм нахождения микрокомпонентов в марганцевых (железистых) минералах. По результатам экспериментальных исследований установлено, что металлы, занимающие различные структурные позиции в оксигидроксидах марганца (железа) находятся в сорбированном виде. Исключение составляют октаэдрические катионы — Mn^{4+} , Fe^{3+} и Co^{3+} (частично), формирующие рудную составляющую ЖМК и не переходящие в раствор при данных условиях эксперимента. Для трех минералогеохимических типов ЖМК наблюдаются следующие ряды возрастания подвижности металлов:

бузеритовые конкреции:

$Mn, Co < Mg < Cu, Ni, Fe < K, Na, Ca;$

вернадит-бузеритовые конкреции:

$Mn, Co < Fe < Mg < Ni, Cu < K, Na, Ca;$

вернадитовые корки:

$Mn, Co < Fe < Ni < K, Mg, Cu < Na, Ca.$

Для всех металлов установлена общая закономерность: с увеличением параметров процесса декатионирования возрастает степень извлечения каждого металла, при этом для Na, Ca и K и Mn и Co она выражена менее четко.

Существенным различием в этих рядах является положение железа, которое в случае вернадит-бузеритовых конкреций и вернадитовых корок стоит сразу за группой (Mn, Co). По-видимому, в этих двух типах ЖМК железо образует самостоятельную фазу, растворимую в растворах кислот (аналогично бузеритовым конкрециям), тогда как не перешедшее в раствор железо следует считать изоморфно входящим в структуру вернадита.

По величинам извлечения металлов наблюдается следующий ряд возрастания их подвижности относительно минерально-геохимического (морфогенетического) типа ЖМК: бузеритовые (диагенетические) < вернадит-бузеритовые (седиментационно-диагенетические) < вернадитовые (седиментационные). Следовательно, чем более окристаллизован марганцевый минерал, совершеннее его структура, тем прочнее связь микрокомпонентов с октаэдрами $MnO_6(FeO_6)$ и соответственно

более низкую подвижность проявляет металл при кислотном декатионировании конкреций и корок.

2. Реакции ионного обмена между океаническими ЖМК различного минерального состава и водными растворами солей щелочных, щелочноземельных, цветных и редких металлов приводят к интенсивному поглощению указанных элементов, особенно цветных и редких, рудной составляющей этих образований. Одновременно с процессом сорбционного концентрирования металлов наблюдается переход в раствор катионов из железомарганцевой составляющей ЖМК. Таким образом, указанные металлы проявляют дифференциальную подвижность, уменьшающуюся в ряду: $(Na, Ca < K, Sr, Ba, Mg) < (Mn^{2+}, Ni, Zn, Cd, Cu, Co^{2+}, Pb) < Ni^+ < Co^{3+} < Mn^{4+}$, который соответствует ряду возрастающего сродства металлов к марганцевым минералам конкреций и корок. Приведенный выше ряд подвижности металлов при реакции ионного обмена совпадает в целом с результатами кислотного декатионирования как исходных конкреций и корок, так и их катионных форм. Это свидетельствует о протекании сорбционных процессов по единому механизму независимо от минерального состава ЖМК.

3. Установлено, что марганцевые минералы океанических конкреций и корок — бузерит-I, асболан, бернессит, вернадит являются природными ионитами.

По величинам сорбционных емкостей составлены следующие ряды возрастания емкости ЖМК к изученным металлам:

бузеритовые конкреции (0,02–0,53 г-экв $Me/моль MnO_{2+x}$) — $(La^{3+} < Cr^{6+} < W^{6+} < Li) < (Cr^{3+}, Na, K, Cs < Sr, Y^{3+}) <$

$(Mn^{2+}, Ni, Zn, Co, Cu, Cd, Ag, Ba, Pb) < (Mo^{6+}, Bi^{3+});$

бернесситовые конкреции (0,033–0,63 г-экв $Me/моль MnO_{2-x}$) — $(Cr^{6+} < La^{3+} < W^{6+}) < (Li, Cr^{3+} < Na, K, Cs < Sr, Y^{3+}) <$

$(Mn^{2+}, Ni, Zn, Co, Cu, Cd, Ag, Ba, Pb) < (Mo^{6+}, Bi^{3+});$

вернадитовые корки (0,16–0,80 г-экв $Me/моль MnO_{2-x}$) — $(Li, Na, K, Cs) < (Sr, Ni < Zn < Cd, Ag, Co, Cu, Ba < Pb);$

синтетический диоксид марганца ($\delta-MnO_2$; 0,15–0,44 мг-экв $Me/моль MnO_2$) —

$(Li < Na, K, Cs) < (Ni, Zn, Cu, Pb, Co).$

Сравнительный анализ этих рядов показывает, что для ЖМК различного минерального состава наблюдается одинаковая тенденция — возрастание сорбционной емкости от щелочных к цветным и редким металлам. Высокие значения емкости превышают возможные величины поверхностной сорбции и позволяют считать, что концентрирование ионов металлов протекает во всем объеме марганцевых (железистых) минералов конкреций и корок.

Доминирующий вклад в сорбционную емкость минералов ЖМК вносят Na, Ca, K и Mg (в меньшей степени), т.е. являются типично обменными катионами.

4. По результатам ионообменных реакций, кислотного декатионирования, фронтального анализа выделены четыре группы ионов металлов, характеризующиеся различным поведением в этих процессах.

Первую группу образуют La^{3+} , Cr^{6+} , W^{6+} , которые незначительно вытесняют в раствор обменные катионы и характеризуются низкими значениями сорбционной емкости. Для данной группы металлов установлено, что с увеличением содержания железа в образце возрастает поглотительная способность ЖМК, т.е. сорбция указанных ионов металлов осуществляется оксигидроксидами железа, тогда как ионы металлов остальных групп сорбируются марганцевыми минералами.

Вторую группу составляют щелочные, щелочноземельные и некоторые редкие (Sr^{3+} , Y^{3+}) металлы, характеризующиеся низким сродством к марганцевым минералам конкреций. Они легко вытесняются из минералов третьей и четвертой групп, а также наблюдается их взаимное вытеснение.

К третьей и четвертой группам ионов относятся только цветные и редкие металлы, характеризующиеся высоким сродством к марганцевым минералам конкреций. Внутри этих групп наблюдается частичное вытеснение металлов и практически полное замещение ими металлов первых двух групп. Равновесная сорбционная емкость бузериновых и бернесситовых конкреций по молибдену и висмуту значительно превосходит емкость по всем остальным металлам.

5. Сорбционные процессы на конкрециях и корках характеризуются достаточно высокими скоростями обмена, которые для всех обменивающихся пар ионов в гетерогенных системах (щелочной на щелочной или щелочной на цветной металлы) контролируются внутридиффузионным механизмом. При этом сорбция одновалентных катионов протекает значительно быстрее, чем одно- поливалентных катионов, за счет более быстрой диффузии одновалентных катионов внутри зерна марганцевых минералов конкреций и корок. В целом можно констатировать, что для всех рассматриваемых катионов щелочных и цветных металлов отмечается снижение скорости сорбции с увеличением содержания поглощаемого катиона в ЖМК, а также наблюдается уменьшение с увеличением размера сорбируемого (или вытесняемого) катиона металла.

6. Реакции ионного обмена с участием щелочных и цветных металлов на марганцевых минералах конкреций и корок характеризуются различным поведением указанных металлов. При сорбции катионов щелочных металлов наблюдается их полная обратимость и эквивалентность обмена между собой. Поглощение цветных металлов характеризуется отсутствием обратимости обмена, сохранением эквивалентности обмена за определенный промежуток времени, после которого концентрирование сопровождается сверхэквивалентной сорбцией по отношению к щелочным металлам. Отсутствие обратимости у цветных

металлов для рассмотренных гетерогенных систем щелочной – цветной металл и цветной металл₁ – цветной металл₂ свидетельствует о прочной фиксации сорбированных катионов в объеме марганцевых минералов.

Результаты изучения равновесной сорбции ионов металлов на ЖМК методами построения изотерм обмена и фронтального анализа установили, что сорбция щелочных металлов протекает по ионообменному механизму, при этом конкреции не проявляют заметную селективность к крупным катионам щелочных металлов. В то же время марганцевые минералы конкреций и корок характеризуются ярковыраженной избирательностью к катионам цветных металлов. Механизм концентрирования ионов цветных металлов осуществляется в несколько стадий: сорбция ионов металлов по ионообменному механизму с последующим взаимодействием сорбированного иона либо с марганцевой матрицей (Mn^{2+} , Cu , Zn , Ni , Cd , Pb), либо с образованием гидроксильных слоев в межслоевом пространстве минералов (Ni , Co^{2+}) или с вхождением в октаэдрические слои $\text{MnO}_6(\text{Co}^{3+})$.

7. Установлена различная поглотительная способность терригенной и рудной составляющей ЖМК. Алюмосиликатная компонента, представленная глинистыми и полевошпатовыми минералами, цеолитом, селективно поглощает щелочные металлы и практически не концентрирует цветные металлы, что свидетельствует о ведущем вкладе железомарганцевой составляющей в сорбционные свойства ЖМК. В то же время результаты сорбции ионов металлов на исходных конкрециях и корках и продуктах их химического модифицирования (после удаления оксигидроксилов железа) показывают возрастание сорбционной емкости модифицированных ЖМК по всем металлам за исключением La^{3+} , Cr^{6+} , W^{6+} , что свидетельствует о доминирующем вкладе марганцевых минералов в сорбционные свойства конкреций и корок.

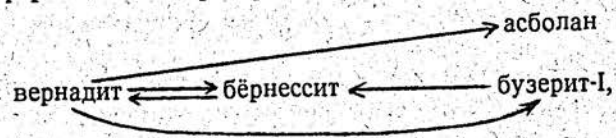
8. Марганцевые минералы океанических ЖМК проявляют различную избирательность по отношению к ионам металлов. Это позволяет рассматривать ионный обмен как важный фактор разделения при геохимической дифференциации элементов. На основе экспериментальных данных по равновесиям и кинетике ионного обмена с участием конкреций и цеолитов проведено количественное описание ионообменных равновесий главных аутигенных минералов глубоководных океанических впадин.

Из полученных данных видно, что океанические конкреции и включенный в них филлипсит находятся в ионообменном равновесии с океанической водой. Составу филлипсита придонных рыхлых осадков соответствует состав иловых вод, несколько обогащенных калием по сравнению с океанической водой. Равновесный раствор, соответствующий составу клиноптилолита, более чем в два раза обогащен калием по сравнению с океанической водой.

Результаты определения состава равновесного раствора по составу конкреций показали, что содержание цветных металлов (Cu + Ni + Zn) в вернадитовых конкрециях несколько ниже, а в бузеритовых – выше равновесного с океанической водой. При этом имеет место постепенный переход от вернадитовых конкреций через слабо окристаллизованные бузеритовые к хорошо окристаллизованным бузеритовым конкрециям. При оценке состава равновесных растворов по составу конкреций для суммарных содержаний цветных металлов более четко обособляются две группы конкреций: вернадитовые – недосыщенные, и бузеритовые – пересыщенные цветными металлами по сравнению с океанической водой. Приведенные данные показывают, что вернадитовые конкреции по суммарному содержанию цветных металлов приближаются к равновесию с океанической водой при учете Co и Pb; в то время как бузеритовые конкреции пересыщены цветными металлами по сравнению с океанической водой даже без учета Co и Pb.

Океанические минералы характеризуются значительным постоянством состава обменных катионов. Это указывает на весьма близкие условия минералообразования на огромных площадях природной зоны океанических впадин.

9. Современными минералогическими методами исследования – рентгеновской дифрактометрии, микродифракции электронов, ИК-спектроскопии установлена значительная структурная устойчивость слоистого мотива марганцевых минералов океанических конкреций в реакциях ионного обмена, кислотного декатионирования, при щелочной обработке. Вместе с тем марганцевые минералы проявляют различную устойчивость в водных растворах электролитов. Установленные в рамках использованных методов экспериментальной минералогии трансформационные преобразования:



с одной стороны, хорошо объясняют повсеместно встречающиеся в ЖМК ассоциации указанных минералов, а с другой, есть прямое доказательство ранее полученных теоретических выводов, основанных на анализе моделей структур марганцевых минералов океанических ЖМК. Близость сорбционных свойств бузерита-I, асболана, бёрнессита, вернадита подтверждает также представление о подобности кристаллических структур этих минералов, отличающихся структурной упорядоченностью как в чередовании слоев, так и в слоях марганца. Кроме того, экспериментальные исследования позволяют считать, что марганцевые минералы ЖМК, образующие между собой микропитаксические сростания индивидуализированных минералов, находятся в мета-

стабильном состоянии. Поэтому рассмотренное в работе последовательное превращение слабоупорядоченных минералов в более упорядоченные вплоть до асболана и тодорокита при обменных реакциях отражает общую тенденцию эволюции слоистых марганцевых минералов в процессе диагенетических и раннеметаморфических преобразований в направлении образования туннельных и координационных структур.

Кроме того, в зависимости от условий обработки ЖМК (типа и концентрации кислоты, температуры раствора, времени "старения" образца) установлены фазовые трансформации одних минералов в другие и показано, что сорбированный ион металла оказывает влияние на устойчивость марганцевых минералов ЖМК.

10. В результате систематических экспериментальных исследований установлено, что океанические конкреции и корки проявляют химическую устойчивость в широком диапазоне значений pH (1,0–14,0). Это позволило создать новое направление исследований ЖМК – получение сорбентов на основе конкреций и корок, характеризующихся индивидуальной или групповой селективностью к катионам цветных и редких металлов при тех же условиях, а также высокой химической и термической устойчивостью. Эти сорбенты получены путем различных методов модифицирования (кислотного, щелочного, кислотно-щелочного, термического и др.) ЖМК и продуктов их переработки, а также за счет эффектов, связанных со структурными особенностями марганцевых минералов конкреций и корок.

11. На основании систематических исследований сорбционных свойств показана возможность одноразового использования конкреций для концентрирования металлов из технологических растворов переработки конкреций и других производств, оборотных и сточных вод предприятий цветной металлургии и металлообработки, природных рассолов, рудничных вод и морской воды с направлением обогащенного продукта на совместную переработку с исходной рудой. На основе всестороннего изучения процессов кислотного декатионирования рассмотрены также возможности многократного использования конкреций и продуктов их модифицирования в качестве сорбента для концентрирования и разделения цветных и редких металлов из технологических растворов, природных и сточных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амфлетт В. Неорганические иониты. — М.: Мир, 1966.
2. Андреев С. И., Сметанникова О. Г., Аникеева Л. И. Марганцевые минералы железомарганцевых конкреций // Геохимия данных образований Мирового океана. — Л., 1984. — С. 14—29.
3. Базилевская Е. С. К вопросу о минеральном составе железомарганцевых конкреций // ДАН СССР. — 1973. — Т. 210, № 2.
4. Базилевская Е. С. Химико-минералогическое исследование марганцевых руд // Тр. ГИН АН СССР. — 1976. — Вып. 287. — С. 71—86.
5. Батурин Г. Н. Геохимия железомарганцевых конкреций океана. — М.: Наука, 1986.
6. Батурин Г. Н., Раковский Э. Е., Кулигин В. М. Редкоземельные элементы в железомарганцевых конкрециях восточной экваториальной зоны Тихого океана // Геохимия. — 1991. — № 2. — С. 227—237.
7. Бачева Е. Д. Переработка марганцевых конкреций за рубежом // Черная металлургия. — 1989. — № 4. — С. 2—18.
8. Бегехтин А. Г. О новых минеральных группах группы гидроокислов марганца // Зап. Вест. Минерал. об-ва. — 1938. — Ч. 66. — № 4. — С. 1—62.
9. Бегехтин А. Г. Курс минералогии. — М.: Госгеолтехиздат, 1956.
10. Беус А. А., Григорян С. В. Геохимические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых. — М.: Недра, 1975.
11. Бойко Т. Ф., Дворецкая О. А., Ляпунов С. М. Редкоземельные элементы в железомарганцевых образованиях северной части Тихого океана // Литол. и полез. ископаемые. — 1988. — № 4. — С. 91—104.
12. Варенцов И. М., Диков Ю. П., Бакова Н. В. К модели формирования Fe—Mn руд в современных бассейнах (эксперименты по синтезу окисных фаз Mn, Fe, Ni, Co на гидроксиде железа) // Геохимия. — 1978. — № 8. — С. 1198—1209.
13. Варенцов И. М., Зайцева Л. В., Путилина В. С. Экспериментальные исследования роли главных ионов морской воды в процессе поглощения $\text{Cu}^{(2)}$ гидроксидами марганца — к геохимии формирования полиметаллических конкреционных руд в современных бассейнах // Геохимия. — 1985. — № 5. — С. 710—722.
14. Варенцов И. М., Путилина В. С., Зайцева Л. В. Изучение механизма формирования железомарганцевых конкреций и корок в современных бассейнах. Сообщение 1. Эксперименты по синтезу гидроксидных соединений Fe, Ni, Cu, Co на гидроксидах марганца // Литол. и полез. ископаемые. — 1988. — № 4. — С. 14—20.
15. Варенцов И. М., Путилина В. С., Зайцева Л. В. Изучение механизма формирования железомарганцевых конкреций и корок в современных бассейнах. Сообщение 2. Эксперименты по оценке роли главных ионов морской воды и растворенного органического вещества в процессе сорбции $\text{Cu}^{(2)}$ на 7A-MnO_2 (бёрнессите) // Литол. и полез. ископаемые. — 1988. — № 5. — С. 88—100.
16. Васильева А. И., Григорьева Т. М. Минерально-структурные особенности железомарганцевых образований гидротермальной природы одного из вулканов дуги Тонга // Геология морей и океанов. — М., 1984. — Т. 3. — С. 167—169.
17. Взаимосвязь структуры линий внутренних электронов в спектрах Р.Э.С. иона Mn^{2+} с его спиновым состоянием в природных окислах марганца / Ю. А. Тетерин, А. С. Бавев, Ю. П. Диков, А. И. Горшков // ДАН СССР. — 1982. — Т. 263, № 3. — С. 610—615.
18. Волков И. И. Химия океана // Геохимия донных осадков. — 1979. — Т. 2. — С. 414—467.
19. Вольхин В. В. Обзор неорганических сорбентов, предназначенных для избирательного извлечения ионов металлов и неметаллов из растворов // Неорганические ионообменные материалы: Тезисы докл. Второй Всесоюзной конф. — Л., 1980. — С. 3—7.
20. Гельферих Ф. Иониты. — М.: Иностран. лит., 1962.
21. Геология рифта Таджур: наблюдения из подводных аппаратов / Под ред. А. П. Лисицына и др. — М.: Наука, 1987. — С. 194—209.
22. Геология и минеральные ресурсы Мирового океана. — Варшава: Интерморгео, 1990. — С. 477—533.
23. Гольдшмидт В. М. Кристаллохимия. — М. — Л.: ОНТИ, 1937.
24. Горшков А. И., Дриц В. А. Микрофракционный анализ дефектных смешанослойных структур // Изв. АН СССР. Сер. физ. — 1984. — Т. 48. — № 9. — С. 1678—1682.
25. Грибанова Н. К., Шацкая Н. С. О поведении вернадита в растворах электролитов // Методы получения и использования модифицированных природных сорбентов. — М., — 1988. — С. 86—97.
26. Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. — Львов: Изд-во ЛГУ, 1961.
27. Григорьева Т. Н., Васильева А. И. Характеристика вернадита из Fe—Mn конкреций поднятия Маркус // Рентгенография и молекулярная спектроскопия минералов. — Новосибирск, 1985. — С. 63—68.
28. Гурвич Е. Г., Шурыгина Е. В. Методика селективного растворения оксидных минералов четырехвалентного марганца океанских конкреций // Геология морей и океанов: Тез. докл. 5-ой Всесоюзной школы мор. геологии. — М., 1982. — Т. 1. — С. 130.
29. Дриц В. А., Сахаров Б. А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. — М.: Наука, 1976.
30. Железомарганцевые конкреции Тихого океана / Под ред. П. Л. Безрукова. — М.: Наука, 1976.
31. Железомарганцевые конкреции Мирового океана / Под ред. Ю. Б. Казмина. — М.: Недра, 1984.
32. Железомарганцевые конкреции Центральной части Тихого океана / Под ред. И. О. Мурдмаа, Н. С. Скорняковой. — М.: Наука, 1986.
33. Железомарганцевые конкреции Центральной котловины Индийского океана / Под ред. Н. С. Скорняковой, В. Н. Свальнова и др. — М.: Наука, 1989.
34. Железомарганцевые корки и конкреции подводных гор Тихого океана / Под ред. Ю. А. Богданова, О. Г. Сорохтина и др. — М.: Наука, 1990.
35. Изменение степени окисления марганцевых микроконкреций в осадках Центральной части Тихого океана / Л. М. Грамм-Осипов, В. В. Петрова, Т. И. Волкова и др. // Геохимия. — 1987. — № 6. — С. 862—868.
36. Иониты в химической технологии / Под ред. Б. П. Никольского, П. Г. Романова. — Л.: Химия, 1982.
37. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. — Л.: Химия, 1970.

38. Конкреции и конкреционный анализ: Сб. статей / Под ред. П. В. Зарицкого. — М.: Наука, 1977.
39. Кронен Д. Подводные минеральные месторождения. — М.: Мир, 1982.
40. К характеристике бернессита / Ф. В. Чухров, А. И. Горшков, Е. С. Рудницкая и др. // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1978. — № 9. — С. 67—79.
41. Лукашин В. Н. Формы элементов в осадках // Биогеохимия океана. — М., 1983. — С. 312—344.
42. Маликов А. В. О моделировании закономерностей сопроскопления зерен в минеральных сростаниях // ДАН СССР. — 1985. — Т. 280, № 4. — С. 878—880.
43. Марганцевые минералы Fe—Mn микроконкреций в осадках Центральной части Тихого океана / В. А. Дриц, В. В. Петрова, А. И. Горшков и др. // Литол. и полез. ископаемые. — 1985. — № 5. — С. 17—39.
44. Мерио Дж. Минеральные богатства океанов. — М.: Прогресс. — 1969.
45. Новиков Г. В. Сорбция микроколичеств цветных металлов на железомарганцевых конкрециях Индийского океана // Методы исследования технологических свойств редкометаллических минералов. — М., 1985. — С. 39—44.
46. Новиков Г. В. Модифицированные океанические железомарганцевые конкреции — высокоселективный сорбент металлов // Методы получения и использования модифицированных природных сорбентов. — М., 1988. — С. 61—80.
47. Новиков Г. В., Шацкая Н. С. Устойчивость слоистых марганцевых минералов океанических конкреций в водных растворах электролитов // Методы получения новых материалов из минерального сырья. — М., 1990. — С. 70—80.
48. О вернадите / Ф. В. Чухров, А. И. Горшков, Е. С. Рудницкая и др. // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1978. — № 6. — С. 15—19.
49. Попов Н. И., Федоров К. Н., Орлов В. Н. Морская вода. — М.: Наука, 1979. — С. 27—30.
50. Пронина Н. В., Варенцов И. М. О специфике поглощения Ni и Co из морской воды природными гидроокислами железа и марганца // ДАН СССР. — 1973. — Т. 210. — № 4. — С. 944—947.
51. Пронина Н. В., Варенцов И. М., Спекторова Л. В. Изучение поглощения Ni и Co (биогенные формы) из морской воды природными гидроокислами железа и марганца // Геохимия. — 1973. — № 6. — С. 876—887.
52. Путилина В. С., Варенцов И. М. О роли органического компонента в процессе поглощения железа (II) двуокисью марганца из морской воды (экспериментальные данные к модели формирования железомарганцевых руд в современных бассейнах) // Геохимия. — 1984. — № 9. — С. 1352—1363.
53. Путилина В. С., Варенцов И. М. К изучению роли органического вещества в процессе сорбции Cu (II) на 7A-MnO_2 из морской воды // Геохимия. — 1986. — № 4. — С. 540—548.
54. Путилина В. С., Варенцов И. М. Эксперимент по сорбции Cu^{2+} двуокисью марганца (7A-MnO_2) из морской воды с этилендиаминтетраацетатом // Геохимия. — 1987. — № 8. — С. 1191—1197.
55. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Г. Брауна. — М.: Мир. — 1965.

56. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. — М.: Мир. 1972.
57. Роде Е. Я., Роде Т. В. Физико-химическое изучение марганцевых минералов и руд. — М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1937.
58. Рой С. Месторождения марганца. — М.: Мир, 1986.
59. Рыжкова Н. И. Состояние и основные направления технологии переработки железомарганцевых конкреций за рубежом. — М.: ВИЭМС, 1982.
60. Скорнякова Н. С. Региональные вариации состава железомарганцевых конкреций Индийского океана // Литол. и полез. ископаемые. — 1984. — № 4. — С. 117—128.
61. Скорнякова Н. С. Морфогенетические типы Fe—Mn конкреций радиоляриевого пояса Тихого океана // Литол. и полез. ископаемые. — 1984. — № 5. — С. 67—83.
62. Скорнякова Н. С., Андрущенко П. Ф. Железомарганцевые конкреции в Тихом океане // Тихий океан. — М., 1970. — Т. 6, кн. 2. — С. 202—268.
63. Скорнякова Н. С., Базилевская Е. С., Гордеев В. В. Некоторые вопросы минералогии и геохимии железомарганцевых конкреций Тихого океана // Геохимия. — 1975. — № 7. — С. 1064—1076.
64. Скорнякова Н. С., Безруков П. Л., Мурдмаа И. О. Основные закономерности распределения и составов полей океанических железомарганцевых конкреций // Литол. и полез. ископаемые. — 1981. — № 5. — С. 51—63.
65. Сметанникова О. Г., Франк-Каменецкий В. А., Анисеева Л. И. Гидроксиды марганца железомарганцевых конкреций Тихого океана // ЗВМО. — 1988. — № 4. — С. 117—128.
66. Современная кристаллография / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов и др. — М.: Наука, 1980. — Т. 3.
67. Состав и строение марганцевых корок Японского моря / Л. Е. Штеренберг, В. А. Александрова, И. Ф. Габлина и др. // Тихоокеан. геология. — 1986. — № 1. — С. 125—128.
68. Текстуры и структура стратиморфных тодорокитовых марганцевых руд формации Эль Кобре (Куба) / Е. А. Соколова, В. И. Степанов, А. Брито и др. // Геол. рудных месторождений. — 1971. — Т. 13, № 1. — С. 76—87.
69. Тихомиров В. Н. Изучение сорбционного поглощения марганца океаническими донными осадками и расчет скорости роста железомарганцевых конкреций по скорости сорбции марганца // Геол. журнал. — 1982. — № 2. — С. 56—62.
70. Тихомиров В. Н., Громов В. В., Крымов О. Т. Изучение закономерностей сорбции марганца из океанской воды донными осадками // ДАН СССР. — 1978. — Т. 241, № 5. — С. 1193—1196.
71. Условия образования и закономерности размещения железомарганцевых конкреций Мирового океана / Под ред. О. Д. Корсакова. — Л.: Недра, 1987.
72. Ферсман А. Е. Геохимия. — Л.: Геохимтехиздат, 1957. — Т. 3.
73. Хендерсон П. Неорганическая геохимия. — М.: Мир, 1985.
74. Челищев Н. Ф. Ионообменные свойства минералов. — М.: Наука, 1973.
75. Челищев Н. Ф. Продукты кислотного декаатионирования силикатных минералов // Неорганические материалы. — 1980. — № 7. — С. 1251—1254.
76. Челищев Н. Ф. Роль ионного обмена при глубоководном океаническом минералообразовании // Геохимия. — 1985. — № 4. — С. 540—547.

77. Челищев Н. Ф. О различной подвижности атомов в минералах при ионном обмене // Геохимия. — 1986. — № 3. — С. 398—402.
78. Челищев Н. Ф. Обменные реакции марганцевых минералов океанических конкреций // Минерал. Докл. сов. геол. на 28 сес. Междунар. геол. конгр. Вашингтон, июль, 1989. — М., 1989 — С. 218—233.
79. Челищев Н. Ф., Грибанова Н. К. Сорбционные свойства железомарганцевых океанических конкреций // Геохимия. — 1983. — № 5. — С. 770—777.
80. Челищев Н. Ф., Грибанова Н. К. О ионообменном равновесии глубоководных океанических конкреций с морской водой // Геология рудных месторождений. — 1983. — Т. 25. — № 3. — С. 100—102.
81. Челищев Н. Ф., Грибанова Н. К. Обменные реакции и формы нахождения металлов в океанических железомарганцевых конкрециях // Минералогический журнал. — 1985. — Т. 7, № 4. — С. 3—10.
82. Челищев Н. Ф., Грибанова Н. К., Володин В. Ф. О сорбции кобальта железомарганцевыми конкрециями // Геология рудных месторождений. — 1985. — Т. 27, № 3. — С. 93—98.
83. Челищев Н. Ф., Грибанова Н. К., Новиков Г. В. Технологические свойства железомарганцевых конкреций // Обогащение руд. — 1988. — № 3. — С. 32—34.
84. Челищев Н. Ф., Маликов А. В. О псевдоморфной природе подводных железомарганцевых конкреций и корок // ДАН СССР. — 1988. — Т. 298, № 3. — С. 698—701.
85. Челищев Н. Ф., Маликов А. В., Новиков Г. В. Онтогенез и технологические свойства океанических железомарганцевых конкреций // Онтогенез минералов и технологическая минералогия. — Киев, 1988. — С. 30—39.
86. Челищев Н. Ф., Новиков Г. В., Горшков А. И. Преобразования Mn-минералов океанических железомарганцевых конкреций при реакциях ионного обмена // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1991. — № 6. — С. 87—101.
87. Челищев Н. Ф., Новиков Г. В., Иванов В. В. Концентрирование цветных и редких металлов в океанических железомарганцевых конкрециях / Методы получения и использования модифицированных природных сорбентов. — М., 1988. — С. 49—60.
88. Чудаев О. В., Скорнякова Н. С., Пуцаровский Ю. Д. Минеральный состав железомарганцевых конкреций центральной части Тихого океана // ДАН СССР. — 1983. — Т. 296, № 6. — С. 1444—1448.
89. Чухров Ф. В., Горшков А. И., Дриц В. А. Гипергенные окислы марганца. — М.: Наука, 1989.
90. Шнюков Е. Ф., Янчук Э. А., Орловский Г. Н. Минералогическо-геохимические особенности железомарганцевых образований Аравийско-Индийского хребта // Докл. АН УССР. — 1985. — № 3. — С. 28—32.
91. Штеренберг Л. Е. Главные марганцевые минералы океанических железомарганцевых конкреций // Литол. и полезн. ископаемые. — 1978. — № 1. — С. 32—101.
92. Штеренберг Л. Е., Антипов М. П., Ильев А. Я. Железомарганцевые образования Охотского моря // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1987. — № 12. — С. 106—115.
93. Штеренберг Л. Е., Дриц В. А., Салынь А. Л. Некоторые различия между бернесситами осадочного и гидротермального генезиса // Литол. и полезн. ископаемые. — 1989. — № 4. — С. 17—29.

94. Addy S. K. Rare earth element patterns in manganese nodules and micronodules from northwest Atlantic // Geochim. et Cosmochim. Acta. — 1979. — 43. — P. 1105—1115.
95. Ahrens L. H., Willis J. P., Oosthuizen C. O. Further observations on the composition of manganese nodules with particular reference to some of the rare elements // Geochim. et cosmochim. Acta. — 1967. — V. 31, N 11. — P. 2169—2180.
96. Anderson B. J., Jenne E. A., Chao T. T. The sorption of silver by poorly crystallized manganese oxides // Geochim. et cosmochim. Acta. — 1973. — V. 37, N 3. — P. 611—622.
97. Aplin A. C. Rare earth elements geochemistry of Central Pacific ferromanganese encrustations // Earth and Planet. Sci. Lett. 1984. — V. 71, N 1. — P. 13—22.
98. Arrhenius G. Pelagic sediments // The Sea, Ideas and Observation on the Progress in study of Sea. — 1963. — V. 3, N 4. — P.
99. Balistrieri L. S., Murray J. W. The surface chemistry of δ -MnO₂ in major ion seawater // Geochem. et cosmochim. Acta. — 1982. — 46. — P. 1040—1052.
100. Brewer P. G. Minor elements in sea water // In Chemical Oceanography / Ed. J. P. Riley, G. Skirrow. 1975. — V. 1. — P. 415—496.
101. Burns R. G. The uptake of Co into ferromanganese nodules, soil and synthetic manganese (IV) oxides // Geochim. et cosmochim. Acta. — 1976. — V. 40. — P. 95—102.
102. Burns R. G., Burns V. M. Manganese nodule authigenesis: mechanism for nucleation and growth // Nature, London. — 1975. — 255. — P. 130—131.
103. Burns R. G., Burns V. M. Mineralogy. In "Marine Manganese Deposits" (G. P. Glasby, ed) // Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam. Oxford — New York. — 1977. — P. 185—248.
104. Burns V. M., Burns R. G. The mineralogy and crystal chemistry of deep-sea manganese nodules, a polymetallic resource of the twenty-first century. — Phil. Trans. Roy Soc. London. A. 1977. — V. 286. — P. 283—301.
105. Burns R. G., Burns V. M. Manganese oxides. In Marine Minerals. Reviews of Mineralogy / Ed. Burns R. G. — Washington D. C. — 1979. — 6. — P. 1—46.
106. Burns R. G., Burns V. M., Stockman H. W. A review of the todorokite-buserite problem: implications to the mineralogy of marine manganese nodules // Amer. Mineral. — 1983. — V. 68, N 9—10. — P. 972—980.
107. Burns R. G., Burns V. M., Stockman H. W. The todorokite-buserite problem: further consideration // Amer. Mineral. — 1985. — V. 70, N 1—2. P. 205—208.
108. Buser W., Graf P., Feitknecht W. Beitrag zur Kenntnis des Mangan (II) — Manganite und des δ — MnO₂ // Helv. Chem. Acta. — 1954. — 37. — P. 2322—2333.
109. Buser W., Grutter A. Über die Nature der Manganknollen // Schweiz mineral und petrogr. Mitt. — 1956. — Bd. 36, N 1. — P. 49—62.
110. Calvert S. E. Ferromanganese nodules on the Deep-Sea Floor // Met. and Mater. Technol. — 1978. — 10. — P. 75—79.
111. Calvert S. E., Piper D. Z. Geochemistry of ferromanganese nodules from DOMES Site A, Northern Equatorial Pacific: multiple diagenetic metal resources in the deep sea // Geochim. et cosmochim. Acta. — 1984. V. 48, N 10. — P. 1913—1928.
112. Carpenter R. and Wakeham S. Mössbauer studies of marine and fresh-water manganese nodules // Chem. Geol. — 1973. — 11. — P. 109—116.
113. Chester R., Hughes M. A chemical technique for separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments // Chem. Geol. — 1967. — V. 2, N 3 — P. 249—262.

114. *Corliss T., Lyle M., Dymond F.* The chemistry of hydrothermal mounds near the Galapagos Rift // *Earth and Planet. Sci. Lett.* — 1978. — 40, N 1. — P. 12–24.
115. *Cronan D. S.* Regional geochemistry of ferromanganese nodules in the world ocean. In "Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor" (D. R. Horn, ed) // *Nat. Sci. Found., Washington, D. C.* — 1972. — P. 19–30.
116. *Cronan D. S.* Manganese nodules and other Ferromanganese oxide deposits. *Chemical oceanography* / Ed. J. P. Riley, R.L. Chester. L. // N.Y.: Acad. press. — 1976. — 5. — P. 217–260.
117. *Cronan D. S., Moorby S. A.* Manganese nodules and other ferromanganese oxide deposits from the Indian Ocean // *J. Geol. Soc.* — 1981. — 38. — P. 527–529.
118. *Cronan D. S., Tooms J. S.* The geochemistry of manganese nodules and associated pelagic deposits from the Pacific and Indian Ocean // *Deep-Sea. Reg.* — 1969. — 16, N 4. — P. 335–359.
119. *Crowther D. L., Dillard J. G., Murray J. W.* The mechanism of Co (II) oxidation on synthetic birnessite // *Geochim. et cosmochim. Acta.* — 1983. — V. 47, N 8. — P. 1399–1403.
120. *Dillard J. G., Crowther D. L., Murray J. W.* The oxidation state of cobalt and selected metals in Pacific ferromanganese nodules // *Geochim. et cosmochim. Acta.* — 1982. — V. 46, N 5. — P. 755–759.
121. *Dubrawski J. V., Ostvald J.* Thermal transformations in marine manganates // *Neues Jahrh. Miner. Monatsh.* — 1987. — N 9. — P. 406–418.
122. *Ehrlich H. L.* // *Appl. Microbiol.* — 1968. — 16 — P. 197–202.
123. *Elderfield H., Hawkesworth C. J.* Rare earth elements geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments // *Geochim. et cosmochim. Acta.* — 1981. — 45, N 4. — P. 513–528.
124. *Ferguson J., Lambert I. B.* // *Econ. Geol.* — 1972. — 67. — P. 25–37.
125. *Forsther U., Stoffers P.* Chemical fractionation on transition elements in Pacific pelagic sediments // *Geochim. et cosmochim. Acta.* — 1981. — 45. — N 7. — P. 1141–1146.
126. *Fuerstenau D. W., Han K. N.* In *Marine Manganese Deposits* (Ed. G. P. Glasby): — Elsevier, Amsterdam, 1977. — P. 357–390.
127. *Fuerstenau D. W., Han K. N.* Metallurgy and processing of marine manganese nodules // *Miner. Process. and Technol. Rev.* — 1983. — 1, N 1–2. — P. 1–83.
128. *Fuerstenau D. W., Herring A. P., Hoover M.* // *Trans. Spc. Mini. Eng. A.I.M.E.* — 1973. — 254. — P. 205–211.
129. *Gager H. M.* Mösbauer spectra of deep-sea iron-manganese nodules // *Nature.* — 1968. 220. — P. 1021–1023.
130. *Giovanoli R.* On natural and synthetic manganese nodules // *Geology and Geochemistry of manganese* (Ed. I. M. Varentsov). — Hungarian Acad. Sci. Publ. 1980 — V. 1. — P. 159–202.
131. *Giovanoli R.* A review of the todorokite-buserite problem: implications to the mineralogy of marine manganese nodules: discussion // *Amer. Mineral.* — 1985. — 70, N 1–2. — P. 202–204.
132. *Giovanoli R.* Layer structures and tunnel structures in manganates // *Chimia der Erde.* — 1985. — 44, N 3. — P. 227–244.
133. *Giovanoli R., Burki P.* Comparison of X-ray evidence of marine manganese ore deposits // *Chimia.* — 1975. — 29. — P. 266–269.
134. *Giovanoli R., Stähl E.* Oxide und Oxyhydroxide des drei- und vierwertigen Mangans // *Chimia.* — 1970. — 24, N 2. — P. 49–61.
135. *Giovanoli R., Bürki P., Giuffredi M., Stum W.* Layer Structured manganese oxide hydroxides. In: The buserite group: structure Stabilized by transition elements // *Chimia.* — 1975. — 29. — P. 517–520.
136. *Glasby G.P.* In *Annual Reviews in Oceanography and Marine Biology* (Ed. H. Barnes): — Allen and Unwin, London. — 1974. — V. 12 — P. 11–40.
137. *Glasby G. P.* Manganese nodule research in Federal Republic of Germany: a review // *Marine Mining.* — 1984. — 4, N 4. — P. 355–402.
138. *Glasby G. P., Gwozdz R. e. a.* The distribution of rare earth and minor elements in manganese nodules and sediments from the equatorial and S.-W. Pacific // *Lithos.* — 1987. — 20, N 2. — P. 97–113.
139. *Goldberg E. D.* Chemistry in the oceans // *Oceanography* (Ed. M. Sears): — AAAS Publ. — 1961. — 67. — P. 358–367.
140. *Goldberg E. D.* In *Chemical Oceanography* / Ed. J. P. Riley and G. Skirrow Academic Press. L. and N. Y. — 1965. — P. 163–196.
141. *Goldberg E. D., Koide M., Schmit R. A.* Rare earth distributions in marine environment // *J. Geophys. Res.* — 1963. — 68. — P. 4209–4217.
142. *Golden D. C., Dixon J. B., Chen C. C.* Ion exchange, thermal transformations and oxidizing properties of birnessite // *Clays and clay Miner.* — 1986. — 34, N 5. — P. 511–520.
143. *Halbach P., Scherhag C., Hebisch V., Marching V.* Geochemical and mineralogical control of different genetic type of deep-sea nodules from the Pacific ocean // *Miner. de posita.* — 1981. — 16. P. 59–84.
144. *Haynes B. W., Law S. L., Barton D. C.* An elemental description of Pacific manganese nodules // *Marine Mining.* — 1986. — V. 5, N 3. — P. 239–277.
145. *Hem J. G.* Redox processes at surface of manganese oxide and their effects on aqueous metal ions // *Chem. Geol.* — 1978. — V. 21. — P. 199–218.
146. *Herzenberg C. L.* Mösbauer spectrometry as an instrumental technique for determinative mineralogy // *Mösbauer Effect Methodology* (Ed. J. Gruverman). — 1969. — V. 5. — P. 209–230.
147. *Hoffert M., Person A., Courtous c. a.* Sedimentology, mineralogy and geochemistry of hydrothermal deposits from holes 424, 424 A, 424 B and 424 C (Galapagos Spreading Centre) // *Rep. DSDP.* — 1980. — 54. — P. 339–376.
148. *Huebner I. S.* The manganese oxides. — A bibliographic commentary: reviews in mineralogy. — 1981. — 3. — P. sh1–sh17.
149. *Johnson C. E., Glasby G. P.* Mösbauer effect determination of particle size in microcrystalline iron-manganese nodules // *Nature.* — 1969. — 222. — P. 376–377.
150. *Lauf R. J., Moyers J. C.* Open-gradient separation of manganese nodules // *Mar. Mining.* — 1986. — 5, N 4. — P. 393–404.
151. *Loganathan P., Burau P. L.* Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide // *Geochim. et cosmochim. Acta.* — 1973. — 37. — P. 1277.
152. *Lonsdale P., Burns V. M., Fisk M.* Nodules of hydrothermal birnessite in Caldera of a young seamount // *J. Geol.* — 1980. — 88, N 5. — P. 611–618.
153. *Manceau A., Calas G.* Nickel-bearing day minerals. In *tercrystalling distribution of nickel: a X-ray absorption study* // *Clay Miner.* — 1986. — 21. — P. 341–360.
154. *Manceau A., Llorca S., Calas G.* Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbolane from New Caledonia // *Geochim. et cosmochim. Acta.* — 1987. — V. 51, N 1. — P. 105–113.
155. *Manceau A., Combes J. M.* Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides: a topological approach by EXAFS // *Phys. Chem. Miner.* — 1988. — 15, N 13 — P. 283–295.
156. *Mason B.* Mineralogical aspects of the system FeO-Fe₂O₃-MnO-Mn₂O₃ // *Geol. Fören. Förhandl.* — 1943. — 65. — P. 97–180.
157. *Mason B.* Mineralogical aspects of the system Fe₃O₄-Mn₃O₄-ZnMn₂O₄-ZnFe₂O₄ // *Amer. Mineral.* — 1947. — 32. — P. 426.
158. *McKelvey V. E., Wright N. A., Bowen R. W.* Analysis of the world distribution of metal-rich subsea manganese nodules // *Geol. Surv. Circ.* — 1983. — N 886. — P. 1–53.
159. *McKenzie R. M.* Reaction of cobalt with manganese dioxide minerals // *Anst. J. Soil. Ras.* — 1970. — N 8. — P. 97–106.
160. *Middelburg J. J., Lange G. J. de, Weijden C. H. van der.* Manganese solubility control in marine pore waters // *Geochim. et cosmochim. Acta.* — 1987. — 51, N 3 — P. 759–763.

161. Miyai Y., Ooi K., Katon Sh. Huxoh kaucyu rakkauu // Bull. soc. sea water sci. Jap. — 1985. — 38, N 5. — P. 300—305.
162. Morgan J. J., Stumm W. Colloid chemical properties of manganese dioxide // J. Colloid. Sci. — 1964. — V. 19. — P. 347—359.
163. Morgan J. J., Stumm W. Analytical chemistry of aqueous manganese // J. Amer. Water works assoc. — 1965. — V. 57. — P. 107—119.
164. Moorby S. A. The geochemistry and mineralogy of some ferromanganese oxides and associated deposits from the Indian and Atlantic Oceans // Unpublished Ph.D. thesis, University of London. — 1978. — P. 309—311.
165. Moorby S. A., Cronan D. S. The distribution of elements between Co-existing phases in some marine ferromanganese oxide deposits // Geochim. et cosmochim. Acta. — 1981. — V. 45, N 10. — P. 1855—1877.
166. Moorby S. A., Cronan D. S., Glasby G. P. Geochemistry of hydrothermal Mn-oxide deposits from the S. W. Pacific. Is land arc // Geochim. et cosmochim. Acta. — 1984. — 48, N 3. — P. 433—441.
167. Muan A., Somiya S. The system iron oxide-manganese oxide in air // Amer. J. Sci. — 1962. — 260. — P. 230—240.
168. Murphy K., Dyman J. // Nature. — 1984. — V. 307, N 5950. — P. 444.
169. Murray J. W. The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface // Geochim. et cosmochim. Acta. — 1975. — V. 39. — P. 505—519.
170. Murray J. W. Iron oxides // Miner. Soc. of Amer. Short course Notes. Marine Minerals. — 1979. — V. 6. — P. 47—100.
171. Murray J. W., Dillord J. G. The oxidation of Co (II) absorbed on manganese dioxide // Geochim. et cosmochim. Acta. — 1979. — V. 43. — P. 781—787.
172. Murray J. W., Brewer P. G. Mechanisms of removal of manganese iron and other trace metals from sea water // In Marine manganese deposits, Amsterdam, Elsevier. — 1977. — P. 291—326.
173. Murray J. W., Balistrieri L. S., Paul B. The oxidation state of manganese in marine sediments and ferromanganese nodules // Geochim. et cosmochim. Acta. — 1984. — V. 48, N 6. — P. 1237—1247.
174. Murray D. J., Healy T. W., Fuerstenau D. W. Adsorption of aqueous metal on colloidal hydrous manganese oxide // Adv. Chem. — 1968. — V. 79. — P. 74—81.
175. Nedjatpoor M., Stiffers P., Glasby G. P. Influence of ageing on manganese nodule mineralogy // Neues. Jahrb. Miner. Monatsh. — 1985. — N 5. — P. 204—208.
176. Nishoyama T., Kita H. c. a. The absorption behavior of metal ions on manganese nodules // Hukoh kore kaysi-J. Min. and Met. Init. Jap. — 1984. — 100. — N 1157. — P. 587—591.
177. Ono K., Ueda T., e. a. Thermodynamic study of the iron - manganese oxiden system // Nippon Kinzoku Gakkaishi. — 1971. — 36. — P. 757—763.
178. Ostwald J., Dubrawski J. V. Buserite in a ferromanganese crust from the south-west Pacific ocean // Neues. Jahrbuch Miner. Abh. — 1987. — 157. — P. 15—34.
179. Piper D. Z. In Ferromanganese deposits on the ocean floor / d D. R. Horn // National Science Foundation, Washington, D. C. — 1972. — P. 123—130.
180. Piper D. Z. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases // Geochim. et cosmochim. Acta. — 1974. — 38. — P. 1007—1022.
181. Piper D. Z., Williamson M. E. // Mar. Geol. — 1981. — V. 40, N 3/4. — P. 255.
182. Potter R. M., Rosman G. R. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration and structural relationships by infrared spectroscopy // Amer. Mineral. — 1979. — V. 64. — P. 1199.
183. Riley Y. P., Sinhaseni P. Chemical composition of three manganese nodules from the Pacific Ocean // J. Marine R. — 1958. — V. 17. — P. 466—482.
184. Shith R. E., Gassaway J. D., Giles N. M. Iron-manganese nodules from Nares Abyssal Plain // Geochem. Miner. — 1968. — 61, N 3843. — P. 37.
185. Siddiquie H. N., Gujar A. R., Hashimi N. H. Superficial mineral resources of the Indian Ocean Deep-Sea Res. A. — 1984. — 31. — P. 763—812.
186. Stumm W., Morgan J. J. Aquatic Chemistry. — New York, Wiley-Intersciences, 1970.
187. Stumm W., Brauner P. A. Chemical speciation // Chemical Oceanography (Eds. J. P. Riley, G. Skirrow), 2nd ed. — 1975. — V. 1 — P. 173—239.
188. Stumm W., Hohl H., Dalang F. Interaction of metal ions with hydrous oxide surface // Croatica chem. Acta. — 1976. — V. 48, N 4. — P. 491—504.
189. Subramaniam V. Mössbauer effects in Fe-Mn precipitates // Phys. Stat. Sol. (a). — 1975. — 27. — P. 303—308.
190. Takematsu N. J. The incorporation of minor transition metals into marine manganese nodules // J. Oceanogr. Soc. Jap. — 1979. — V. 35, N 2. — P. 191—198.
191. Takematsu N. J. Sorption of transition metals on manganese and iron oxides and silicate minerals // J. Oceanogr. Soc. Jap. — 1979. — 35. — P. 36.
192. Turner S., Busech P. Todorokity: a new family of naturally occurring manganese oxides // Science. — 1981. — V. 212, N 29. — P. 1024—1027.
193. Usui A., Yuaso M., Yokota S. Submarine hydrothermal manganese deposits from the Agasawara (Bonin) Arc. of the Japan Islands // Mar. Geol. — 1986. — 73, N 3—4. — P. 311—322.
194. Van der Weijden C. H., Kruissink E. C. // Mar. Chem. — 1977. — N 5. — P. 93—112.
195. Van Hook H. I., Keith M. Z. The system Fe₃O₄ - Mn₃O₄ // Amer. Mineral. — 1958. — 43, N 1. — P. 69—83.
196. Yuan-Hui Zi. Ultimate removal mechanisms of elements from the ocean // Geochim. et cosmochim. Acta. — 1981. — 45, N 10. — P. 1659—1664.
197. Yun L. Experimental studies on magnetic and crystallographic characters of Fe-bearing manganese oxides // Met. Coll. Sci., Univ. Jyoto, Ser. B. — 1958. — 25. — P. 125—137.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Минералого-геохимическая типизация океанических железомарганцевых конкреций и корок	7
1.1. Вещественный состав	7
1.2. Современные модели концентрирования металлов в океанических конкрециях и корках	23
1.3. Материал и методы исследования	28
Глава 2. Взаимодействие конкреций и корок с водными растворами электролитов	39
2.1. Подвижность металлов при кислотном декатионировании океанических конкреций и корок	40
2.2. Реакции ионного обмена	62
2.2.1. Подвижность металлов	64
2.2.2. Сорбционная емкость	72
2.2.3. Кинетика ионообменных реакций	92
2.3. Сорбция металлов из растворов сложного состава	105
2.4. Структурные преобразования марганцевых минералов в ЖМК	123
2.4.1. Рентгенография и спектроскопия минералов	129
2.4.2. Термическая устойчивость минералов	135
Глава 3. Модифицированные океанические ЖМК — новые сорбенты на цветные и редкие металлы	151
3.1. Кислотно-щелочное модифицирование конкреций	151
3.1.1. Получение сорбента на основе конкреций	151
3.1.2. Сорбционные свойства модифицированных конкреций	163
3.1.3. Кислотная бёрнесситизация бузерита-I в растворах минеральных кислот	192
3.1.4. Структурная устойчивость бёрнессита в водных растворах электролитов	198
3.2. Сорбция редких щелочных металлов на композиционном (ферроцианидном) сорбенте	210
3.3. Сорбция лития на конкрециях, модифицированных химико-термическим путем	218
Глава 4. Минералого-геохимическая модель океанических конкреций и корок ..	223
4.1. Роль ионного обмена при глубоководном океаническом минералообразовании ..	224
4.2. Метастабильные ассоциации марганцевых минералов конкреций	241

Глава 5. Перспективы использования исходных и модифицированных океанических конкреций при решении технологических и природоохранных задач	254
5.1. Концентрирование и разделение цветных металлов из модельных технологических растворов	256
5.2. Сорбционная очистка сточных вод промышленных предприятий от цветных металлов	265
5.2.1. Сорбция металлов из сбросных гальванических растворов	265
5.2.2. Сорбция металлов из травильных растворов	277
5.3. Концентрирование лития из природных высокоминерализованных вод	283
5.4. Механическая прочность конкреций в водных растворах электролитов	285
5.5. Области применения ЖМК — сорбента	287
5.6. Оценка экологической опасности ЖМК при взаимодействии с окружающей средой	291
Заключение	297
Список литературы	304

CONTENTS

Introduction	3
Chapter 1. Mineralogical geochemical typization of oceanic ferromanganese nodules and crusts	7
1.1. Composition	7
1.2. Modern models of metals concentration	23
1.3. Materials and methods of investigations	28
Chapter 2. Interaction of nodules and crusts with water solutions of electrolytes	39
2.1. Mobility of metals during acid decationization	40
2.2. Ion-exchange reaction	62
2.2.1. Mobility of metals in ion-exchange reactions	64
2.2.2. Sorption capacity	72
2.2.3. Kinetics of ion exchange reactions	92
2.3. Sorption of metals from complex solutions	105
2.4. Structural transformations of manganese minerals in Fe-Mn nodules	123
2.4.1. Radiography and spectrography of minerals	129
2.4.2. Thermal stability of minerals	135
Chapter 3. Modification of oceanic nodules - new sorbents for non-ferrous and rare metals	151
3.1. Acid-alkaline modification of nodules	151
3.1.1. Production of sorbent based on nodules	151
3.1.2. Sorption properties of modified nodules	163
3.1.3. Acid birnessitization of buserite-I in solutions of mineral acids	192
3.1.4. Structural stability of birnessite in water solutions of electrolytes	198
3.2. Sorption of rare alkaline metals on the composite sorbent	210
3.3. Sorption of lithium on nodules modified by chemical thermal method	218
Chapter 4. Mineralogical geochemical model of oceanic nodules and crusts	223
4.1. Role of ion-exchange in deep sea oceanic mineralization	224
4.2. Metastable associations of manganese mineral nodules	241
Chapter 5. Prospects for application of initial and modified oceanic nodules for solution of technological and environmental problems	254
5.1. Concentration and separation of non-ferrous metals from model technological solutions	256
5.2. Sorption purification of industrial wastewaters from non-ferrous metals	265
5.2.1. Sorption of metals from waste electrolyte solutions	265
5.2.2. Sorption of metals from pickling solutions	277

5.3. Concentration of lithium from natural highly mineralized waters	283
5.4. Mechanical strength of nodules in water solutions of electrolytes	285
5.5. Fields of application of Fe-Mn nodules sorbent	287
5.6. Appraisal of ecologic hazard of Fe-Mn nodules concerning its interaction with environment	291
Conclusions	297
References	304

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Челищев Николай Федорович
Грибанова Наталья Константиновна
Новиков Георгий Валентинович

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКЕАНИЧЕСКИХ
ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ И КОРОК

Заведующий редакцией *Е.И. Кит*
Редактор издательства *А. П. Хупова*
Переплет художника *А. А. Белоножкина*
Художественный редактор *В. А. Андросов*
Технические редакторы *Л.Я. Голова, С.В. Павлова*
Корректор *Л.В. Зайцева*

ИБ № 9435

Подписано в печать с репродуцированного оригинал-макета 02.03.92. Формат 60 x 88^{1/2}.
Гарнитура "Пресс-роман". Печать офсетная. Усл. печ. л. 19,6. Усл. кр.-отт. 19,84.
Уч.-изд. л. 22,18. Тираж 1030 экз. Зак. № 4885 /4171-1.
Набор выполнен на наборно-пишущей машине

Издательство "Недра".
125047, Москва, Тверская застава, 3.

Московская типография № 9 НПО "Всесоюзная книжная палата"
Министерство печати и информации Российской Федерации.
109033, Москва, Волочаевская ул., 40.