

УДК 549.32

АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СУЛЬФИДАМИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ БРОКЕН СПУР И ТАГ АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА

© 2020 г. Г. В. Новиков^{a, *}, Н. А. Шульга^a, Н. В. Лобус^a, О. Ю. Богданова^a

^aИнститут океанологии им. П.П. Шишова РАН,
Нахимовский проспект, 36, Москва, 117997 Россия

*e-mail: gnovikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.03.2018 г.

После доработки 06.08.2018 г.

Принята к публикации 22.07.2019 г.

В статье приведены результаты изучения минерального и химического состава образцов сульфидных отложений из гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ Срединно-Атлантического Хребта. Основные минералы в образце поля Брокен Спур – марказит, пирротин, пирит, халькопирит и сфалерит; в образце из ТАГ – халькопирит, пирит и марказит. Установлено, что эти сульфидные минералы железа, меди и цинка являются природными ионообменниками и относятся к классу адсорбентов. Обменная емкость сульфидных минералов по катионам тяжелых металлов – Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} находится в диапазоне 0.022–0.32 мг-экв/г. В продуктах обменных реакций минеральный состав сульфидных отложений сохраняется, и новые фазы не появляются. Высказано предположение, что адсорбированные катионы тяжелых металлов заселяют либо вакантные катионные, либо межузловые дефектные позиции в структурах сульфидных минералов. Прочность связи адсорбированных катионов тяжелых металлов с основными структурными элементами минералов низкая, что подтверждается высоким их извлечением в кислой среде. Результаты экспериментов по адсорбции-десорбции указывают на две формы нахождения катионов тяжелых металлов в сульфидных минералах – сорбированную (основную) и химически связанную.

Ключевые слова: сульфидные отложения, гидротермальные поля, адсорбция, катионы тяжелых металлов.

DOI: 10.31857/S0024497X20010061

Гидротермальные системы приурочены к вулканически активным структурам океанского дна, прежде всего к рифтовым зонам срединно-океанических хребтов, и являются источником вещества для формирования залежей массивных полиметаллических сульфидных руд [Богданов, Сагалевич, 2002]. Высокотемпературный гидротермальный раствор достигает поверхности дна, и в результате его смешивания с холодными придонными океанскими водами часть химических элементов осаждается, главным образом, в виде сульфидных фаз. Эти фазы формируют трубу вокруг гидротермальных источников, а их ассоциации, слагающие реликтовые и действующие трубы, образуют сульфидную гидротермальную постройку (“холм”). При этом на ранних стадиях ее формирования накапливаются относительно более высокотемпературные разновидности отложений медной и медно-цинковой специализации [Лисицын и др., 1990; Бортников и др., 2004; Бортников, Викентьев, 2005]. Современные “черные курильщики” являются уникальной

природной лабораторией, на примере которой возможно исследование различных аспектов функционирования гидротермальных систем [Богданов и др., 2006; Hannington et al., 2011]. Это связано, в первую очередь, с перспективами освоения океанских рудных месторождений и их высокой экономической ценностью, которая определяется присутствием в них значительного количества металлов. Для гидротермальных сульфидов это, прежде всего, медь и цинк, железо. Кроме них в сульфидных минералах присутствуют, хотя и в значительно меньших количествах, золото, свинец, серебро, кобальт, никель, кадмий, барий, селен, индий и другие элементы, которые могут быть попутно извлечены при переработке сульфидных руд.

Однако, с научной точки зрения, интересны и другие аспекты, в частности, выяснение механизмов концентрирования катионов тяжелых металлов в сульфидных минералах. Понятно, что в качестве основного способа накопления этих металлов следует рассматривать их соосаждение из

гидротермального раствора вместе с главными элементами сульфидных минералов при его смешении с океанской водой. Данный механизм может быть реализован только при условии постоянного присутствия катионов тяжелых металлов в гидротермальном растворе или в океанской воде, с которой он смешивается, в момент осаждения сульфидных минералов. Однако возможен и другой механизм – сорбционный, который не связан непосредственно с осаждением сульфидов и может действовать в течение всего времени формирования сульфидных залежей.

В 1960–1970 гг. прошлого века было проведено несколько экспериментов по сорбции катионов тяжелых металлов (Cd^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}) на природных сульфидах из месторождений на континентах: сфалерите (ZnS) и миллерите (NiS), при комнатной температуре и атмосферном давлении [Вольхин, Львович, 1968а, б; Львович, Вольхин, 1968, 1970; Рябчиков и др., 1962], а также при повышенных параметрах – температуре 550°C и давлении 1000 кг/см^2 [Челищев, 1973]. В результате этих исследований было установлено частичное изоморфное замещение катионов Zn^{2+} – катионами Cd^{2+} , Fe^{2+} и Cu^{2+} и катионов Ni^{2+} – катионами Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} , в соответствующих сульфидных минералах. Кроме того, при обмене катионов Zn^{2+} на катионы Cd^{2+} наблюдалось образование холиита (CdS), а при замещении цинка катионами Fe^{2+} происходило также образование пирротина. Н.О. Phillips и К.А. Kraus [1963], изучая адсорбционные свойства холиита, пришли к выводу, что его можно использовать для извлечения из растворов Cu^{2+} , Hg^{2+} и Ag^+ . В те годы глубоководные полиметаллические сульфидные отложения еще не были открыты, а, следовательно, не были изучены их ионообменные свойства. Однако вплоть до настоящего времени эти аспекты остаются слабо освещенными, а проблема в целом – актуальной. Целью данной работы являлось изучение обменных реакций между катионами тяжелых металлов и глубоководными полиметаллическими сульфидными отложениями различного минерального состава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовались два образца гидротермальных сульфидных отложений, отобранных в 47-м рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш” (2002 г.) при помощи глубоководных обитаемых аппаратов “Мир-1” и “Мир-2” на гидротермальных полях Брокен Спур и ТАГ Срединно-Атлантического хребта (САХ).

Гидротермальное поле Брокен Спур, площадью 6000 м^2 , расположено в пределах одного из сегментов рифта САХ длиной 61 км, в 100 км к югу от трансформного разлома Атлантис. Рифто-

вая долина шириной около 5 км (на широте гидротермального поля) и глубиной до 3200–3300 м ограничена тектоническими уступами. Поверхность рифтовой долины сложена базальтами и практически лишена покрова рыхлых осадков. Гидротермальный раствор достигает температуры 364°C при рН флюида 3.9 [Mitchell et al., 1998; Богданов и др., 2008; Леин, Иванов, 2009]. В отличие от поля ТАГ, в пределах этого поля индивидуальные постройки разделены участками дна, в которых обнажаются вулканы фундамента [Богданов, Сагалевич, 2002]. Из исследованных гидротермальных полей, связанных с базальтовым вулканизмом, гидротермальное поле Брокен Спур является самым молодым, его гидротермальная активность началась не более 1000 лет назад [Mitchell et al., 1998; Богданов и др., 2006].

Образец 4354-5 отобран на поле Брокен Спур, с цоколя у подножья активной постройки Вайт Машрум, с глубины 3047 м. Образец представляет собой вершину гидротермального холма, который образовался в зоне разгрузки рудоносного гидротермального раствора, поднимающегося к поверхности дна по многочисленным мелким подводным каналам. Поверхность образца покрыта тонкой пленкой гидроксидов железа, что свидетельствует о завершении восстановительных и проявлении окислительных процессов. Основными минеральными фазами рудных отложений являются сульфиды железа и цинка, с небольшой примесью сульфидов меди. Под поверхностной гидроксидной пленкой, в верхней части массивных отложений по трещинам развивается ангидрит.

Гидротермальное поле ТАГ расположено в пределах сегмента низкосрединного Срединно-Атлантического хребта длиной около 40 км, ограниченного с севера и юга нетрансформными смещениями. Поле находится примерно в центре сегмента, на вершине вулканического свода рифтовой долины, возвышающегося более чем на 500 м относительно расположенных к северу и югу участков внутреннего рифта [Богданов и др., 2008]. Осевая рифтовая долина характеризуется расчлененным рельефом, обусловленным не только вулканическими и тектоническими процессами, но также развитием процессов выравнивания [Rona et al., 1985; Лисицын и др., 1990]. Эти процессы связаны с интенсивным переотложением осадочного материала с краевых тектонических уступов в рифтовую долину. Особенностью рифтовой долины в районе поля ТАГ является присутствие приподнятого участка восточнее оси срединного, который прилегает к восточному краевому тектоническому уступу. В пределах этого участка находится активное высокотемпературное гидротермальное поле [Thompson et al., 1985]. Продолжительность гидротермального сульфидного рудоотложения составляет около 100000 лет

[James et al., 1995; Богданов и др., 2006]. Активная высокотемпературная постройка обнаружена у подножья небольшого (диаметром 500 м и высотой 35 м) молодого вулканического купола, расположенного в 2.4 км к востоку от оси спрединга и на расстоянии примерно в 1 км от краевого уступа рифтовой долины. Зафиксированная температура гидротермального флюида составляет 290–320°C при рН флюида 3.1 [Леин, Иванов, 2009]. Цоколь практически полностью сложен крупными сульфидными обломками, поверхность которых со всех сторон покрыта бурой пленкой оксидных минералов железа.

Образец 4342-4 отобран в зоне “черных курильщиков” поля ТАГ с глубины 3618 м. Образец представляет собой активную гидротермальную трубу высотой 27 см и диаметром 18 см. Минеральный состав гидротермального образования преимущественно пирит-халькопиритовый. Центральный полый подводный канал инкрустирован крупными кристаллами халькопирита.

Для проведения экспериментов по сорбции катионов тяжелых металлов на сульфидных минералах использовались 0.5 М растворы их солей – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. С целью уменьшения влияния компонентов, содержащихся в полиминеральной матрице сульфидов, на процесс сорбции катионов тяжелых металлов, предварительно были выделены липиды и удалена кристаллическая сера экстракцией хлористым метиленом по методике, описанной в работе [Шульга и др., 2010]. Оба образца растирались в агатовой ступке до однородной тонкодисперсной массы. Эксперименты по сорбции проводились в статическом режиме при следующих условиях: $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, соотношении жидкой и твердой фаз Ж : Т = 100, интенсивном перемешивании; длительность эксперимента составила 10 суток. Десорбция катионов металлов из соответствующих катионных форм сульфидных минералов проводилась 1 М раствором HCl при Ж : Т = 100 в течение 4 часов.

Определение содержаний катионов металлов в образцах до и после сорбции выполнялось методами ИСП-МС и ИСП-АЭС [Карандашев и др., 2007] с использованием спектрометров iCAP-6500 и X-7, соответственно (ThermoScientific, USA) в Аналитическом сертифицированном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Минеральный состав сульфидных отложений

Исследования минерального состава образцов сульфидных отложений из полей Брокен Спур (обр. 4354-5) и ТАГ (обр. 4324-4) позволили уста-

новить в них идентичный набор основных рудных минералов – пирит, марказит, халькопирит, но разные соотношения между ними (табл. 1). Кроме того, в образце 4354-5 поля Брокен Спур к основным минералам относится также пирротин (18%), присутствующий в двух модификациях – моноклинный и гексагональный, и сфалерит (10%). В виде примеси присутствуют вюрцит (5%), сера (3%) и гетит (6%), обнаруженный на внешней поверхности образца. В образце 4324-4 поля ТАГ среди основных минералов резко преобладает халькопирит (53%), содержание пирита и марказита соответственно 23 и 16%, в качестве примесей присутствуют ковеллин (2%) и сфалерит (2.5%).

Химический состав сульфидных отложений

Несмотря на сходный минеральный состав сульфидных отложений и близкое содержание Fe в образцах 4354-5 поля Брокен Спур и 4324-4 и поля ТАГ – 42.63 и 40.38 мас. % (табл. 2), в них установлены различия в содержании других основных элементов – Cu и Zn. Так, образец поля Брокен Спур обогащен Zn – 9.95 и обеднен Cu – 1.51 мас. %, а в образце поля ТАГ наблюдается противоположная картина – содержания Zn и Cu составляют соответственно 1.90 и 11.81 мас. %. Содержание тяжелых (Ni, Co, Cd, Pb) металлов в этих же образцах существенно различается (см. табл. 2). Образец 4354-5 поля Брокен Спур характеризуется низким содержанием Ni и Co – 2.0 и 1.4 г/т соответственно, и высоким содержанием Cd и Pb – 255 и 420 г/т. В образце 4324-4 поля ТАГ содержание Ni остается таким же низким – 2.2 г/т, тогда как содержание Co возрастает до 108 г/т. По сравнению с образцом поля Брокен Спур, содержание Cd и Pb в образце поля ТАГ значительно ниже, концентрации этих элементов составляют 52.4 и 121 г/т соответственно.

Обменные реакции катионов тяжелых металлов

Поведение образцов сульфидных отложений, различающихся по минеральному и химическому составу, было изучено в растворах солей никеля, кобальта, кадмия и свинца. Взаимодействие твердых и жидких фаз приводит к обменным реакциям между катионами сульфидных минералов и катионами тяжелых металлов, содержащихся в растворах, в результате чего существенно увеличивается содержание тяжелых металлов в обоих типах сульфидных отложений. При этом наблюдается дифференцированное поглощение катионов тяжелых металлов, которое зависит от минерального состава отложений. После эксперимента содержание (г/т) катионов тяжелых металлов в образцах 4354-5 поля Брокен Спур и 4324-4 поля ТАГ было следующим: Ni – 1103 и 1256; Co – 655

Таблица 1. Минеральный состав полиметаллических сульфидных руд гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ в исходных образцах и после сорбции катионов металлов

Название минерала	Формула	Содержание минералов в исходном образце и его катионных формах, %				
		исходный образец	Ni	Co	Cd	Pb
Поле Брокен Спур (обр. 4354-5)						
Марказит	FeS ₂	23	30.5	26	31	24
Пирротин (моноклинный + гексагональный)	Fe _{1-x} S	18	17	15	18	7
Пирит	FeS ₂	16	20.5	18	15	15
Сфалерит	ZnS	10	12	9	12.5	11
Халькопирит	CuFeS ₂	9	6	5	5	7
Гетит	FeOOH	6	2.5	4	4	3
Вюрцит	ZnS	5	4	3	2	4
Сера	S	3	2.5	3	1	4
Англезит	PbSO ₄	—	—	—	—	12
Σ		90	95	83	94.5	87
Поле ТАГ (обр. 4342-4)						
Халькопирит	CuFeS ₂	53	47	47	33	47
Пирит	FeS ₂	23	31	31	36	30.5
Марказит	FeS ₂	16	16	16	25	15
Ковеллин	CuS	2	0.5	0.5	—	—
Сфалерит	ZnS	2.5	2.5	2.5	4.5	2.5
Англезит	PbSO ₄	—	—	—	—	2.5
Σ		96.5	97	97	98.5	97.5

Таблица 2. Содержание элементов в полиметаллических сульфидах гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ в исходном состоянии, после сорбции и десорбции катионов металлов

Состояние образца	Fe	Cu ¹	Zn ²	S ³	Ni	Co	Cd	Pb	Ca	Mg	Na	K
	мас. %				г/т							
Поле Брокен Спур (обр. 4354-5)												
Исходный	42.63	1.51	9.95	23.80	2.0	1.4	255	420	80.5	129	975	88.4
После сорбции	42.6	1.50	$\frac{8.81}{0.63}$	23.80	1103	655	17930	29878	34.1	<5.0	144	68.6
После десорбции	42.6	1.50		23.80	185	177	9768	1797	<24.0	<5.0	93.7	48.6
Поле ТАГ (обр. 4324-4)												
Исходный	40.38	11.80	1.90	31.74	2.2	108	52.4	121	220	205	2413	196
После сорбции	40.15	$\frac{11.26}{1.37}$	$\frac{0.61}{1.90}$	20.55	1256	658	593	15355	29.1	<5.0	127	63.4
После десорбции	40.08				14.7	79.1	29.0	10696	27.0	<5.0	90.6	47.1

Примечание. Содержания элементов Ca, Mg, Na, K после сорбции и десорбции представлены средними значениями. Содержание Ca < 24.0 и Mg < 5.0 – меньше предела обнаружения. Для образца из поля ТАГ: ¹ – в числителе среднее содержание катионов Cu²⁺ после сорбции Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, в знаменателе – после сорбции Pb²⁺; ² – в числителе среднее содержание Zn²⁺ после сорбции катионов Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, в знаменателе – после сорбции Pb²⁺; ³ – в числителе среднее содержание S²⁻ после сорбции катионов Pb²⁺. Для образца из поля Брокен Спур: ² – в числителе среднее содержание Zn²⁺ после сорбции катионов Co²⁺, Ni²⁺, в знаменателе – после сорбции катионов Pb²⁺.

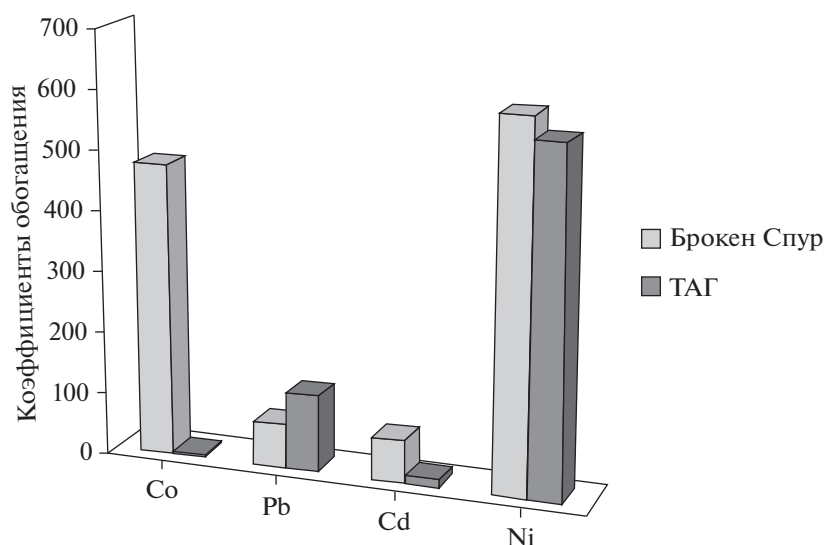


Рис. 1. Коэффициенты обогащения полиметаллических сульфидных отложений гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ после сорбции катионов тяжелых металлов.

и 658; Cd – 17930 и 593; Pb – 29878 и 15355 соответственно (см. табл. 2). Таким образом, катионы Ni^{2+} практически одинаково, а Co^{2+} – совершенно одинаково поглощаются обоими образцами, тогда как катионы Cd^{2+} и Pb^{2+} – более заметно концентрируются в образце 4354-5, по сравнению с образцом 4324-4.

В то же время максимальные коэффициенты обогащения по катионам Ni^{2+} наблюдаются в обоих образцах (604 и 568), а по катионам Co^{2+} – в образце 4354-5 (483); минимальный коэффициент обогащения среди всех катионов тяжелых металлов также относится к катионам Co^{2+} – 6 (рис. 1). Катионы Cd^{2+} и Pb^{2+} по значениям коэффициента обогащения занимают промежуточное положение между катионами Ni^{2+} и Co^{2+} , коэффициенты обогащения по которым одинаковы в сульфидных рудах образца 4354-5 поля Брокен Спур – 70 и 71, а в образце 4324-4 поля ТАГ – различаются на порядок: Cd^{2+} – 11, Pb – 127 (см. рис. 1). Однако рассчитанные коэффициенты обогащения катионов тяжелых металлов являются относительными величинами, зависящими от содержания каждого из них в исходном образце.

Обменные реакции с участием катионов тяжелых металлов в обоих образцах сопровождается дифференцированным извлечением катионов щелочных и щелочно-земельных металлов из сульфидных минералов. Катионы Mg^{2+} извлекаются из них практически полностью, значительное извлечение характерно и для катионов Na^{+} – 85.0–94.7%. Извлечение катионов Ca^{2+} и K^{+} из образца 4324-4 поля ТАГ происходит более интенсивно, по сравнению с извлечением этих же катионов из сульфидов образца 4354-5 поля Бро-

кен Спур – 86.7 и 57.6% и 67.7 и 22.6% соответственно (см. табл. 2). Следовательно, катионы щелочных и щелочно-земельных металлов составляют обменный комплекс сульфидных минералов.

Несмотря на заметное относительное увеличение содержания каждого катиона тяжелых металлов, обменная емкость сульфидных минералов является низкой (табл. 3). Значения емкости (мг-экв/г) образцов из полей Брокен Спур и ТАГ по катионам Ni^{2+} близкие – 0.037 и 0.043, по Co^{2+} одинаковые – 0.022; значения обменной емкости по катионам Cd^{2+} и Pb^{2+} в образце из поля Брокен Спур – соответственно 0.32 и 0.29, тогда как в образце из поля ТАГ – 0.011 и 0.15. Полученные данные свидетельствуют о том, что поглощение катионов Co^{2+} и Ni^{2+} , скорее всего, не зависит от минерального состава сульфидных залежей, тогда как катионы Cd^{2+} и Pb^{2+} интенсивнее адсорбируются на образце поля Брокен Спур, в котором преобладают сульфиды железа (марказит, пирротин и пирит), по сравнению с образцом поля ТАГ, где основным минералом является халькопирит (см. табл. 1). Обменную емкость сульфидных отложений с разным минеральным составом в отношении катионов тяжелых металлов можно представить в виде следующих рядов:

1) для марказита, пирротина, пирита (поле Брокен Спур): $Co < Ni < Pb < Cd$;

2) для халькопирита, пирита, марказита (поле ТАГ): $Cd < Co < Ni < Pb$.

Таким образом, установленные, хотя и довольно низкие, значения обменной емкости глубоководных сульфидных отложений позволяют отнести их к природным адсорбентам. Сравнение

Таблица 3. Обменная емкость (мг-экв/г) сульфидных отложений гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ

Поле, № образца	Основные минералы	Ni	Co	Cd	Pb
Брокен Спур, обр. 4354-5	Марказит, пирротин, пирит, сфалерит	0.037	0.022	0.32	0.29
ТАГ, обр. 4324-4	Халькопирит, пирит, марказит	0.043	0.022	0.011	0.15

Таблица 4. Обменная емкость (мг-экв/г) известных минеральных ионообменников

Минеральные ионообменники	Преобладающие минералы	Емкость по катионам		Источники данных
		щелочных металлов	тяжелых металлов	
Глины	Флогопит	0.01–0.16		[Гримм, 1967; Кокотов, 1980]
	каолинит	0.03–0.15		
	хлорит	0.10–0.40		
	гидрослюда	0.10–0.40		
	галлуазит	0.40–0.50		
	монтмориллонит	0.80–1.50		
	нонотронит	0.55–1.20		
	вермикулит	1.00–1.50		
Океанские пелагические осадки: типы ГР, РГ, МПГ тип ЭГЦ	Полевые шпаты, кварц;	0.24–0.27	0.01–0.03	[Новиков, Мурдмаа, 2007]
	смектит, гидрослюда,	0.10–0.37	0.20–1.60	
	хлорит;	0.45–0.65	0.30–1.40	
	смектит, смешанослойный иллит-смектит, филлипсит			
Цеолиты	Морденит, эрионит;	1.05–1.35	1.50–1.80	[Челищев и др., 1984, 1987, 1988]
	клиноптилолит;	1.10–1.45	1.70–1.95	
	филлипсит	1.50–2.13	–	
Океанские железомарганцевые образования	Бузерит-I, асболан-бузерит;	0.85–1.20	1.50–2.55	[Новиков, 2011, 2018; Новиков и др., 2006]
	бузерит-I, бернессит;	0.95–1.10	1.80–3.35	
	бернессит;	1.05–1.25	1.85–3.00	
	Fe-вернадит, Mn-ферроксигит	0.70–1.10	1.30–2.85	
	гетит;	–	0.50–1.00	
	ферригидрит;	0.35–0.45	0.10–0.75	
	гематит	0.10–0.15	0.020–0.30	
Глубоководные полиметаллические сульфиды	Марказит, пирротин, пирит, сфалерит;	–	0.022–0.32	Настоящая статья
	халькопирит, пирит, марказит	–	0.022–0.15	

Примечание. Гр – глинисто-радиоляриевый ил, РГ – радиоляриево-глинистый ил, МПГ – миопеллагтческая глина, ЭГЦ – эвпеллагтческая глина с филлипситом.

сульфидных минералов с другими природными минералами-сорбентами показывает, что по значениям обменной емкости они близки гематиту, Fe_2O_3 , – одному из основных минералов океанских низкотемпературных гидротермальных железистых отложений, а также слоистым алюмоси-

ликатным минералам – флогопиту, каолиниту и хлориту (табл. 4), на поверхности которых происходит поглощение катионов металлов.

Несмотря на то, что обменные реакции с катионами тяжелых металлов протекают на поверхности сульфидных минералов, представляло инте-

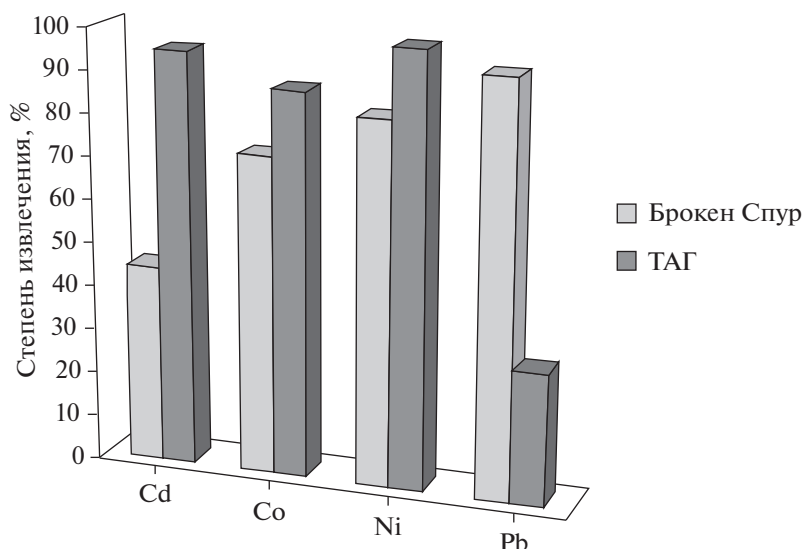


Рис. 2. Степень извлечения адсорбированных катионов тяжелых металлов из полиметаллических сульфидных отложений гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ.

рес проанализировать состав сульфидных отложений после процесса адсорбции. Результаты исследований показали, что минеральный состав сульфидных отложений в образцах обоих гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта в целом сохраняется при некоторых изменениях содержания отдельных минералов (см. табл. 1). Однозначно ответить на вопрос, каким минералом поглощаются катионы тяжелых металлов, не представляется возможным, поскольку мы имеем дело не с отдельными сульфидными минералами, а с их ассоциацией. Наибольшие изменения в образце 4354-5 поля Брокен Спур наблюдаются после адсорбции катионов Ni^{2+} – возрастают содержания марказита и пирита, и Pb^{2+} – более чем в два раза уменьшается содержание пирротина. В образце 4324-4 поля ТАГ, после адсорбции катионов Ni^{2+} , Co^{2+} и Pb^{2+} наблюдается одинаковый эффект: содержание халькопирита уменьшается, а содержание пирита возрастает.

Среди катионных форм обоих образцов особенно выделяются их Pb-формы, в которых помимо основных сульфидных минералов была идентифицирована новая фаза – англезит $PbSO_4$ с содержанием 12 и 2.5% (см. табл. 1). Образование этой фазы представляется, скорее всего, следующим. Взаимодействие 0.5 М раствора $Pb(NO_3)_2$ с пирротинном (обр. 4354-5) приводит к его частичному (более 50%) растворению, а взаимодействие с ковеллином (обр. 4324-4) – к полному растворению этой фазы. Сульфид-ионы S^{2-} , перешедшие в раствор, окисляются ионами O_2^{2-} , источником которых являются молекулы воды, с образованием сульфат-иона – SO_4^{2-} , то есть про-

текает окислительно-восстановительная реакция. Следовательно, процесс взаимодействия сульфидов железа и меди с азотнокислым раствором состоит из реакции ионного обмена (рассмотренной выше) и реакции окисления-восстановления.

Важным этапом настоящей работы было изучение прочности связи адсорбированных катионов тяжелых металлов с основными элементами кристаллохимической структуры сульфидных минералов, что позволяет, в свою очередь, оценить формы нахождения в них тяжелых металлов. Десорбция поглощенных катионов тяжелых металлов, проводившаяся 1М раствором HCl, сопровождается дифференцированным их извлечением из сульфидных минералов (рис. 2). Извлечение катионов тяжелых металлов из образца 4354-5 поля Брокен Спур возрастает в следующей последовательности: Cd (45.5%) < Co (73.0%) < Ni (88.2%) < Pb (94.0%), в то время как для образца 4324-4 поля ТАГ эта последовательность имеет другой вид: Pb (30.3%) < Co (88.0%) < Cd (95.1%) < Ni (98.8%). Как при адсорбции катионов Ni^{2+} и Co^{2+} ассоциациями марказита, пирротина, пирита (обр. 4354-5) и халькопирита, пирит, марказита (обр. 4324-4), так и при десорбции, извлечение этих металлов мало зависит от минерального состава сульфидных отложений, тогда как для адсорбированных катионов Cd^{2+} и Pb^{2+} такая зависимость прослеживается.

Результаты сорбции–десорбции катионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} сульфидными минералами ставят вопрос об особенностях вхождения этих катионов в кристаллические структуры сульфидов. Несмотря на структурные различия сульфидов

железа, меди и цинка, общим свойством этих минералов является плотная упаковка атомов и, следовательно, ограниченное количество позиций, которые могут быть заселены катионами тяжелых металлов. По мнению В. Онуфриенко [2013а–г]. В структурах пирита, пирротина и халькопирита для них предполагается существование трех позиций: частичное изоморфное замещение адсорбированными катионами основных катионов (Fe, Cu, Zn), вакантные катионные и межузловые дефектные позиции. Близкие способы вхождения элементов-примесей в сульфиды были рассмотрены на примере пирита в работе [Викентьев, 2015].

Сохранение сульфидных минералов в обоих образцах после обменных реакций с участием катионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} свидетельствует, скорее всего, об отсутствии изоморфного замещения структурных катионов Fe^{2+} и Cu^{2+} в кристаллической решетке минералов, несмотря на достаточно высокие содержания адсорбированных катионов: Cd^{2+} – 1.79 и Pb^{2+} – 2.79 и 1.54 мас. % в соответствующих катионных формах образцов (см. табл. 2). Высокое извлечение адсорбированных катионов Ni^{2+} , Co^{2+} и Pb^{2+} (73–94% от общего количества) из образца 4354-5 поля Брокен Спур и катионов Co^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} (88.0–98.8%) из образца 4324-4 поля ТАГ свидетельствует, по-видимому, о равноценности двух других позиций – вакантных катионных и межузловых дефектных, в которых наблюдается слабая связь адсорбированных катионов с основными элементами структуры минералов – Fe^{2+} и Cu^{2+} . Следовательно, можно предположить, что основной формой нахождения катионов тяжелых металлов в сульфидных минералах является сорбированная, а другой их формой – химически связанная, но в значительно меньшем количестве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования глубоководных полиметаллических сульфидных залежей гидротермальных полей Срединно-Атлантического Хребта для изучения ионообменных свойств сульфидных отложений различного минерального состава проведены впервые. Выяснено, что сульфидные минералы железа, меди, цинка, в соответствии со значениями установленной для них обменной емкости по катионам Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} – 0.02–0.32 мг-экв/г, относятся к классу адсорбентов. Сорбция и десорбция катионов Ni^{2+} и Co^{2+} не зависит от минерального состава сульфидных отложений, тогда как для катионов Cd^{2+} и Pb^{2+} наблюдается отчетливая зависимость: в присутствии халькопирита обменная емкость по Cd^{2+} уменьшается более чем на порядок величины, а по Pb^{2+} – в два раза. Результаты экспериментов по адсорбции-десорб-

ции позволяют предполагать, что для катионов тяжелых металлов характерны две формы нахождения в сульфидных минералах – адсорбированная (более 70% от общего количества катионов) и химически связанная. Участие катионов тяжелых металлов в обменных реакциях с различными сульфидными минералами играет важную роль при формировании химического состава глубоководных полиметаллических сульфидных руд.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Подготовка проб к химико-аналитическим работам и минералогическим исследованиям выполнена в рамках темы госзадания № 0149-2019-0005; экспериментальные физико-химические исследования и аналитическое определение катионов металлов проведены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 14-50-00095.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Богданов Ю.А., Сагалевиц А.М.* Геологические исследования с глубоководных обитаемых аппаратов “Мир”. М.: Научный мир, 2002. 304 с.
- Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевиц А.М., Гурвич Е.Г.* Гидротермальный рудогенез океанского дна. М.: Наука, 2006. 527 с.
- Богданов Ю.А., Леин А.Ю., Масленников В.В. и др.* Минералого-геохимические особенности сульфидных руд гидротермального поля Брокен Спур // *Океанология*. 2008. Т. 48. № 5. С. 734–756.
- Бортников Н.С., Симонов В.А., Богданов Ю.А.* Флюидные включения в минералах из современных рифтовых сульфидных построек: физико-химические условия минералообразования и эволюция флюида // *Геология рудных месторождений*. 2004. Т. 46. № 1. С. 74–87.
- Бортников Н.С., Викентьев И.В.* Современное сульфидное полиметаллическое минералообразование в Мировом Океане // *Геология рудных месторождений*. 2005. № 1. С. 16–50.
- Викентьев И.В.* Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // *Геология рудных месторождений*. 2015. Т. 57. № 4. С. 267–298.
- Вольхин В.В., Львович Б.И.* Приготовление труднорастворимых гидратированных сульфидов в гранулированной форме и их сорбционные свойства // *Синтез и свойства ионообменных материалов*. М.: Наука, 1968а. С. 73–77.
- Вольхин В.В., Львович Б.И.* Взаимодействие в системах $NiS-CdSO_4-H_2O$ и $NiS-CdSO_4-H_2SO_4-H_2O$ // *Журнал неорганической химии*. 1968б. Т. 13. Вып. 7. С. 1992–1997.
- Гримм Р.* Минералогия и практическое использование глин. М.: Иностранная Литература, 1967. 510 с.
- Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А. и др.* Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в элементном анализе объектов

- окружающей среды // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 1. С. 12–22.
- Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 132 с.
- Леин А.Ю., Иванов М.В. Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 2009. 576 с.
- Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г. Гидротермальные образования рифтовых зон океана. М.: Наука, 1990. 256 с.
- Львович Б.И., Вольхин В.В. Системы NiS–CuSO₄–H₂O, NiS–H₂SO₄–H₂O, NiS–CuSO₄, H₂SO₄–H₂O // Журнал неорганической химии. 1968. Т. 13. Вып. 2. С. 570–575.
- Львович Б.И., Вольхин В.В. Гетерогенные ионообменные реакции в системах ZnS–CuSO₄–H₂O, ZnS–CuSO₄–H₂SO₄–H₂O, Zn(OH)₂–CuSO₄–H₂O // Журнал неорганической химии. 1970. Т. 15. Вып. 2. С. 520–524.
- Новиков Г.В. Сорбционные типы железомарганцевых образований Мирового океана // Минералого-технологическая оценка месторождений полезных ископаемых и проблемы раскрытия минералов / Под ред. В.В. Щипцова. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. С. 68–82.
- Новиков Г.В. Ионообменные свойства рудных минералов океанских железомарганцевых образований // Мировой океан. Т. III. Твердые полезные ископаемые и газовые гидраты в океане. М.: Научный мир, 2018. С. 355–498.
- Новиков Г.В., Мурдмаа И.О. Ионообменные свойства океанских железомарганцевых конкреций и вмещающих пелагических осадков // Литология и полез. ископаемые. 2007. № 2. С. 153–186.
- 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.
- Онуфриенок В.В. Сравнительный анализ распределения примесных атомов в структуре пирротина золото-содержащих руд // Современные наукоемкие технологии. 2013а. № 3. С. 51–57.
- Онуфриенок В.В. Пирит месторождения “Панимба”: состав, примесные атомы, распределение золота // Современные наукоемкие технологии. 2013б. № 4. С. 78–84.
- Онуфриенок В.В. Анализ позиций примесных атомов в структуре пирита // Современные наукоемкие технологии. 2013в. № 6. С. 186–193.
- Онуфриенок В.В. Сравнительный анализ плотности точечных дефектов в структуре халькопирита и содержание золота в породе // Современные наукоемкие технологии. 2013г. № 9. С. 120–127.
- Рябчиков Д.И., Цитович И.К., Попурджанян М.К. О сравнительной сорбируемости переходных элементов четвертого периода минеральными ионитами // Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. № 4. С. 825–828.
- Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов. М.: Наука, 1973. 203 с.
- Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Новиков Г.В. Равновесия ионного обмена щелочных металлов на природном филлипсита // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 1. С. 138–141.
- Челищев Н.Ф., Б.Г. Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 176 с.
- Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 128 с.
- Шульга Н.А., Пересыпкин В.И., Ревельский И.А. Изучение состава n-алканов в образцах гидротермальных отложений Срединно-Атлантического хребта с помощью метода газовой хроматографии/масс-спектрометрии // Океанология. 2010. Т. 50. № 4. С. 515–523.
- Hannington M., Jamieson J., Monecke T. et al. The abundance of seafloor massive sulfide deposits // Geology. 2011. V. 39(12). P. 1155–1158.
- James R.H., Elderfield H., Palmer M.R. The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29° N Mid-Atlantic ridge // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59(4). P. 651–659.
- Mitchell N.C., Allerton S., Escartin J. Sedimentation of young ocean floor at the Mid-Atlantic Ridge, 29° N // Mar. Geol. 1998. V. 148. P. 1–8.
- Phillips H.O., Kraus K.A. Adsorption on inorganic materials. V. Reactions of cadmium sulfide with copper(II), mercury(II) and silver(I) / Communications to the editor. 1963. V. 85. 487 p.
- Rona P.A., Von Damm K., Edmond J.M. Hydrothermal activity at the Trans-Atlantic Geotraverse hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge Crest at 26° N // J. Geophys. Res. 1985. V. 89. P. 365–377.
- Thompson G., Mottl M.A., Rona P.A. Morphology, mineralogy and chemistry of hydrothermal deposits from the TAG-area, 26° N Mid-Atlantic Ridge // Chem. Geol. 1985. V. 49. P. 243–257.

Adsorption of Heavy Metal Cations by Polymetallic Sulphides of the Hydrothermal Fields of Broken Spur and the TAG Atlantic Ocean

G. V. Novikov^{1, #}, N. A. Shulga¹, N. V. Lobus¹, O. Yu. Bogdanova¹

¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Nakhimovsky prospect 36, Moscow, 117997 Russia

[#]e-mail: gnovikov@yandex.ru

Received March 12, 2018; revised August 6, 2018; accepted July 22, 2019

The article presents data on the mineral and chemical composition of samples of sulphide deposits from the hydrothermal fields of broken Spur and TAG of the mid-Atlantic Ridge. The main minerals of the field sample Broken Spur are marcasite, pyrrhotite, pyrite, chalcopyrite and sphalerite, sample field TAG–chalcopy-

rite, pyrite, marcasite. It is established that these sulfide minerals of iron, copper and zinc are natural ion exchangers and belong to the class of adsorbents. The exchange capacity of sulfide minerals by heavy metal cations – Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} – is in the range of 0.022–0.32 mg-equiv/g. In the products of exchange reactions, the mineral composition of sulfide deposits is preserved, new phases do not appear. It is suggested that adsorbed heavy metal cations populate either vacant cationic or interstitial defective positions in the structures of sulfide minerals. The bond strength of adsorbed heavy metal cations with the main structural elements of minerals is low, which is confirmed by their high extraction in an acidic medium. The results of adsorption-desorption experiments indicate two forms of heavy metal cations in sulfide minerals – adsorbed (basic) and chemically bound.

Keywords: sulphide deposits, hydrothermal fields, adsorption, heavy metal cations.