

почти не содержат переотложенных марганцевых минералов и отражают полную перекрытость гипергенно-карстового покрова. Марганцево-железистые сростки появляются вновь в больших количествах (до 4-12 втф) только в рыхлом четвертичном чехле по обрамлению вскрытых бокситовых и железисто-марганцевых залежей.

Исходя из этого, можно констатировать, что развитие охристо-марганцевых и железисто-бокситовых профилей выветривания и связанных с ними минералов железа, алюминия, подтверждает совместное или раздельное (по площади и разрезу) формирование бокситов и железисто-марганцевых охр в зависимости от состава исходного субстрата, как источника природных пигментов. Темные микрозернистые сростания, желваковость, тонкая концентричность, неоднородность состава железо-марганцевых руд Среднего Тимана объясняют трудность их переработки и обогащения при раскрытии перечисленных минералов традиционными методами, присущими сырым марганцевым рудам (гравитационным, магнитным и флотационным способами).

Ранее проведенными исследованиями марганцевых руд Светлинской площади Среднего Тимана, связанными с корами выветривания девонско-палеогенового возраста, установлено, что их формирование происходит как в результате преобразований слабоупорядоченных оксидов марганца с течением времени, так и в результате бактериальной деятельности микроорганизмов [4, 5].

Исходя из результатов ранее проведенных в лаборатории ООО «НВП Центр-Эста-гео» (г. Москва) по заказу ООО «Геолог - 1» поисковых технологических исследований окислительных железисто-марганцевых руд, следует добавить, что они относятся к труднообогатимым из-за их текстурно-структурных особенностей строения, пространственного распределения минеральных включений марганца и железа в процессе рудообразования и требуют совершенствования комбинированных технологий их переработки и обогащения в дальнейших исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев В.А., Землянский В.Н., Яшинькина А.А. История изучения геологического строения Ворыквинской марганценосной площади Среднего Тимана // Освоение минеральных ресурсов Севера: проблемы и решения. Труды 8-ой международной научно-практической конференции. Воркута, 2010. Т.2. С. 461-464.
2. Копейкин В.А., Лебедев В.А. Накопление и вынос железа в процессе выветривания / Геохимия. №9. 1985. С. 1370-1379.
3. Беляев В.В., Яцкевич Б.А., Швецова И.В. Девонские бокситы Тимана // Сыктывкар: изд. ИГ КНЦ УрО РАН, 1997. 188 с.
4. Лысюк Г.Н. Минералогия железисто-марганцевых кор выветривания приполярного Урала и Тимана // Геология и минеральные ресурсы северо-востока России: Материалы XIII Геологического съезда РК. Т.4. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 1999. С. 55-58.
5. Лысюк Г.Н. Минеральный состав марганцевых руд Среднего Тимана // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: материалы XV Геологического съезда Республики Коми. Т.3. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 218-220.

СОРБЦИОННЫЕ ТИПЫ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ МИРОВОГО ОКЕАНА

Новиков Г.В.

Учреждение Российской академии наук Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва;
gvnovikov@yandex.ru

Введение

Одна из ключевых проблем океанского железомарганцевого минералообразования - установление форм нахождения и механизмов концентрирования ионов металлов в ультрадисперсных рудных минералах марганца и железа – продолжает оставаться актуальной. Исходя из особенностей океанской среды, совершенно очевидно, что возможны только два механизма накопления ионов металлов рудными минералами ЖМО – *соосадительный* и *сорбционный*. В [1] была показана принципиальная возможность соосаждения катионов тяжелых металлов – Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} - при окислительно-осадительном процессе образования гидратированного диоксида марганца $MnO_2 \cdot nH_2O$ (в общем виде). Однако учитывая рассеянный характер распространения ионов металлов, крайне низкие ($n \cdot 10^{-6}$ г/л и меньше) их концентрации в океанской воде и интенсивный гидродинамический режим, представляется маловероятным, что в момент образования $MnO_2 \cdot nH_2O$ в микроне зоне реакции будут находиться указанные катионы металлов.

Сорбционный механизм концентрирования ионов металлов рудными минералами железомарганцевых образований (ЖМО) представляется наиболее вероятным и практически достижимым, тем более что геологически длительный процесс их формирования должен достаточно хорошо коррелировать с кинетикой

поглощения ионов металлов. Это теоретическое положение постулируется во многих работах [2-12], в которых, тем не менее, не приводится ни одного экспериментального доказательства в его пользу. Экспериментальные работы [13-26 и др.] носили несистемный характер, проводились на ограниченном количестве образцов конкреций (в основном) и корок, во многих из них отсутствовали достоверные данные по минеральному составу ЖМО. Авторы исследований сделали первые шаги в данном вопросе, но им не удалось получить ответы на поставленную выше проблему.

В результате многолетних (более 25 лет) систематических экспериментальных исследований автором настоящей статьи были изучены химический и минеральный состав разных генетических типов ЖМО мирового океана и разработаны методы оценки их сорбционных свойств [27], что позволяет представить полученные материалы в обобщенном виде.

Экспериментальные исследования

Объектами изучения являлись все разновидности железомарганцевых образований: конкреции (ЖМК), микроконкреции (МК), кобальтомарганцевые корки (КМК), корковые конкреционные образования (ККО), низкотемпературные гидротермальные образования, представленные либо марганцевыми корками (НГМКр), либо железистыми охристыми отложениями (НГЖО). Конкреции были представлены диагенетическими (ЖМК_д) и седиментационными (ЖМК_с) разностями.

Сорбционная типизация ЖМО океана основана, прежде всего, на преобладающих в них рудных Mn- и Fe-минералах (ассоциациях минералов) [28], а также по частоте встречаемости их в ЖМО. Нами выделено восемь сорбционных типов ЖМО, из которых пять марганцевых и три железистых (табл. 1). К первым относятся вернадитовый, бузеритовый, бузерит-бернессит-асболановый, бернесситовый и тодорокитовый. Кроме того, тодорокит-асболановая ассоциация, слагающая в основном приядерную зону ЖМК мощностью не более 10 мм, отнесена нами условно к сорбционному подтипу. В случае с микроконкрециями выявить отдельные сорбционные типы практически не представляется возможным из-за наиболее их полиминерального состава среди всех генетических типов ЖМО. К железисто-сорбционным типам ЖМО относятся гетитовый, ферригидритовый и гематитовый.

Среди всех установленных сорбционных типов ЖМО первостепенное значение, с практической точки зрения, имеют вернадитовый и бузерит-бернессит-асболановый типы, что связано с огромными запасами ЖМК, КМК и ККО в Мировом океане. Бузеритовый тип сорбента имеет, скорее всего, второстепенное значение, поскольку встречен только в диагенетических конкрециях Гватемальской и Перуанской (в меньшем количестве) котловин.

Железомарганцевые образования, как и любой другой природный сорбент, характеризуются набором структурных и ионообменных характеристик, наиболее значимые из которых рассмотрены ниже.

Структура рудных Mn-минералов-сорбентов (табл. 1): вернадита, бузерита-I, бернессита, асболан-бернессита, асболана – слоистая, тодорокита – туннельная; Fe-минералов: гетита, ферригидрита – слоистая, гематита – координационная, являющаяся наиболее упорядоченной из всех выше перечисленных [29, 30].

Пористость сорбционных типов ЖМО. Из экспериментальных данных, полученных нами при снятии изотерм адсорбции азота [31], вытекает, что по величинам удельной поверхности (м²/г) ЖМО разделились на четыре группы: первая - тодорокит-асболан-бузеритовый подтип - 64.6-71.8; вторая - бузерит-бернессит-асболановый тип - 107-120; третья - бузеритовый тип - 165-175; четвертая - вернадитовый тип - 290-340 м²/г (табл. 2).

Изученные сорбционные типы ЖМО обладают сильно развитой капиллярно-пористой структурой и характеризуются наличием в их структуре трех разновидностей пор – микро-, мезо- и макропор, занимающих различные объемы, то есть являются смешанопористыми образованиями (табл. 2) [31]. Суммарный объем пор вернадитового сорбента значительно превосходит объем пор других сорбционных типов ЖМО – 42-45% и 16.6-26.5%, соответственно. В вернадит-сорбционном типе преобладают мезопоры, доля которых составляет 57-60%, в остальных Mn-сорбционных типах она составляет 43-5 %. Доля микропор в вернадитовом типе значительно превосходит долю макропор – соответственно 32-35% и <10%. В бузерит-бернессит-асболановом и бузеритовом сорбционных типах наблюдается обратная зависимость; в тодорокит-асболан-бузеритовом подтипе количество мезо- и макропор приблизительно равное – 47.6% и 43.4% соответственно, а количество микропор составляет 9.0% (табл. 2). Дифференциальные кривые, полученные по данным ртутной порометрии, показывают, что капиллярно-пористая структура всех ЖМО-сорбентов обладает полимодальным характером распределения пор по размерам с преобладанием мезопор с эквивалентными радиусами мелкой разновидности – до 100 Å. Кроме того, в вернадит-сорбционном типе характерно наличие микропор с радиусами 12-15 Å, тогда как в других ЖМО-сорбентах они отсутствуют.

Таблица 1. Структурные и химические характеристики рудных минералов-сорбентов железомарганцевых образований Мирового океана

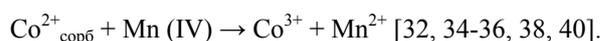
Генетический тип ЖМО	Тип сорбента	Основные минералы-сорбенты	Структура минералов	Структурные позиции обменных катионов металлов	Степень упорядочения структуры		Обменная емкость, мг-экв/г, по катионам металлов		Рабочий интервал растворов	
					В слоях	В чередовании слоев	Щелочных M^+	Тяжелых M^{n+}	pH	t, °C
ЖМК _С , КМК, ККО	Вернадитовый	Вернадит	Слоистая	Неупорядоченные в дефектах слоев	Слабо упорядоченная	Слабо упорядоченная	0.65-1.10	0.86-3.45 (по Mo^{6+} - до 6.15)	2.0-14.0	5-120
ЖМК _Д	Бузеритовый	Бузерит-I (бернессит)	Слоистая	Неупорядоченные межслоевые	Упорядоченная с дефектами	Упорядоченная	0.95-1.30	1.47-3.53	3.5-14.0	5-35
	Бузерит-бернессит-асболано-вый	Бузерит-I, бернессит, асболан-бузерит	Смешанно слоистая	Неупорядоченные и упорядоченные межслоевые	Упорядоченная с дефектами, упорядоченная	Упорядоченная	0.80-1.17	1.20-2.74	3.5-14.0	5-100
	Тодорокит-асболан-бузеритовый (подтип)	Тодорокит, асболан-бузерит (бернессит)	Туннельная, смешанослойная	Внутри-туннельное пространство (каналы)	Смешанотуннельная, смешанослойная структуры		0.74-1.10	0.33-1.54 (по Mn^{2+} - до 2.45)	2.0-14.0	5-100
НГМКр	Тодорокитовый	Тодорокит	Туннельная	Внутри-туннельное пространство (каналы)	Смешанотуннельная структура		0.80-0.85	0.45-1.22	2.0-14.0	5-120
	Бернесситовый	Бернессит (вернадит)	Слоистая	Упорядоченные межслоевые	Упорядоченная		0.95-1.28	1.06-4.26	2.0-14.0	5-80
НГЖО	Гетитовый	Гетит	Слоистая	Неупорядоченные межслоевые	Упорядоченная	Упорядоченная	0.57-0.62	0.44-0.98	4.0-14.0	5-70
	Ферригидритовый	Ферригидрит	Слоистая	Неупорядоченные межслоевые	Слабо упорядоченная	Слабо упорядоченная	0.38-0.44	0.11-0.74	3.0-14.0	5-70
	Гематитовый	Гематит	Координационная		Упорядоченная		0.09-0.13	0.01-0.28	3.5-14.0	5-30

Таблица 2. Параметры капиллярно-пористой структуры сорбционных типов ЖМО

Сорбционный тип ЖМО	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Объем пор, см ³ /г, по:			Эквивалентный радиус пор, Å
			C ₆ H ₆		Hg	
			Микро	Мезо		
Тодорокит-асболан-бузеритовый	64.6-71.8	0.14-0.17	0.013-0.017	0.074-0.083	0.068-0.075	65, 115, 210, 692, 7240
Бузерит-бернессит-асболановый	107-120	0.220-0.230	0.047-0.052	0.097-0.126	0.052-0.076	36, 55, 72, 151, 288, 12590, 26300, 95500
Бузеритовый	165-175	0.245-0.265	0.052-0.058	0.124-0.137	0.069-0.072	40, 50, 90, 110, 320, 350, 12630, 13300
Вернадитовый	290-340	0.420-0.450	0.134-0.157	0.242-0.266	0.027-0.044	12-15, 40, 45, 50, 55, 65, 70, 80, 85, 94, 3000, 3150, 3220, 3250, 3300, 3500, 4300

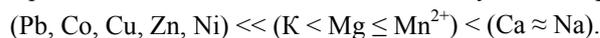
Для всех сорбционных типов ЖМО установлен единый *состав обменного комплекса*, состоящий из основных и второстепенных катионов металлов [32-40]. К первым относятся главные катионы океанской воды – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а также Mn^{2+} (в случае Mn-минералов), суммарная доля которых в обменной емкости минералов составляет ~ 98%, ко вторым – катионы Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} . Наибольшей *реакционной способностью* независимо от сорбционного типа ЖМО и поглощаемого катиона металла обладают катионы Na^+ и Ca^{2+} , наименьшей – Co^{2+} и Pb^{2+} . Максимальное вытеснение в раствор катионов Mg^{2+} наблюдается при сорбции катионов Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} и Co^{2+} .

Особым поведением среди всех катионов тяжелых металлов выделяется кобальт. Результатом обменной реакции $Co^{2+}_{р-р} \rightarrow Mn^{2+}_{ЖМО}$ является часто не только полное (100%) вытеснение в раствор катионов Mn^{2+} , но и дополнительное их извлечение за счет протекания твердофазной реакции окисления-восстановления:



Такое поведение данных катионов характерно для всех Mn-минералов за исключением тодорокита.

Таким образом, в обобщенном виде ряд возрастания реакционной способности катионов металлов разных сорбционных типов ЖМО выглядит следующим образом:



Обменная емкость марганцевых сорбционных типов ЖМО значительно превосходит емкость железистых типов (табл. 1). Емкость ЖМО-сорбентов возрастает в следующем порядке: гематит < ферригидрит < гетит < тодорокит < тодорокит, асболан-бузерит, бернессит < бузерит-I, бернессит, асболан-бузерит < Фернадит, Mn-ферроксигит < бернессит (вернадит) ~ бузерит-I (бернессит); то есть она возрастает от минералов с хорошо упорядоченной координационной (гематит) или туннельной (тодорокит) структурами к минералам, как правило, с плохо упорядоченной слоистой структурой (вернадит, бузерит-I). Кроме того, в [40-42] было показано, что после практически полного (92-97%) растворения Fe-минералов из ЖМК_д и значительного (65-70%) из ЖМК_с, КМК емкость Mn-минералов становится больше по сравнению с емкостью природных Mn-минералов. Следовательно, Mn-минералы являются основной доминантой в сорбционном комплексе ЖМО.

Вернадитовый, бузерит-бернессит-асболановый и бузеритовый сорбционные типы ЖМО дифференцированно поглощают катионы редких металлов - Li, Cs, Ag, Y, Cr, W, La (табл. 3). Все три типа максимально сорбируют катионы Ag⁺, Y³⁺ и Cr³⁺ и минимально – катионы Cr⁶⁺, La³⁺ и Li⁺. Емкость бузерит-бернессит-асболанового, бернесситового и вернадитового сорбционных типов по W⁶⁺ приблизительно в 1.5, 3.70 и 4 раза меньше емкости по Mo⁶⁺.

Обменная емкость бузерит-бернессит-асболанового и бузеритового типов по всем катионам редких металлов, кроме La³⁺, Cr⁶⁺ и W⁶⁺, больше по сравнению с емкостью вернадитового типа. В то же время емкость вернадитового типа по W⁶⁺, Cr⁶⁺ и La³⁺ больше емкости других Mn-сорбционных типов ЖМО. Из этого вытекает, что сорбция указанных катионов металлов зависит от содержания FeOОН в составе ЖМО, которого в вернадитовом типе значительно больше, чем в других Mn-сорбционных типах.

Таблица 3. Обменная емкость (мг-экв/г) сорбционных типов ЖМО по катионам редких металлов

Сорбционный тип ЖМО	Сорбированный катион металла							
	Li ⁺	Cs ⁺	Ag ⁺	Y ³⁺	La ³⁺	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	W ⁶⁺
Бузерит-бернессит-асболановый	0.63	0.91	1.54	1.34	0.17	1.13	0.25	0.73
Бузеритовый	0.78	1.23	2.10	1.88	0.18	1.55	0.32	0.90
Вернадитовый (ЖМК _с)	0.65	0.83	1.62	1.66	0.58	1.42	0.42	1.18
Вернадитовый (КМК)	0.58	0.75	1.70	1.80	0.72	1.50	0.50	1.24

Ряды возрастания обменной емкости сорбционных типов ЖМО ко всему спектру изученных металлов выглядят следующим образом:

- бузерит-бернессит-асболановый тип - (La³⁺ < Cr⁶⁺) < (Li⁺ < W⁶⁺) < (Cs, K, Na) < (Cr³⁺, Mg, Sr) < (Y³⁺ < Ni < Ag < Zn < Cd < Mn²⁺) < (Co < Ba < Cu < Pb < Mo⁶⁺);
- бузеритовый тип - (La³⁺ < Cr⁶⁺) < (Li⁺ < W⁶⁺) < (Cs, K, Na) < (Cr³⁺, Mg, Sr) < (Y³⁺ < Ni < Cd < Zn < Ag < Mn²⁺) < (Ba < Pb < Cu < Co < Mo⁶⁺);
- вернадитовый тип - (Cr⁶⁺ < Li < La³⁺) < (Cs, K, Na) < (W⁶⁺ < Cr³⁺ < Mg < Sr) < (Ag < Ni < Y³⁺ < Zn < Cd < Mn²⁺) < (Co < Cu < Ba < Pb < Mo⁶⁺);
- бернесситовый тип - (K, Na) < (Ni < Cd < Zn < Mn²⁺) < Pb < Co < Cu;
- тодорокитовый тип, тодорокит-асболан-бузеритовый подтип - Mo⁶⁺ < Cd < Pb < Ni < Zn < Co < K, Na < Cu < Mn²⁺;
- гетитовый тип - Mn < Ni < Co < Zn < Cd < Pb < Cu;
- ферригидритовый тип - Co < Mn < Ni < Cd < Zn < Pb < Cu;
- гематитовый тип - Cd < Co < Mn²⁺ < Ni < Zn < Pb < Cu.

Составленные ряды в целом близки между собой, отмеченные перестановки катионов металлов в отдельных рядах связаны как с близкими значениями емкости, так и с избирательностью минералов к тому или иному катиону металла.

Важной особенностью обменных реакций с участием молибдат (MoO₄²⁻)-, вольфрамат (WO₄²⁻)- и хромат (CrO₄²⁻)-ионов является одновременное поглощение Mn-минералами катионов Na⁺ и K⁺. Следовательно, Mn-минералы ЖМО являются природными амфолитами, проявляющими как катионо- (в большей степени), так и анионообменные свойства.

Для большинства Mn-сорбционных типов наблюдается прямолинейная возрастающая зависимость между их емкостью и содержанием MnO₂ (рис. 1а,б), хотя в отдельных случаях (бузерит-сорбционный тип ЖМК_д Гватемальской котловины, рудной провинции Клариян-Клиппертон, Тихий океан [35]) отмечается скачкообразный ее характер с максимумами и минимумами емкости. Для Fe-сорбционных типов ЖМО наблюдается отсутствие зависимости емкости от содержания в них FeOОН или Fe₂O₃ – кривая практически

имеет прямолинейный вид (рис. 1в), что свидетельствует об ограниченном количестве обменных центров в Fe-минералах.

Зависимость обменной емкости сорбционных типов ЖМО от концентрации растворов солей металлов. Емкость всех Mn-сорбционных типов по катионам щелочных и тяжелых металлов при их сорбции из 0.1 н растворов уменьшается на 0.02-0.16 мг-экв/г, из 0.01 н растворов - соответственно на 0.10-0.27 и 0.15-0.49 мг-экв/г относительно емкости, полученной при их сорбции из 1.0 н растворов (табл. 4). Наибольшее уменьшение емкости всех Mn-минералов отмечается при сорбции катионов тяжелых металлов из разбавленных (0.001 н) растворов, а по катионам щелочных металлов она емкость практически не меняется. Емкость гетита, гематита, ферригидрита по соответствующему катиону тяжелого металла, сорбированного из 0.1 н растворов уменьшается на 0.02-0.15 мг-экв/г, а после сорбции из 0.001 н растворов она составляет только сотые доли мг-экв/г (табл. 4).

Исключением из всех изученных металлов является молибден, высокая емкость по которому наблюдается только при сорбции из высококонцентрированных растворов (0.5-1.0 н), при сорбции из разбавленных растворов (0.1-0.001 н) она снижается на 0.25-0.43 мг-экв/г (табл. 4).

Таблица 4. Обменная емкость сорбционных типов ЖМО (мг-экв/г) в зависимости от концентрации растворов солей металлов

Сорбционный тип (подтип) ЖМО	Концентрация растворов, н.	Сорбированный катион металла									
		Mn ²⁺	Ni	Co	Cu	Zn	Cd	Pb	Mo	K	Na
Тодорокит-асболан-бузеритовый	1.0	2.36	0.80	1.32	1.51	0.75	0.64	1.35	0.68	1.05	1.07
	0.1	2.24	0.74	1.26	1.44	0.67	0.60	1.28	0.52	1.02	1.05
	0.01	2.02	0.43	0.90	1.26	0.38	0.30	0.86	0.26	0.80	0.83
Бузерит-бернессит-асболановый	1.0	1.84	1.50	2.12	2.15	1.74	1.76	2.20	2.56	0.96	0.97
	0.1	1.76	1.38	2.03	2.10	1.66	1.68	2.13	0.66	0.90	0.92
	0.01	1.43	1.30	1.90	2.00	1.40	1.42	1.85	0.47	0.81	0.84
Бузеритовый	1.0	2.54	1.96	3.09	2.94	2.08	2.09	2.86	3.23	1.12	1.14
	0.1	2.44	1.84	3.00	2.82	1.97	1.98	2.77	0.80	1.00	1.05
	0.01	2.23	1.55	2.73	2.66	1.64	1.60	2.62	0.45	0.85	0.88
Вернадитовый (ЖМК _С)	1.0	1.66	1.43	1.95	2.04	1.54	1.51	2.07	3.39	0.83	0.83
	0.1	1.55	1.30	1.86	1.93	1.42	1.40	1.97	0.74	0.78	0.80
	0.01	1.40	1.16	1.68	1.80	1.20	1.25	1.83	0.42	0.72	0.72
Вернадитовый (КМК)	1.0	2.20	1.84	2.38	2.59	1.94	1.96	2.44	5.10	0.78	0.79
	0.1	2.06	1.72	2.25	2.46	1.81	1.84	2.33	0.85	0.74	0.75
	0.01	1.82	1.56	2.04	2.30	1.63	1.67	2.26	0.48	0.70	0.70
Бернесситовый	1.0	2.74	2.54	3.55	3.30	2.61	2.55	3.27	3.35	0.99	0.98
	0.1	2.62	2.42	3.37	3.16	2.46	2.44	3.18	1.04	0.94	0.94
	0.01	2.46	2.11	3.06	2.97	2.33	2.35	3.00	0.67	0.90	0.90
Гетитовый	1.0	0.44	0.52	0.56	0.98	-	-	-	-	-	-
	0.1	0.36	0.40	0.41	0.88	-	-	-	-	-	-
	0.001	0.08	0.08	0.05	0.12	-	-	-	-	-	-
Ферригидритовый	1.0	0.28	0.31	0.26	0.74	-	-	-	-	-	-
	0.1	0.22	0.24	0.22	0.65	-	-	-	-	-	-
	0.01	0.10	0.15	0.10	0.48	-	-	-	-	-	-
	0.001	0.03	0.06	0.04	0.11	-	-	-	-	-	-
Гематитовый	1.0	0.04	0.07	0.04	0.28	-	-	-	-	-	-
	0.01	0.02	0.03	0.01	0.12	-	-	-	-	-	-
	0.001	0.02	0.02	0.01	0.05	-	-	-	-	-	-

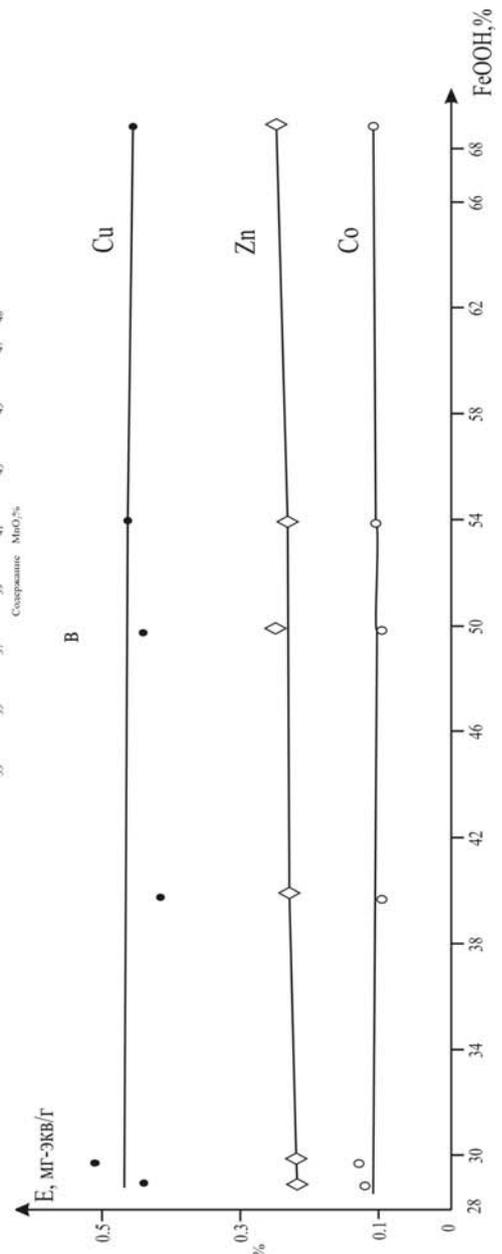
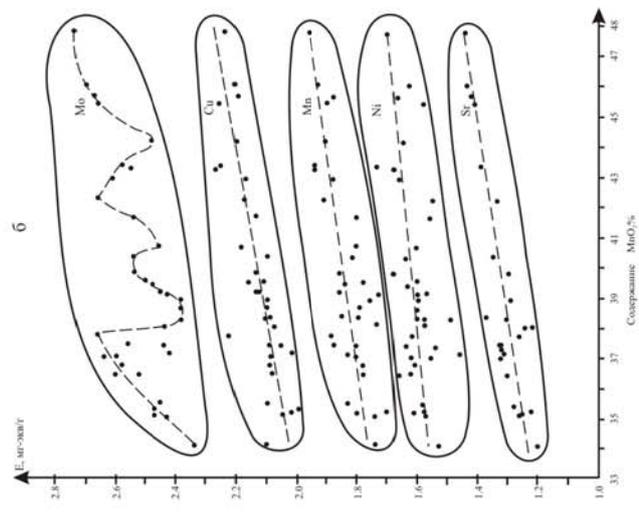
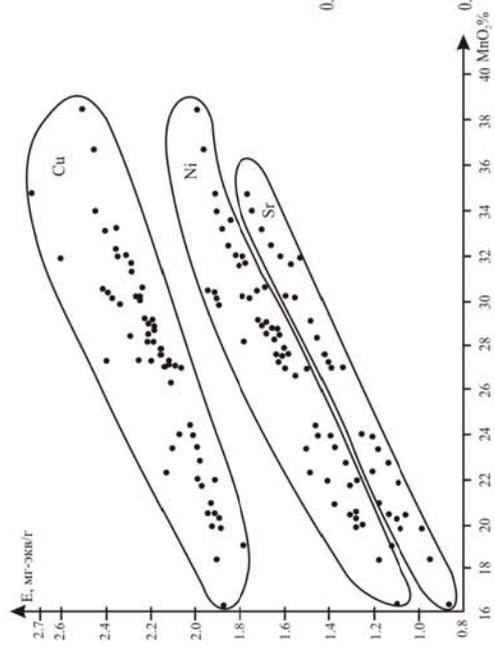
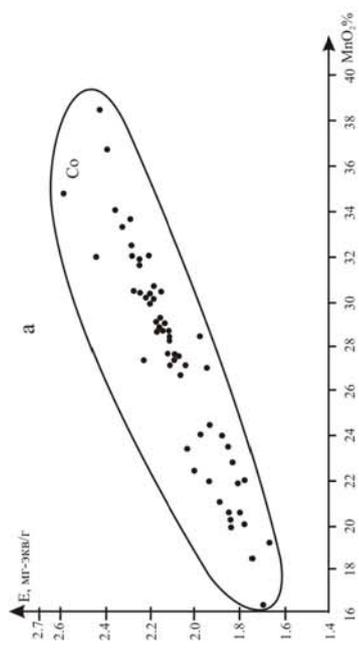


Рис. 1. Зависимость обменной емкости сорбционных типов ЖМО от содержания в них MnO_2 и FeOOH (обозначение типов см. текст)

Из таблицы 5 видно, что емкость Mn-минералов по катионам щелочных (K⁺) металлов не зависит от температуры раствора и является практически постоянной величиной. Поглощение катионов тяжелых металлов из растворов солей металлов при 5 и 75⁰С приводит соответственно к уменьшению емкости Mn-минералов на 0.10-0.35 мг-экв/г и увеличению на 0.02-0.17 мг-экв/г относительно ее значений, полученных при нормальной температуре. Наибольшие изменения в значениях емкости наблюдаются для бузеритового типа ЖМО-сорбента; а среди поглощаемых катионов металлов – по катионам Pb²⁺. При повышении температуры растворов солей металлов до 75⁰С емкость Fe-минералов остается практически на том же уровне – она возрастает не более чем на 0.10 мг-экв/г (табл. 5). Полученные результаты позволяют считать, что при данных условиях экспериментов гетит и ферригидрит, по-видимому, достигли максимально возможной обменной емкости.

Таблица 5. Обменная емкость Mn-, Fe-минералов (мг-экв/г) в зависимости от температуры растворов солей металлов (C_{р-ров} = 1н; Ж:Т = 100)

Сорбционный тип ЖМО	Температура растворов, °С	Сорбированный катион металла					
		K	Mn	Ni	Co	Cu	Pb
Бузерит-бернессит-асболоановый	5	0.95	1.68	1.40	1.92	2.00	1.88
	20	0.96	1.80	1.50	2.08	2.10	2.16
	75	1.00	1.88	1.65	2.23	2.20	2.23
Бузеритовый	5	1.06	2.30	1.75	2.84	2.78	2.83
	20	1.10	2.48	1.91	3.08	3.00	3.18
	75	1.10	2.56	1.98	3.17	3.13	3.20
Вернадитовый (ЖМК _С)	5	0.82	1.50	1.25	1.77	1.87	1.73
	20	0.84	1.61	1.38	1.87	2.00	1.93
	75	0.85	1.67	1.50	2.04	2.08	2.00
Вернадитовый (КМК)	5	0.76	2.42	1.82	2.50	2.83	2.60
	20	0.79	2.58	1.98	2.62	2.95	2.88
	75	0.80	2.67	2.08	2.76	3.04	2.92
Гетитовый	20	-	0.44	0.52	0.56	0.98	0.94
	75	-	0.45	0.57	0.58	1.03	0.96
Ферригидритовый	20	-	0.06	0.68	0.52	0.96	0.90
	75	-	0.09	0.71	0.55	0.98	0.96

Кинетика обменных реакций. Общей закономерностью обменных реакций является интенсивное вытеснение в растворы катионов обменного комплекса рудных минералов (рис. 2). Катионы Na⁺, Ca²⁺ и K⁺ за первые 30 минут взаимодействия фаз вытесняются соответственно на 83-88% и 75-78% независимо от минерального состава ЖМО и сорбируемого катиона металла. Наибольшее извлечение катионов Mg²⁺ и Mn²⁺ наблюдается после практически полного перехода в раствор катионов Na⁺, K⁺ и Ca²⁺ ~ в интервале 15-18 час. При сорбции катионов Co²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ катионы Mg²⁺ и Mn²⁺ вытесняются в соответствующие растворы больше, чем при сорбции катионов Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺.

Максимальные скорости поглощения катионов тяжелых металлов Mn-сорбционными типами отмечаются на начальных стадиях обменных реакций - за первые 20-30 минут реализуется от 50.0 до 86.5% от равновесной емкости (рис. 3, кривые обозначены цифрой 1). По мере заполнения катионами металлов сорбционно-активных центров в структуре минералов скорость обмена по каждому из них снижается. Общим для всех катионов тяжелых металлов является незначительный рост емкости в интервале 2 суток – 6 месяцев (разница не превышает 0.20 мг-экв/г). Катионы Pb²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺ поглощаются несколько быстрее, чем катионы Ni²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺ и Co²⁺.

Скорости обмена катионов Na⁺ (K⁺) на катионы тяжелых металлов на Na (K)-формах Mn-минералов несколько больше, чем на исходных минералах - время установления равновесия составляет 3.1-4.5 суток (рис. 3, кривые обозначены цифрой 2). Интенсивная сорбция катионов Co²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ на этих формах приводит не только к практически полному вытеснению в растворы катионов Na⁺ или K⁺ за 30-60 минут, но и к значительной скорости вытеснения в растворы Ca²⁺, Mg²⁺ и Mn²⁺, которые не перешли в растворы при получении Na- и K-форм.

В течение первых 3-6 часов взаимодействия фаз сохраняется эквивалентность обмена между суммарным количеством вытесненных из Mn-минералов обменных катионов металлов и количеством сорбированного катиона тяжелого металла. При дальнейшей сорбции катионов Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ эквивалентность обмена сохраняется, тогда как для катионов Mn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ наблюдается сверхэквивалентность обмена. Скорость обменных реакций Na⁺_{р-р} → M²⁺_{ЖМО} значительно меньше по сравнению со скоростью замещения катиона Na⁺ на катион тяжелого металла. Поглощение катионов Na⁺ сопровождается эквивалентным частичным (от 6-8% для Pb²⁺ до 15.5% для Ni²⁺) вытеснением в растворы катионов тяжелых металлов из соответствующих катионных форм Mn-минералов.

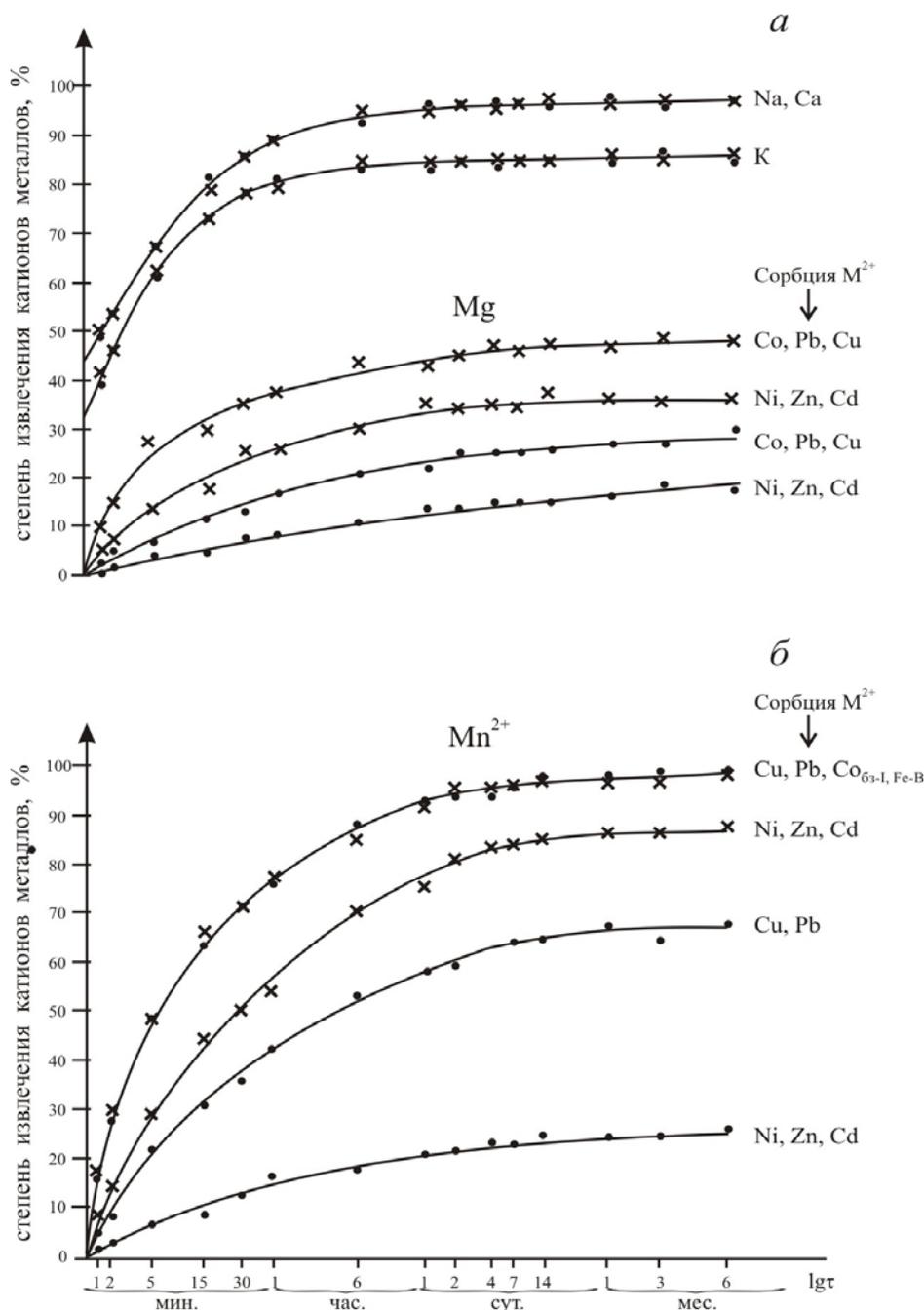


Рис. 2. Кинетические кривые извлечения обменных катионов из бузерит-бернесит-асболоанового (•) и вернадитового (x) сорбционных типов ЖМО при поглощении катионов тяжелых металлов

Для Мп-сорбционных типов ЖМО установлена единая закономерность - скорость обмена всех пар катионов в гетерогенных системах $Na^+ \rightarrow K^+ (Cs^+)$ и $Na^+ \rightarrow Cu^{2+} (Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+})$ контролируется внутренней диффузией, константа скорости В которой на 3 порядка для щелочных и 4-5 порядков для тяжелых металлов меньше константы скорости внешнедиффузионного процесса R (табл. 6). При этом обмен катионов Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} на катион тяжелого металла при низких его содержаниях в минералах протекает быстрее, чем при высоких содержаниях за счет большей скорости обмена по внешнедиффузионному механизму, чем по внутридиффузионному. Взаимный обмен катионов щелочных металлов протекает значительно быстрее, чем по реакции $Na^+_{p-p} \rightarrow M^{2+}_{жмо}$ за счет более быстрой их диффузии внутри зерна минералов - значения коэффициентов диффузии у катионов Na^+, K^+ и катионов M^{2+} различаются на 2-4 порядка.

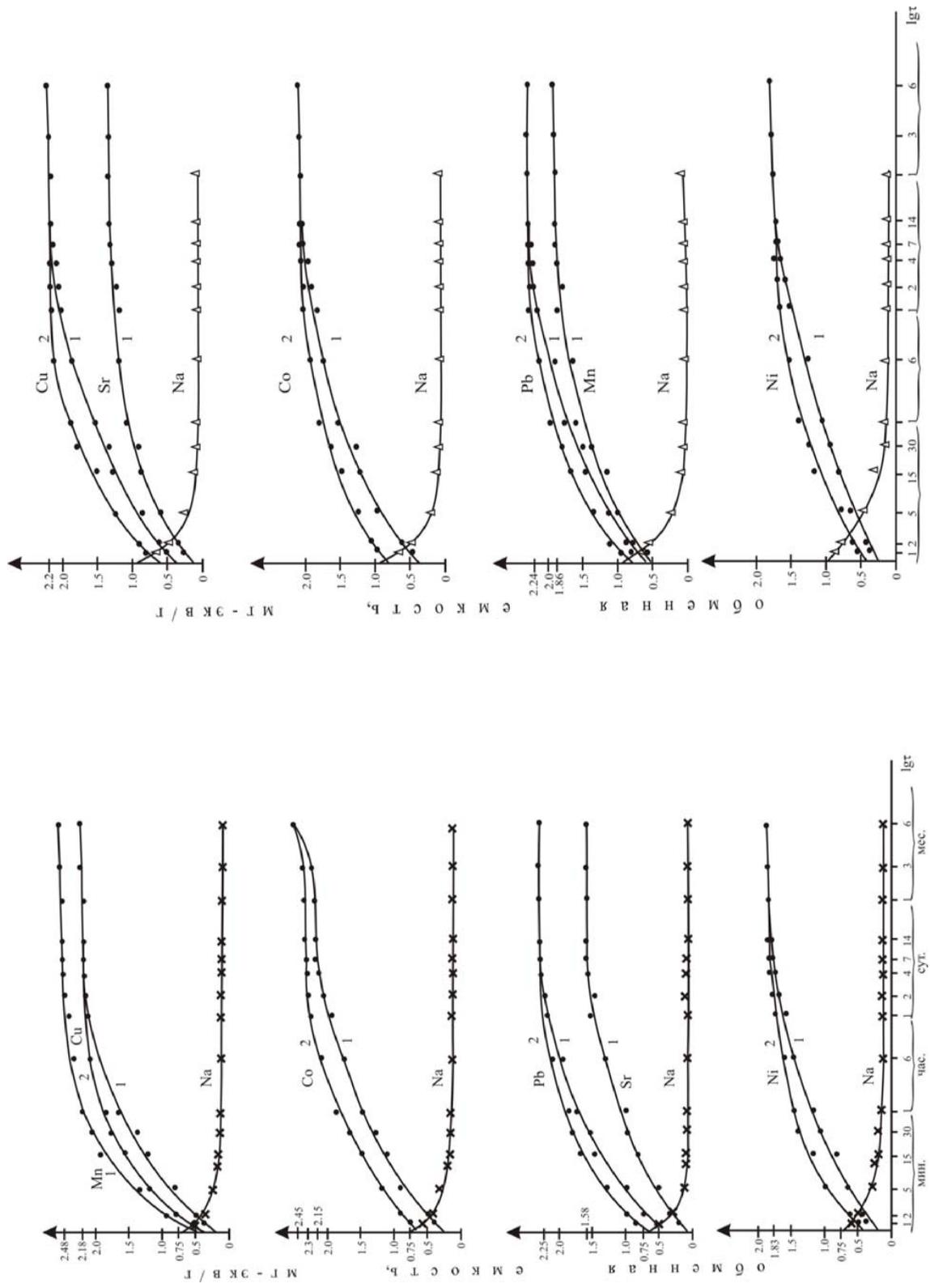


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции катионов тяжелых металлов (1, 2) и десорбции Na^+ на/из вернадитового (а) и бузериит-бернессит-асболоанового (б) сорбционных типов ЖМО. 1 – исходные ЖМО, 2 – Na-форма ЖМО

Изотермы ионного обмена. Для обменных реакций с участием катионов тяжелых металлов установлены следующие общие закономерности. Во-первых, все Мп-сорбционные типы ЖМО характеризуются постоянной, ярко выраженной избирательностью к катионам тяжелых металлов во всем интервале изменения их концентраций в растворах и содержания в твердой фазе (рис. 4).

При этом установлено наличие двух крайних сорбционных типов ЖМО: бузеритовый тип характеризуется наибольшей, а тодорокитовый тип и тодорокит-асболан-бузеритовый подтип - наименьшей избирательностью к катионам тяжелых металлов. Во-вторых, сорбция катионов тяжелых металлов на всех Мп-сорбционных типах характеризуется отсутствием обратимости обмена, поскольку “обратные” изотермы $M^{2+}_{ЖМО} \rightarrow Na^{+}_{p-p}$ располагаются выше “прямых” $Na^{+}_{ЖМО} \rightarrow M^{2+}_{p-p}$ (рис. 4). В-третьих, все изотермы обмена характеризуются слабой зависимостью состава твердой фазы от относительной концентрации противоиона в растворе. В-четвёртых, изотермы обмена катионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} располагаются выше изотерм обмена Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} практически на всех Мп-сорбционных типах. Исключение составляют тодорокитовый тип и тодорокит-асболан-бузеритовый подтип, проявляющие наибольшую избирательность к катионам Mn^{2+} (рис. 4 (I)). Таким образом, для вернадитового, бузеритового и бузерит-бернессит-асболанового сорбционных типов характерен единый ряд селективности к катионам тяжелых металлов: $Pb > Cu > Co > Cd \sim Zn > Ni$, селективность тодорокитового типа и тодорокит-асболан-бузеритового подтипа возрастает в ряду: $Mn > Cu > Co > Ni > Pb > Cd$.

Таблица 6. Кинетические параметры обмена катионов металлов на сорбционных типах ЖМО (Na-формы; $C_{p-ров}$ = 1 н; $t = 20$ °С; Ж : Т = 200; крупность -0.50 +0.25 мм)

Сорбционный тип ЖМО	Обменные катионы металлов	Равновесное время сорбции, мин	Константа скорости, c^{-1}		Эффективный коэффициент диффузии, cm^2/c Д
			Внешней диффузии, R	Внутренней диффузии, В	
Бузерит-бернессит-асболановый	$Na^{+} \rightarrow K^{+}$	225	1.26	$4.07 \cdot 10^{-3}$	$2.44 \cdot 10^{-7}$
	$K^{+} \rightarrow Na^{+}$	300	0.72	$2.84 \cdot 10^{-4}$	$1.77 \cdot 10^{-8}$
	$Na^{+} \rightarrow Cs^{+}$	315	1.02	$1.85 \cdot 10^{-3}$	$0.96 \cdot 10^{-7}$
	$Cs^{+} \rightarrow Na^{+}$	395	0.48	$3.40 \cdot 10^{-4}$	$6.08 \cdot 10^{-8}$
	$2 Na^{+} \rightarrow Ni^{2+}$	$59.0 \cdot 10^2$	$2.41 \cdot 10^{-2}$	$4.03 \cdot 10^{-7}$	$2.27 \cdot 10^{-11}$
	$2 Na^{+} \rightarrow Co^{2+}$	$57.4 \cdot 10^2$	$6.54 \cdot 10^{-1}$	$2.13 \cdot 10^{-6}$	$2.16 \cdot 10^{-10}$
	$2 Na^{+} \rightarrow Cu^{2+}$	$49.7 \cdot 10^2$	$7.47 \cdot 10^{-1}$	$3.14 \cdot 10^{-6}$	$8.77 \cdot 10^{-10}$
	$2 Na \rightarrow Pb^{2+}$	$54.6 \cdot 10^2$	$6.86 \cdot 10^{-1}$	$2.87 \cdot 10^{-6}$	$6.53 \cdot 10^{-10}$
Бузеритовый	$2 Na^{+} \rightarrow Ni^{2+}$	$53.3 \cdot 10^2$	$6.77 \cdot 10^{-1}$	$1.82 \cdot 10^{-6}$	$4.12 \cdot 10^{-10}$
	$2 Na^{+} \rightarrow Co^{2+}$	$49.0 \cdot 10^2$	$7.63 \cdot 10^{-1}$	$4.76 \cdot 10^{-5}$	$5.44 \cdot 10^{-9}$
	$2 Na \rightarrow Cu^{2+}$	$44.6 \cdot 10^2$	$8.33 \cdot 10^{-1}$	$4.22 \cdot 10^{-5}$	$4.64 \cdot 10^{-9}$
	$2 Na \rightarrow Pb^{2+}$	$44.6 \cdot 10^2$	$8.33 \cdot 10^{-1}$	$4.56 \cdot 10^{-5}$	$4.87 \cdot 10^{-9}$
	$2 Na^{+} \rightarrow Ni^{2+}$	$61.0 \cdot 10^2$	$3.18 \cdot 10^{-2}$	$3.85 \cdot 10^{-5}$	$3.80 \cdot 10^{-9}$
	$2 Na^{+} \rightarrow Co^{2+}$	$54.6 \cdot 10^2$	$8.77 \cdot 10^{-1}$	$5.36 \cdot 10^{-5}$	$8.37 \cdot 10^{-9}$
	$2 Na^{+} \rightarrow Cu^{2+}$	$5.32 \cdot 10^2$	$8.13 \cdot 10^{-1}$	$4.94 \cdot 10^{-5}$	$8.04 \cdot 10^{-9}$
	$2 Na^{+} \rightarrow Pb^{2+}$	$52.2 \cdot 10^2$	$8.07 \cdot 10^{-1}$	$5.03 \cdot 10^{-5}$	$7.85 \cdot 10^{-9}$
Вернадитовый (КМК)	$Na^{+} \rightarrow K^{+}$	145	1.52	$4.43 \cdot 10^{-3}$	$2.84 \cdot 10^{-7}$
	$K^{+} \rightarrow Na^{+}$	285	0.85	$2.68 \cdot 10^{-3}$	$2.17 \cdot 10^{-7}$
	$Na^{+} \rightarrow Cs^{+}$	265	0.80	$3.22 \cdot 10^{-3}$	$1.36 \cdot 10^{-7}$
	$Cs^{+} \rightarrow Na^{+}$	472	0.47	$2.66 \cdot 10^{-4}$	$6.84 \cdot 10^{-8}$
	$2 Na^{+} \rightarrow Ni^{2+}$	$60.4 \cdot 10^2$	$2.65 \cdot 10^{-2}$	$4.26 \cdot 10^{-5}$	$8.92 \cdot 10^{-9}$
	$2 Na^{+} \rightarrow Co^{2+}$	$53.0 \cdot 10^2$	$9.44 \cdot 10^{-1}$	$6.93 \cdot 10^{-5}$	$9.50 \cdot 10^{-9}$
	$2 Na^{+} \rightarrow Cu^{2+}$	$51.8 \cdot 10^2$	$8.80 \cdot 10^{-1}$	$6.36 \cdot 10^{-5}$	$9.63 \cdot 10^{-9}$
	$2 Na^{+} \rightarrow Pb^{2+}$	$51.4 \cdot 10^2$	$8.63 \cdot 10^{-1}$	$6.74 \cdot 10^{-5}$	$9.47 \cdot 10^{-9}$

Изотермы обмена катионов тяжелых металлов $M_1^{2+} \rightarrow M_2^{2+}$ на всех Мп-сорбционных типах ЖМО характеризуются сменой избирательности при достижении определенного содержания противоиона в твердой фазе и в ограниченном интервале изменения его концентрации в жидкой (рис. 5). Для всех гетерогенных систем наблюдается сравнительно невысокая зависимость состава твердой фазы от состава равновесного раствора и частичная обратимость обмена, не превышающая, как правило, 15-18%. При этом “обратные” изотермы обмена располагаются выше “прямых”.

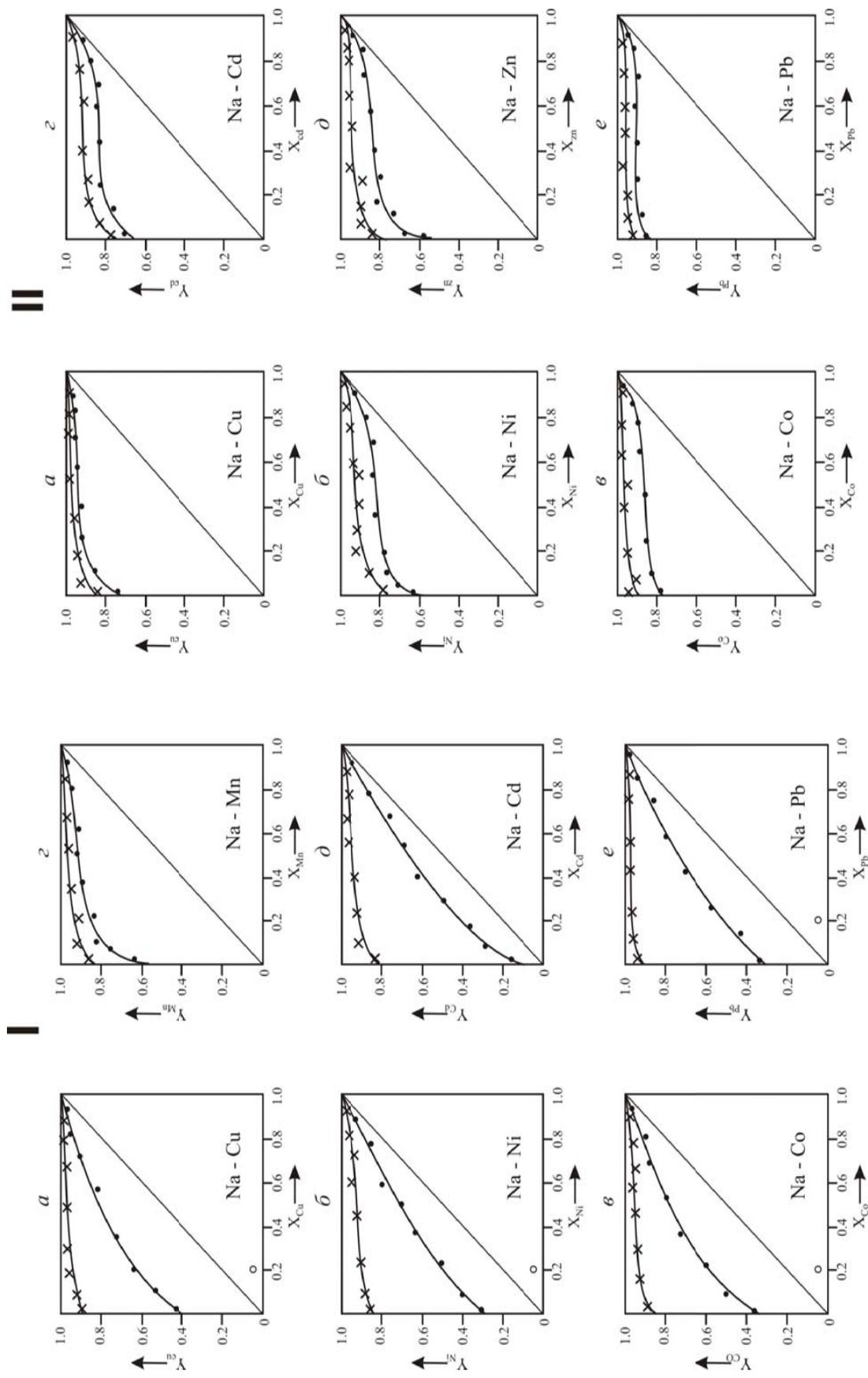


Рис. 4. Изогермы обмена катионов Na^{2+} на катионы тяжелых металлов на сорбционных тодорokit-асбoлан-бузеригом подтипе (II) и бузеригом типе (II) Условные обозначения: изогермы: • - прямые, x - обратные

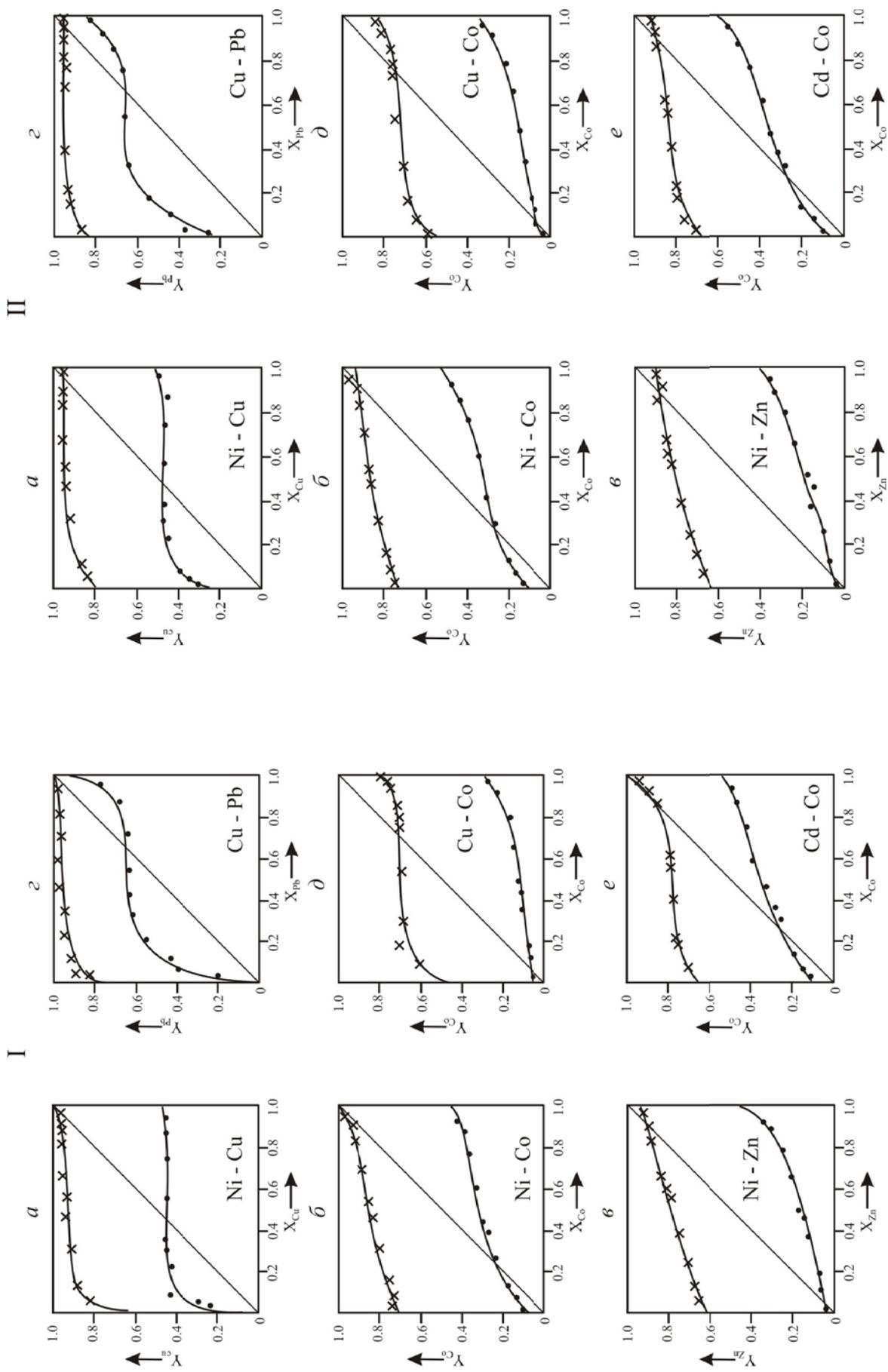


Рис. 5. Изотермы обмена катионов тяжелых металлов на бузерит-бернесит-абсономом (I) и вермикулитом (II) сорбционных типах ЖМО. Условные обозначения см. рис. 4

Технологическое и экологическое значение сорбционных типов ЖМО. Проведенные эксперименты по сорбции катионов тяжелых металлов (Cu, Ni, Co) из модельных технологических растворов металлургического передела данных образований показали, что вернадитовый и бузерит-бернессит-асболоановый типы являются эффективными сорбентами указанных катионов, при этом на стадии сорбции и десорбции может осуществляться не только их концентрирование, но и разделение с целью получения растворов, более благоприятных для их дальнейшей переработки [40, 43].

Бузерит-бернессит-асболоановый и вернадитовый сорбционные типы опробованы для очистки сточных вод гальванического и травильного производств от катионов тяжелых металлов [44, 45]. Установлено, что эффективность поглощения катионов тяжелых металлов данными сорбентами наблюдается в рабочем диапазоне pH растворов, равном 2-10. В этом же интервале pH растворов рудные минералы проявляют химическую устойчивость, что позволяет использовать их как сорбенты многообразного действия. Использование ионообменных свойств рудных минералов океанских железомарганцевых образований будет способствовать, с одной стороны, повышению качества исходного сырья, с другой, комплексности его применения.

Заключение

По результатам систематических экспериментальных исследований сорбционных свойств железомарганцевых образований Мирового океана можно сделать следующие выводы.

1. Сорбционный комплекс океанских железомарганцевых образований состоит из рудных Mn- и Fe-минералов, из которых первые являются основной сорбционной доминантой.
2. Обменная емкость Mn-сорбционных типов увеличивается от минералов с достаточно хорошо упорядоченной туннельной структурой (тодорокит) - 0.35-1.22 мг-экв/г - к минералам со слоистой структурой (вернадит, бузерит-I, бернессит) – 1.0-3.5 и более мг-экв/г, и от катионов редких (La, Sr, W, Li) и щелочных (Na, K, Cs) к катионам тяжелых (Co, Pb, Cu, Mo) металлов.
3. Обменная емкость Fe-сорбционных типов по катионам тяжелых металлов составляет для минералов слоистой структуры гётита и ферригидрита 0.12-0.98 мг-экв/г, минерала координационной структуры гематита - 0.01-0.28 мг-экв/г. Fe-минералы независимо от их структуры характеризуются наибольшей поглотительной способностью к катионам Cu^{2+} и Pb^{2+} , наименьшей – к катионам Mn^{2+} и Co^{2+} .
4. Обменный комплекс всех сорбционных типов ЖМО состоит из главных катионов океанской воды – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Mn^{2+} (для Mn-минералов), вклад которых в обменную емкость минералов составляет ~ 98%.
5. Сорбция катионов щелочных металлов независимо от их концентрации в растворах протекает по ионообменному механизму, характеризующемуся эквивалентностью и обратимостью обмена между собой. Механизм сорбции катионов тяжелых металлов является необратимым эквивалентным (для катионов Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) или сверхэквивалентным (для катионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и Pb^{2+}) в зависимости от их концентрации в растворах. Для всех Mn-сорбционных типов установлена частичная, не более 15-18% , обратимость обмена катионов тяжелых металлов как на катионы Na^+ , так и при их взаимном обмене.
6. Установлены различные параметры, оказывающие влияние на сорбционные показатели ЖМО. Из минералогических параметров наибольшее значение имеют минеральный состав и соотношение рудных минералов, из химических – содержание MnO_2 , $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fe_2O_3), физико-химических параметров растворов – концентрация и природа сорбируемых ионов металлов.
7. Определены области применения вернадитового и бузерит-бернессит-асболоанового сорбционных типов ЖМО для решения ряда технологических и экологических проблем, связанных с очисткой водных бассейнов от катионов токсичных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 09-05-01050.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез и сорбционные свойства гидратированного диоксида марганца слоистой структуры, насыщенного катионами s-, p- и d-элементов / *Новиков Г.В., Куликова Л.Н., Богданова О.Ю. и др.* // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. № 2. С. 212-222.
2. *Андреев С. И.* Металлогения железомарганцевых образований Тихого океана. СПб.: Недра, 1994. 191 с.
3. *Батурин Г.Н.* Геохимия железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука. 1986. 328 с.
4. *Волков И.И.* Железо-марганцевые конкреции // Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979. С. 414-467.
5. Железо-марганцевые корки и конкреции подводных гор Тихого океана / *Богданов Ю.А., Сорохтин О.Г., Зоненшайн Л.П.* и др. М.: Наука, 1990. 229 с.
6. *Кронен Д.* Подводные минеральные месторождения. М.: Мир, 1982. С.72-190.
7. *Рой С.* Месторождения марганца. М.: Мир, 1986. 520 с.
8. *Скорнякова Н.С.* Химический состав железо-марганцевых конкреций Тихого океана // Железомарганцевые конкреции Тихого океана. Тр. ИО АН СССР. М.: Наука, 1976. Т. 109. С. 190-240.

9. *Burns R.G., Burns V.M.* Manganese nodule authigenesis: mechanism for nucleation and growth // *Nature*. 1975. V. 255. P. 130-131.
10. *Glasby G.* Manganese nodules research in Federal Republic of Germany: a review // *Mar. Mining*. 1984. V.4 № 4. P. 355-402.
11. *Goldberg E.D.* Marine geochemistry. 1. Chemical scavengers of the sea // *J. Geol.* 1954. V. 62. № 3. P. 249-265.
12. *Halbach P., Sherhag C., Hebisch V., Marchig V.* Geochemical and mineralogical control of different genetic types of deep-sea nodules from the Pacific ocean // *Miner. Deposita*. 1981. V.16. № 1. P. 59-84.
13. *Варенцов И.М., Зайцева Л.В., Путилина В.С.* Экспериментальные исследования роли главных ионов морской воды в процессе поглощения Cu (II) 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 2. Эксперименты по оценке роли главных ионов морской воды и растворённого органического вещества в процессе сорбции Cu (II) на 7 Å MnO₂ (бёрнессите) // *Лит. и полез. ископаемые*. 1988. № 5. С. 88-100.
15. *Пронина Н.В., Варенцов И.М.* О специфике поглощения Ni и Co из морской воды природными гидроокислами железа и марганца // *Докл. АН СССР*. 1973а. Т. 210. № 4. С. 944-947.
16. *Тихомиров В.Н.* Исследование состояния и сорбционного поведения металлов на границе вода – дно методом меченых атомов // *Железо-марганцевые конкреции Центральной части Тихого океана*. М.: Наука, 1986. С. 270-283.
17. *Челищев Н.Ф., Грибанова Н.К.* Сорбционные свойства железомарганцевых океанических конкреций // *Геохимия*. 1983. № 5. С. 770-777.
18. *Челищев Н.Ф., Грибанова Н.К.* Обменные реакции и формы нахождения металлов в океанических железомарганцевых конкрециях // *Минерал. журнал*. 1985. Т. 7. № 4. С. 3-10.
19. *Balistreri L.S., Murray J.W.* The surface chemistry of δ-MnO₂ in major ion seawater // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1982а. V. 46. P. 1040-1052.
20. *Balistreri L.S., Murray J.W.* The absorption of Cu, Zn, Pb and Cd on goethite from major ion seawater // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1982б. V. 46. P. 1253-1265.
21. *De Carlo, E.H.* Separation of lathanide series elements in marine Fe-Mn crusts dy ion-exchange chromatography and determination dy ICP // *AES. Sep.Sci. Nechnol.* 1990. V. 25 (6) P. 781-798.
22. *Krauskopf K.B.* Separation of manganese from iron in sedimentary processes // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1957. V. 12. № 1-2. P. 61-84.
23. *Li Y.H.* Ultimate removal mechanism of elements from the ocean // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1981. V. 45. № 10. P. 1659-1664.
24. *Loganathan P., Burau R.G.* Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1973. V. 37. P. 1277-1293.
25. *Murray J.W., Healy T.W., Fuerstenau D.W.* The adsorption of aqueous metal on colloidal hydrous manganese oxide. In *Adsorption from aqueous Solution* (W.J. Weber Jr., E.Matijeve, eds.) // *Amer.Chem. Soc. Adv. Chem Ser.* 1968. V. 79. P. 74-90.
26. *Nishoyame t., Kita H. e.a.* The absorption behavior of metal ions on manganese nodules // *J. Min. and Met. Init. Jap.* 1984. V. 100. № 11. P. 587-591.
27. *Новиков Г.В.* Методы оценки сорбционных свойств железомарганцевых отложений Мирового океана. М.: Граница, 2005. 48 с.
28. *Богданова О.Ю., Горшков А.И., Новиков Г.В., Богданов Ю.А.* Минеральный состав морфогенетических типов железо-марганцевых рудных образований Мирового океана // *Геология рудных месторождений*. 2008. Т. 50. № 6. С. 526-534.
29. *Гипергенные окислы железа / Ред. Н.В. петровская*. М.: Наука, 1975. 207 с.
30. *Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А.* Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
31. *Новиков Г.В.* Вторичная пористость железо-марганцевых образований Тихого океана // *Записки ВМО*. 1996. № 1. С. 37-47.
32. *Новиков Г.В.* Океанические железо-марганцевые образования – сорбенты ионов металлов: химико-минералогический аспект // *Записки ВМО*. 1996. № 3. С. 38-51.
33. *Новиков Г.В., Яшина С.В.* Геохимия, минералогия и сорбционная способность кобальтомарганцевых корок Тихого океана (Магеллановы горы) // *Кобальтоносные железомарганцевые корки Тихого океана*. СПб.: ВНИИОкеангеология. 1993а. С. 72-81.
34. *Новиков Г.В., Скорнякова Н.С.* Сорбционные особенности океанских железомарганцевых конкреций и корок // *Геохимия*. 1998. № 5. С. 505-517.
35. *Новиков Г.В., Мурдмаа И.О.* Ионообменные свойства океанских железомарганцевых конкреций и вмещающих пелагических осадков // *Лит. и полез. ископаемые*. 2007. № 2. С. 153-186.
36. *Новиков Г.В., Викентьев И.В., Богданова О.Ю.* Сорбция катионов тяжелых металлов низкотемпературными отложениями гидротермальных полей Тихого океана // *Геология рудных месторождений*. 2006. Т. 48. № 4. С. 351-374.

37. Новиков Г.В., Свальнов В.Н., Богданова О.Ю., Сивцов А.В. Ионообменные свойства минералов марганца и железа океанских микроконкреций // Лит. и полез. ископаемые. 2010. № 5. С. 461-476.
38. Новиков Г.В., Батулин Г.Н. Сорбционная активность океанских и морских железомарганцевых конкреций и корок различного химического и минерального составов // Океанология. 1997. Т. 37. №4. С. 525-531.
39. Новиков Г.В., Андреев С.И., Аникеева Л.И. Сорбционная активность железомарганцевых образований океана // Литосфера океана: состав, строение, развитие, прогноз и оценка минеральных ресурсов. СПб.: ВНИИОкеангеология. 1995. С. 291-304.
40. Челищев Н.Ф., Грибанова Н.К., Новиков Г.В. Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. М.: Недра, 1992. 317 с.
41. Новиков Г.В. Модифицированные океанические железомарганцевые конкреции – высокоселективный сорбент металлов // Методы получения и использования модифицированных природных сорбентов. М.: ИМГРЭ, 1988. С. 61-80.
42. Новиков Г.В. К вопросу о формах некоторых элементов в составе океанских железомарганцевых образований (по экспериментальным данным) // Океанология. 1997. Т. 37. № 3. С. 373-380.
43. Новиков Г.В. Модифицированные океанические железомарганцевые конкреции – высокоселективный сорбент металлов // Методы получения и использования модифицированных природных сорбентов. М.: ИМГРЭ, 1988. С. 61-80.
44. Новиков Г.В., Яшина С.В., Михайлов А.В. Сорбционная очистка сточных вод гальванического производства от цветных металлов на океанических конкрециях // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата. 1992. № 10 С. 62-65.
45. Новиков Г.В. Сорбционная очистка сточных вод гальванического производства от цветных металлов на океанских железомарганцевых корках // Цветная металлургия. 1996. № 2-3. С. 43-49.

К ВОПРОСУ О ТЕКСТУРНО-СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ И ИЗМЕЛЬЧАЕМОСТИ ХРОМИТОВЫХ РУД КАРЕЛИИ

Кевлич В.И., Кукушкина П.И.

Учреждение Российской академии наук Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск

Были изучены технолого-минералогические показатели проб хромитовых руд Аганозерского и Шалозерского месторождений Бураковского массива.

К наиболее информативным генетическим характеристикам руд относятся текстурно-структурные параметры, отражающие не только условия минералообразования, но и оказывающие влияние на выбор крупности дробления руды, определяющие число стадий дробления, степень раскрытия рудных минералов, свойства, глубину обогащения и потери ценного компонента в хвостах [6, 7].

На материале проб с ГХГ (главный хромитовый горизонт) Аганозерского месторождения было проведено определение селективности раскрытия основного рудного минерала в процессах измельчения и влияние на последующую эффективность разделения и выбор крупности для обогащения хромитовых руд. Геолого-минералогическое опробование хромитовых руд Аганозерского месторождения проводилось в пределах ГХГ с учетом основных текстурно-структурных особенностей руд.

В генетическом отношении ГХГ представляет стратиформную залежь, слою которой обособляются в породы, в разной степени обогащенные хромитом. Мощность горизонта 0,27-2,10 м и до 3,10 м. По литологическому составу четко выделяется подошва интервала, проведенная по границе между хромитсодержащими (6,20% Cr₂O₃) апонеродитовыми пойкилитовыми серпентинитами и хромитовыми пироксенсодержащими аподунитовыми серпентинитами. Верхняя граница богатых руд здесь также литологическая. Перекрываются они безрудными апонеродитовыми серпентинитами (Cr₂O₃ – 0.48%) [3, 4].

Текстуры руд, слагающих ГХГ, изучались визуально и микроскопически в шлифах и аншлифах и в измельченном материале. Среди основных текстур – ритмично-полосчатая, ветвисто-полосчатая, вкрапленная. Для вкрапленной более подходит термин микротекстуры вследствие малых (0,03-0,2 мм) размеров кристаллов хромита, образующих пойкилитовую вкрапленность в крупных и гигантских (до 10 мм) ойкокристаллах моноклинного пироксена. Структура массивных руд полигональная - дорастания, структура вкрапленных руд - идиоморфнозернистая. Преобладают, однако, руды с вкрапленной микротекстурой.

Основные элементы морфологии хромита – габитус кристаллов октаэдрический, облик для большинства зерен - идиоморфный, а для части - ксеноморфный.

Минеральный состав пробы ГХГ с интервала 0,27 – 2,10 м в весовых % - пироксен- 23,75; хромит- 57,8; серпентин - 17,6; оливин - 0,86; плагиоклаз - 0,17; магнетит - 0,12 и ед. зерна - карбонат, биотит, пирит, кварц, тальк, анатаз, циркон, апатит, сфен, пирротин, рутил, роговая обманка, халькопирит, молибденит, лейкоксен. Минеральный состав пробы с интервала 0,27-3,10 м в весовых % - хромит - 39,77; пироксен - 30,8; серпентин - 28,0; плагиоклаз - 0,3; карбонат - 0,5; магнетит - 0,53 и ед. зерна – карбонат, биотит, пирит, кварц, тальк, анатаз, циркон, апатит, сфен, пирротин, рутил, роговая обманка, халькопирит, молибденит, лейкоксен.