

УДК 552.124.4

СОРБЦИЯ КАТИОНОВ Y^{3+} , La^{3+} и Ce^{3+} НА КОБАЛЬТОНОСНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ КОРКАХ МАГЕЛЛАНОВЫХ ГОР И ПОДНЯТИЯ МАРКУС-УЭЙК ТИХОГО ОКЕАНА

© 2019 г. Г. В. Новиков^{1, *}, Н. В. Лобус¹, А. Н. Дроздова¹, Ю. П. Диков²

¹ Институт океанологии им. П. П. Шишова РАН

117997 Москва, Нахимовский проспект, 36

² Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

119017 Москва, Старомонетный пер., 35

*E-mail: gnovikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.03.2018 г.

Установлено, что кобальтоносные марганцевые корки и корково-конкреционные образования гайотов Тихого океана являются природными высокоселективными сорбентами катионов редкоземельных металлов Ce^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} . Обменная емкость рудных минералов — вернадита, Fe-вернадита и Mn-фероксигита — возрастает в ряду $La^{3+} < Y^{3+} < Co^{2+} < Ce^{3+}$ и составляет (средние значения) от 1.67 (La^{3+}) до 2.84 (Ce^{3+}) мг-экв/г, что является высокими показателями для природных минеральных ионообменников. Рудные минералы корок в ходе сорбции проявляют более высокую селективность к катионам Ce^{3+} по сравнению с катионами Y^{3+} и La^{3+} . Возраст рудных минералов не влияет на их сорбционные свойства по отношению к катионам редкоземельных металлов.

Ключевые слова: железомарганцевые корки, рудные минералы, редкоземельные элементы, кобальт, сорбция, ионообменная емкость.

DOI: 10.31857/S0024-497X20194318-336

Практическая ценность кобальтоносных марганцевых корок (КМК) определяется содержанием в них кобальта, никеля, марганца и меди. В настоящее время разработаны схемы переработки КМК с получением этих металлов. С другой стороны, на примере корок, собранных на различных подводных поднятиях Тихого океана, экспериментальными методами было установлено, что они являются природными высокоселективными сорбентами катионов тяжелых металлов, таких как: Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} [Новиков, 1996, 1998, 2011, 2018; Новиков, Скорнякова, 1998; Новиков и др., 1993, 1995, 2014б, 2016]. Выяснено, что основными рудными минералами-сорбентами являются вернадит, Fe-вернадит и Mn-фероксигит, главными ионообменными характеристиками которых являются: химическая форма нахождения катионов тяжелых металлов, обменная емкость, селективность сорбции, сорбционный механизм концентрирования катионов металлов из растворов различного солевого состава.

В последнее время интерес к КМК повысился вследствие возрастающего спроса на редкоземельные металлы/элементы (РЗМ/РЗЭ) для различных отраслей промышленности. Известно, что содержание РЗМ в марганцевых корках выше, чем в пелагических конкрециях океана, поэтому первые рассматриваются как потенциальное попутное сырье на эти металлы [Андреев, 2016; Дубинин, 2016; Кобальтобогатые ..., 2002; Мельников, 2005; Мельников, Плетнев, 2009; Мельников, Седышева, 2014]. Однако в существующих технологических схемах переработки корок, так же как пелагических конкреций, извлечение редкоземельных металлов не рассматривается и, следовательно, данные металлы безвозвратно теряются.

Аналогичная ситуация наблюдается при изучении сорбционных свойств корок (а также конкреций) в отношении катионов редкоземельных металлов. Количество работ, в которых отмечается факт поглощения отдельных катионов РЗМ марганцевыми минеральными фазами, в целом

незначительно [Davrancheetal et al., 2005, 2008; Koeppenkastor, De Carlo, 1992; Music, Ristic, 1998; Ohta, 2001; Quinn, 2006; Tanaka et al., 2010]. Таким образом, остаются невыясненными многие аспекты, в том числе: максимальная равновесная обменная емкость рудных минералов корок в отношении катионов РЗЭ, поведение сорбированных катионов РЗМ в водных растворах электролитов и химическая форма их нахождения в рудных минералах.

Наиболее интересным в составе изучаемой триады редкоземельных элементов является церий, для которого отмечается корреляционная связь как с гидроксидами железа [Дубинин, Волков, 1986; Elderfield et al., 1981], так и с минералами марганцевой ассоциации [Кобальтобогатые ..., 2002]. По мнению Е. Гольдберга [Goldberg, 1961], катионы Ce³⁺ окисляются в океанской воде, при определенном окислительно-восстановительном потенциале, до малорастворимого Ce⁴⁺, с последующем его вхождением в Mn-фазы конкреций. И. М. Варенцов [1993] считал, что редкоземельные металлы накапливаются в корках сорбционным способом, при этом тяжелые РЗМ поглощаются в основном железистыми минералами, тогда как легкие РЗМ — марганцевыми. Дж. Хейн с соавторами [Hein et al., 1985] полагают, что РЗМ накапливаются как в рудных, так и в нерудных минералах железомарганцевых корок. Совершенно очевидно, что нет единого мнения о том, в каких минеральных фазах и каким способом накапливаются катионы Ce³⁺ в железомарганцевых образованиях океана. Кроме того, считается, что поведение катионов Ce³⁺ аналогично поведению катионов Co²⁺.

Исходя из вышеизложенного, цель настоящей работы заключалась в изучении ионообмен-

ных свойств рудных минералов кобальтоносных марганцевых корок в отношении катионов редкоземельных металлов.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом для исследований являлись корки гайотов Вулканолог (ст. 09Д12) и Коцебу (ст. 9Д124) Магеллановых гор и поднятия Маркус-Уэйк: корки гайота Батисса (ст. 12Д301), а также корково-конкреционное образование (ККО) гайота Хемлер (ст. 12Д263). Текстурно-структурные особенности, химический и минеральный состав этих образований приведены в работах [Новиков и др., 2014а, 2015, 2017]. Изученные нами образцы КМК и ККО характеризуются близкими содержаниями Mn и Fe (табл. 1). Основными рудными минералами в них являются структурно плохо упорядоченные Fe-вернадит и Mn-фероксигит, в меньшем количестве присутствует хорошо окристаллизованный и структурно упорядоченный вернадит, в качестве примесей — асболан-бузерит и бернессит. Для детальных экспериментов по сорбции катионов РЗМ и Co²⁺ были отобраны корки гайота Вулканолог (ст. 09Д12) Магеллановых гор, состоящие из 4 слоев: I-1, II, III-1 и его “сухаристой” разновидности — III-2. Основными в слоях I-1, II и III-1 являются перечисленные выше рудные минералы, тогда как слой III-2 состоит из плохо упорядоченного вернадита с примесью асболан-бузерита и бернессита [Новиков и др., 2017].

Подготовка КМК и ККО к исследованиям проводилась по методике, приведенной в работе [Новиков, 2005]. В экспериментах использовались корки и ККО крупностью 0.25–0.1 мм. Содержание рудного вещества в них составляло

Таблица 1. Средние значения обменной емкости (мг-экв/г) железомарганцевых корок Магеллановых гор и поднятия Маркус-Уэйк по катионам редкоземельных металлов (Ce³⁺, Y³⁺, La³⁺) и Co²⁺

Название гайота	№ станции	Тип ЖМО*	Содержание, масс. %		Co ²⁺	Ce ³⁺	Y ³⁺	La ³⁺
			FeOОН	MnO ₂				
Магеллановы горы								
Коцебу	9Д124	КМК**	16.70	27.34	2.27	2.63	1.96	1.67
Вулканолог	09Д12	КМК	15.26	27.68	2.60	2.78	2.11	1.79
Поднятие Маркус-Уэйк								
Хемлер	12Д263	ККО***	19.64	27.46	2.40	2.66	1.85	1.78
Батисса	12Д301	КМК	17.40	28.63	2.60	2.84	2.08	1.70

Примечание. * — железомарганцевые образования; ** — кобальтоносные марганцевые корки; *** — корково-конкреционные образования.

~85–90%, что свидетельствует о чистоте материала, подготовленного к изучению ионообменных свойств.

Ионообменные реакции катионов редкоземельных металлов на рудных минералах корок и ККО проводились в статическом режиме при соотношении жидкой (Ж) и твердой (Т) фаз равном 100; при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$ и интенсивном перемешивании. В экспериментах использовались следующие растворы солей металлов: 0.15 М $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 0.5 М $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0.5 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 0.5 М $\text{CoCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Для извлечения сорбированных катионов металлов из соответствующих форм рудных минералов корок использовались те же растворы солей металлов, а также 2М раствор H_2SO_4 . Время получения форм рудных минералов, обогащенных катионами Co^{2+} , Ce^{3+} , La^{3+} и Y^{3+} в результате сорбции (далее — катионных форм) составляло 10–12 суток. Десорбция этих катионов из соответствующих катионных форм проводилась раствором серной кислоты в течение 4 часов. Эксперименты на усредненных пробах корок и отдельных слоях корки гайота Вулканолог (ст. 09Д12) проводились в одинаковых условиях.

Определение содержаний катионов исследуемых металлов в исходных железомарганцевых корках и экспериментально полученных катионных формах выполнено методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ИСП-АЭС и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ИСП-МС с использованием спектрометров iCAP-6500 и X-7, соответственно (ThermoScientific, USA) в Аналитическом сертифицированном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН.

Структурно-химические исследования сорбированных катионов металлов (Ce, Co) в корках проводились методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре 5950ESCA фирмы Hewlett-Packard. Возбуждение фотоэлектронов проводилось с помощью монохроматизированного $K_{\alpha, \gamma}$ излучения Al. Время накопления сигнала для переходных элементов составляло 100 сек. Идентификация структурно-химического состояния зарегистрированных элементов проводилась на основе базы данных NIST XPS data base photoelectron lines [NIST ..., 2012]. Зарядовые состояния элементов калибро-

вались к энергиям связи 1s Си и Au $4f^{7/2}$. Кроме того, с целью выяснения особенностей распределения сорбированных катионов Co^{2+} и Ce^{3+} в минеральных зернах корок, проводилось исследование на поверхности зерен после их аргонного травления, в 250 и 500 нм ниже поверхности, а также после растирания зерен.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первоначальном этапе исследований были проведены сорбционные эксперименты на усредненных пробах корок и ККО, отобранных с указанных выше гайотов. Взаимодействие растворов солей иттрия, лантана, церия и кобальта с рудными минералами КМК и ККО приводит к интенсивному поглощению этих элементов. Fe-вернадит, Mn-ферроксигит и вернадит проявляют высокую способность к поглощению катионов Ce^{3+} и Co^{2+} , обменная емкость составляет 2.63–2.84 и 2.27–2.60 мг-экв/г, в то время как для катионов Y^{3+} и La^{3+} она заметно более низкая — 1.85–2.11 и 1.67–1.79 мг-экв/г, соответственно (см. табл. 1). Обменная емкость рудных минералов в отношении каждого из исследованных редкоземельных металлов и Co^{2+} изменяется в узком интервале значений, что объясняется близкими содержаниями в корках MnO_2 и FeOOH (рис. 1). Кроме того, установлено, что зависимость величин обменной емкости рудных минералов корок от их географического положения отсутствует. Так, емкость корок из гайотов Вулканолог и Коцебу северо-западной части Магеллановых гор практически не отличается от емкости корок из гайотов восточной части поднятия Маркус-Уэйк — Хемлер и Батисса. Следовательно, рудные минералы корок являются природными высокоселективными сорбентами катионов не только тяжелых металлов [Новиков, 1996, 2011, 2018; Новиков, и др., 1993, 1995, 2014б, 2016], но и редкоземельных.

Ранее [Новиков, 2011, 2018] было установлено, что марганцевые минералы океанских железомарганцевых образований в результате ионообменных реакций под действием сорбированных катионов Ni^{2+} и Co^{2+} испытывают трансформации. Для учета подобных трансформаций в случае ионообменных реакций с участием катионов Y^{3+} , La^{3+} и Ce^{3+} , после завершения сорбционных процессов проводился контроль минерального состава продуктов реакций. Ре-

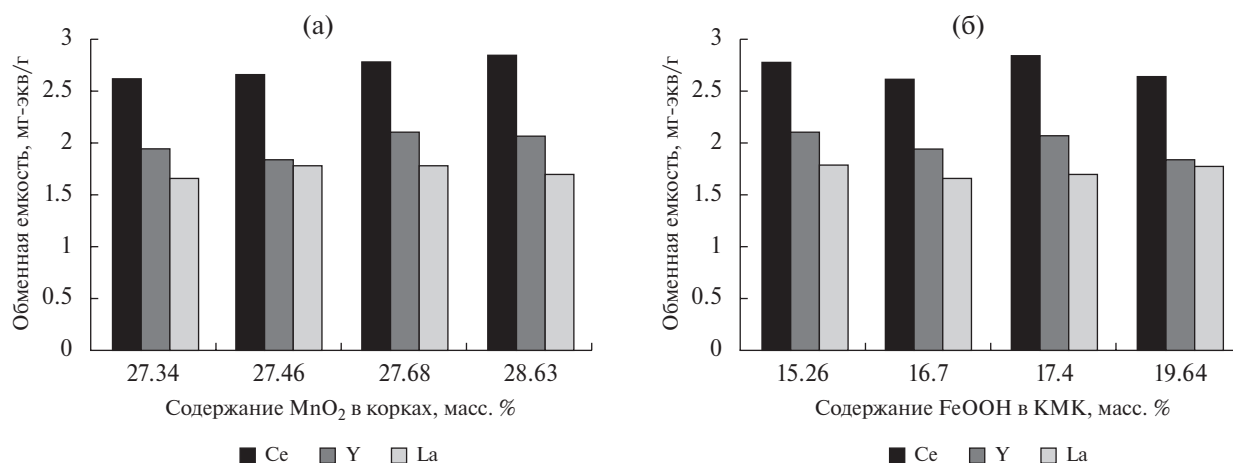


Рис. 1. Обменная емкость по катионам РЗМ и ее зависимость от содержания MnO_2 (а) и $FeOOH$ (б) в железомарганцевых корках Магеллановых гор и поднятия Маркус-Уэйк.

зультаты исследования показали, что в данном случае минеральный состав рудных минералов КМК и ККО не изменился, это свидетельствует о структурной стабильности Fe-вернадита, Mn-ферроксигита, вернадита и гетита в растворах солей вышеперечисленных редкоземельных металлов.

Детальное исследование сорбции катионов РЗМ и Co^{2+} проводилось для каждого из разновозрастных слоев корки гайота Вулканолаг (ст. 09Д12) Магеллановых гор. Из данных таблицы 2 видно, что при переходе от слоя к слою содержание $FeOOH$ изменяется в небольшом интервале значений — от 14.00 до 17.50 масс. %, тогда как содержание MnO_2 варьирует более значительно — от 24.13 до 32.41 масс. %. Следовательно, можно предположить, что поступле-

ние Fe в формирующуюся корку было довольно равномерным, тогда как поступление Mn имело пульсационный характер.

Как было показано ранее [Новиков и др., 2017], катионы редкоземельных металлов и Co^{2+} в слоях корки также распределены неодинаково. Так, содержание Co^{2+} возрастает от слоя I-1 к слою III-2 — от 0.31 до 0.83 масс. %, в то время как содержание катионов Ce^{3+} изменяется в узком интервале значений — от 0.08 до 0.19 масс. %, и отмечается двукратное уменьшение концентрации Ce^{3+} от слоя I-1 к слою III-1 (рис. 2а). В отличие от катионов Co^{2+} и Ce^{3+} , распределение катионов Y^{3+} и La^{3+} в слоях одинаковое, при незначительном уменьшении содержаний от слоев I-1 и II к слоям III-1 и III-2 (см. рис. 2а). Полученные профили распределения катионов редкоземельных

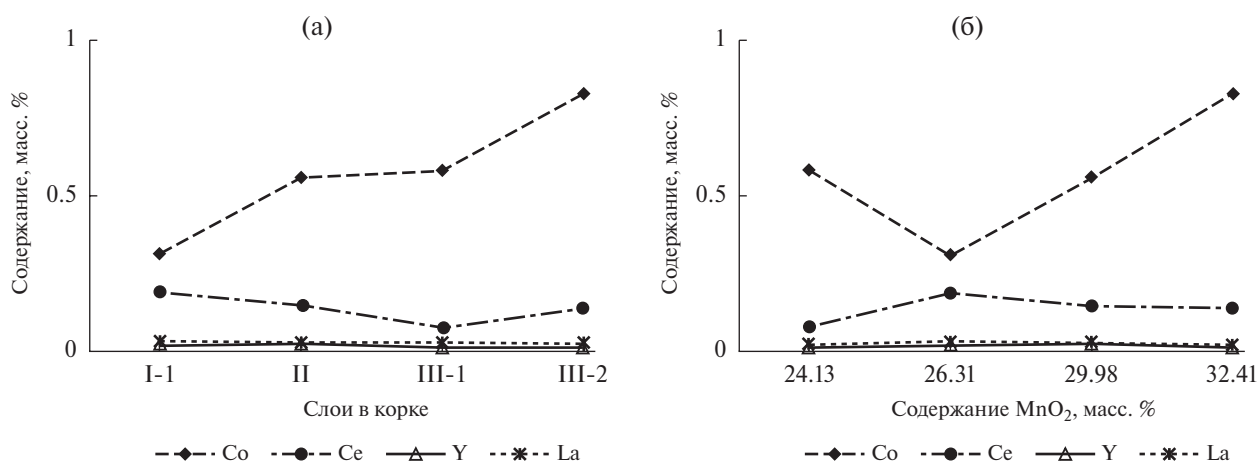


Рис. 2. Содержание катионов РЗМ и Co^{2+} в разных слоях железомарганцевой корки (гайот Вулканолаг, обр. 09Д12) (а) и его зависимость от содержания MnO_2 (б).

Таблица 2. Содержание элементов (масс. %) в железомарганцевых корках гайота Вулканолог (ст. 09Д12) до и после ионообменных реакций

Катионная форма	Элементы														
	FeOОН	MnO ₂	Ce	Y	La	Na	K	Ca	Mg	Mn ²⁺	Co	Cu	Ni	Ba	Pb
Слой I-I															
Исх. КМК*	14.52	26.30	0.19	0.021	0.030	1.05	0.25	7.84	0.76	0.38	0.31	0.093	0.27	0.30	0.18
Ce	—	—	12.7	0.020	0.026	0.12	0.02	5.46	0.10	0.06	0.31	0.07	0.16	0.24	0.16
Y	—	—	0.17	5.95	0.034	0.13	0.03	6.41	0.09	0.24	0.31	0.09	0.26	0.28	0.18
La	—	—	0.17	0.019	9.11	0.14	0.03	6.86	0.08	0.27	0.31	0.09	0.25	0.27	0.18
Co	—	—	0.18	0.020	0.025	0.13	0.05	5.64	0.18	0.02	7.72	0.092	0.13	0.28	0.17
Слой II															
Исх. КМК	14.00	29.98	0.15	0.026	0.027	1.34	0.37	2.24	0.80	0.45	0.56	0.15	0.55	0.17	0.22
Ce	—	—	13.1	0.13	0.051	0.004	0.04	0.27	0.10	0.05	0.54	0.14	0.40	0.17	0.13
Y	—	—	0.024	6.56	0.025	0.01	0.04	0.40	0.16	0.28	0.53	0.14	0.54	0.16	0.12
La	—	—	0.025	0.022	4.02	0.04	0.02	0.22	0.07	0.31	0.22	0.06	0.20	0.16	0.05
Co	—	—	0.15	0.026	0.027	0.05	0.09	0.50	0.20	0.03	8.87	0.10	0.30	0.17	0.16
Слой III-1															
Исх. КМК	17.50	24.13	0.084	0.014	0.022	1.21	0.34	1.70	0.75	0.35	0.58	0.091	0.34	0.11	0.13
Ce	—	—	11.8	0.012	0.020	0.005	0.024	0.02	0.10	0.05	0.58	0.078	0.24	0.08	0.13
Y	—	—	0.082	6.12	0.021	0.004	0.023	0.076	0.096	0.25	0.56	0.09	0.34	0.09	0.12
La	—	—	0.084	0.013	9.58	0.005	0.024	0.24	0.11	0.29	0.58	0.09	0.33	0.10	0.12
Co	—	—	0.083	0.012	0.019	0.05	0.05	0.17	0.17	0.02	7.87	0.090	0.19	0.11	0.13
Слой III-2															
Исх. КМК	15.47	32.41	0.14	0.013	0.022	1.16	0.39	1.97	0.85	0.51	0.83	0.09	0.54	0.14	0.14
Ce	—	—	14.3	0.012	0.020	0.04	0.02	0.04	0.10	0.08	0.83	0.053	0.26	0.11	0.12
Y	—	—	0.12	6.37	0.022	0.004	0.030	0.16	0.15	0.26	0.82	0.077	0.49	0.13	0.12
La	—	—	0.14	0.011	10.41	0.004	0.034	0.32	0.18	0.32	0.82	0.081	0.48	0.13	0.13
Co	—	—	0.14	0.013	0.022	0.05	0.06	0.19	0.17	0.04	8.00	0.088	0.21	0.14	0.13

Примечание. * — исходные образцы кобальтоносных марганцевых корок (крупность — 0.25–0.10 мм); прочерк — содержание не определялось. Жирным шрифтом выделено содержание катионов металлов после сорбции на корках.

металлов в слоях марганцевой корки полностью совпадают со статистическими данными, приведенными в работе [Мельников, Седышева, 2014].

Распределение в тех же слоях содержаний катионов Co^{2+} и Ce^{3+} , отнесенных к содержанию MnO_2 , показывает иной характер, тогда как распределение содержаний катионов Y^{3+} и La^{3+} в этом случае не меняется (см. рис. 2б).

Распределение катионов Co^{2+} наиболее явно зависит от содержания MnO_2 в слоях корки и характеризуется отчетливо выраженной V-образной кривой, на которой минимальное содержание катионов Co^{2+} (0.31 масс. %), соответствует 26.3 масс. % MnO_2 . Распределение катионов Ce^{3+} демонстрирует обратную зависимость от содержаний MnO_2 , выраженную в виде слабо выгнутой кверху кривой, на которой максимальное содержание катионов Ce^{3+} (0.19 масс. %) также соответствует 26.3 масс. % MnO_2 . Минимальное содержание катионов Ce^{3+} (0.08 масс. %) на этой кривой соответствует минимальному содержанию MnO_2 — 24.31 масс. %, установленному в слое III-1, тогда как содержание $FeOON$ в этом слое, напротив, максимальное — 17.50 масс. % (см. табл. 2). Таким образом, на современном этапе роста корки (слой III — плиоцен-квартер) происходило, по-видимому, одновременное поступление катионов Ce^{3+} и Mn^{2+} из океанской воды, тогда как в других слоях корки признаки подобной связи не наблюдаются.

Сорбция катионов РЗМ и Co^{2+} приводит к значительному увеличению их содержания (масс. %) в рудных минералах слоев марганцевой корки: Ce^{3+} — до 11.8–14.3; Y^{3+} — до 5.95–6.56, La^{3+} — до 4.02–10.41 и Co^{2+} — до 7.72–8.87 (см. табл. 2). Соответственно, коэффициенты обогащения корок в целом (среднее значение по четырем слоям) катионами редкоземельных металлов составляют: Ce^{3+} — 100, Y^{3+} — 365 и La^{3+} — 340.

Обменная емкость (мг-экв/г) рудных минералов, содержащихся в разных слоях корки, по катионам Ce^{3+} и Co^{2+} составляет 2.53–3.06 и 2.34–2.82, соответственно, а по Y^{3+} и La^{3+} — 2.01–2.21 и 0.87–2.24, соответственно (табл. 3). Исследованные металлы составляют следующие ряды возрастания обменной емкости: в слое I-1 — $La < Y < Co < Ce$; в слое II — $La < Y < Ce \approx Co$; в слое III-1 — $La, Y < Co < Ce$; в слое III-2 — $Y < La < Co < Ce$.

Изменения обменной емкости рудных минералов по катионам РЗМ и Co^{2+} в слоях корки указывают на разные тенденции в их поглощении. Так, в отношении катионов Ce^{3+} отмечается в целом возрастание сорбционной емкости рудных минералов от слоя I-1 к слою III-2 — с 2.72 до 3.06 мг-экв/г, при этом минимальное значение зафиксировано в слое III-1 — 2.53 мг-экв/г (рис. 3а). Емкость рудных минералов по Co^{2+} также возрастает от слоя I-1 к слою III-2, максимальное значение фиксируется в слое II — 2.82 мг-экв/г (см. рис. 3а). Емкость (мг-экв/г) рудных минералов по катионам Y^{3+} в слоях корки характеризуется незначительными флуктуациями, возрастая от минимального значения в слое I-1 (2.01) до максимального значения (2.21) в слое II, затем в слое III-1 снижается до 2.07, а в слое III-2 — составляет 2.15 (см. рис. 3а). Для катионов La^{3+} наблюдается отчетливо выраженная V-образная кривая изменения с резко выраженным уменьшением обменной емкости при переходе от слоя I-1 к слою II, а затем — увеличением в слоях III-1 и III-2 (см. рис. 3а).

Изменения обменной емкости по катионам Co^{2+} , Y^{3+} и La^{3+} в слоях корки с разным содержанием MnO_2 практически такие же, что и рассмотренные выше (см. рис. 3б). И только для катионов Ce^{3+} наблюдается прямолинейное возрастание емкости рудных минералов при увеличении в них содержания MnO_2 (см. рис. 3б).

Таблица 3. Обменная емкость (мг-экв/г) рудных минералов слоев корок гайота Вулканолог (ст. 09Д12) по катионам редкоземельных металлов и кобальта

№ слоя	Co^{2+}	Ce^{3+}	Y^{3+}	La^{3+}
I-1	2.34	2.72	2.01	1.97
II	2.82	2.80	2.21	0.87
III-1	2.47	2.53	2.07	2.07
III-2	2.73	3.06	2.15	2.24

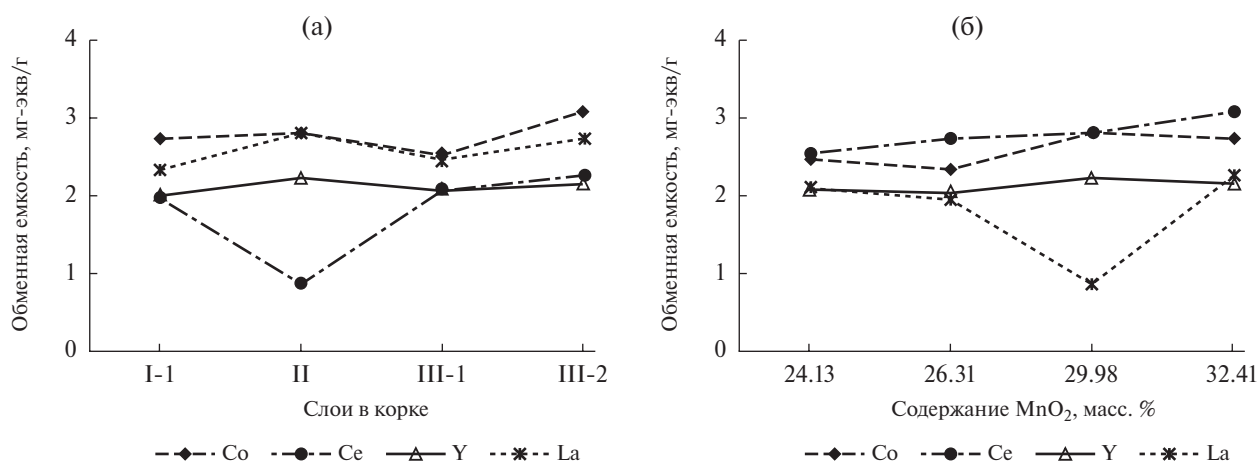


Рис. 3. Обменная емкость рудных минералов по Ce^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Co^{2+} в разных слоях железомарганцевой корки (а) и ее зависимость от содержания MnO_2 (б).

Сорбция катионов Ce^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} и Co^{2+} слоями корки сопровождается интенсивным переходом в раствор солей металлов, присутствующих в виде катионов в составе обменного комплекса рудных минералов — Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Mn^{2+} (см. табл. 2). Вклад этих катионов в обменную емкость минералов составляет ~98.5%. Среди тяжелых металлов в растворы солей наиболее активно переходят катионы Mn^{2+} и Ni^{2+} , что особенно заметно при сорбции катионов Co^{2+} и Ce^{3+} рудными минералами корки (см. табл. 2).

Результаты исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исходного образца корки гайота Вулканолог, а также полученных из нее при сорбции Co- и Co-Ce-форм рудных минералов (слой I-1) показывают, что

все катионы кобальта, присутствующие на поверхности зерен Mn-минералов, на глубине 250 и 500 нм ниже поверхности и распределенные в объеме зерен (до 95.5%) находятся в трехвалентном состоянии Co^{3+} . И только незначительное количество (4.5–8.0%) катионов Co^{2+} распределено в объеме зерен Co- и Co-Ce-форм исследуемых рудных минералов (табл. 4).

Ранее [Новиков, 1996, 2011; Новиков и др., 2005, 2006а, б, 2007, 2009, 2010, 2014б; Vikentyev et al., 2007] экспериментально было установлено, что сорбированные катионы Co^{2+} вступают в реакцию окисления-восстановления с октаэдрическими катионами Mn (IV) марганцевых минералов и их синтетических аналогов, в результате которой окисленные катионы Co^{3+} изоморфно замещают катионы Mn (IV) в кри-

Таблица 4. Характеристики основных элементов в исходных железомарганцевых корках и в Co-, Ce- и Co-Ce формах их рудных минералов, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Катионная форма	Элемент, линия	Энергия связи, eV	Интенсивность, имп/с	Содержание, ат. %	Степень окисления	Химическое соединение по [NIST..., 2012]
Исходные корки	в объеме зерен:					
	$\text{Mn}_1 2p^{3/2}$	641.40	$3.8 \cdot 10^3$	1.5	3+	$\text{MnO}(\text{OH})$
	$\text{Mn}_2 2p^{3/2}$	641.73	$5.1 \cdot 10^3$	2.0	3+	Mn_2O_3
	$\text{Mn}_3 2p^{3/2}$	642.54	$2.6 \cdot 10^4$	10.3	4+	MnO_2
	$\text{Fe}_1 2p^{3/2}$	710.46	$4.4 \cdot 10^3$	1.5	3+	Fe_2O_3
	$\text{Fe}_2 2p^{3/2}$	711.29	$2.7 \cdot 10^4$	9.1	3+	$\text{FeO}(\text{OH})$
	$\text{Co}_1 2p^{3/2}$	780.23	$1.9 \cdot 10^4$	3.6	3+	$\text{CoO}(\text{OH})$
	$\text{Co}_2 2p^{3/2}$	781.40	$1.5 \cdot 10^4$	2.9	2+	$\text{Co}(\text{OH})_2$
$\text{Ce}_1 3d^{5/2}$	886.16	$1.2 \cdot 10^4$	0.1	3+	$\text{Ce}(\text{OH})_3$	

Таблица 4. Продолжение

Со-форма	поверхность зерен:					
	Co 2p ^{3/2}	782.17	4.9 10 ³	6.0	3+	Co(OH) ₃
	Mn 2p ^{3/2}	641.83	6.9 10 ⁴	10.3	3+	MnO(OH)
	Fe 2p ^{3/2}	711.80	1.7 10 ⁵	11.2	3+	FeO(OH)
	250 нм ниже поверхности зерен:					
	Co 2p ^{3/2}	782.21	6.2 10 ³	3.7	3+	Co(OH) ₃
	Mn 2p ^{3/2}	641.80	9.4 10 ³	11.6	3+	MnO(OH)
	Fe 2p ^{3/2}	711.82	7.9 10 ³	8.3	3+	FeO(OH)
	500 нм ниже поверхности зерен:					
	Co 2p ^{3/2}	782.17	7.4 10 ³	6.4	3+	Co(OH) ₃
	Mn 2p ^{3/2}	641.78	8.6 10 ³	10.3	3+	MnO(OH)
	Fe 2p ^{3/2}	711.80	1.1 10 ⁴	11.2	3+	FeO(OH)
	в объеме зерен:					
	Co ₁ 2p ^{3/2}	779.91	9.8 10 ³	1.6	3+	Co ₂ O ₃
	Co ₂ 2p ^{3/2}	780.18	2.9 10 ⁴	4.8	3+	CoO(OH)
	Co ₃ 2p ^{3/2}	781.33	1.7 10 ³	0.3	2+	Co(OH) ₂
Mn ₁ 2p ^{3/2}	641.35	3.5 10 ³	1.2	3+	MnO(OH)	
Mn ₂ 2p ^{3/2}	641.72	4.4 10 ³	1.5	3+	Mn ₂ O ₃	
Mn ₃ 2p ^{3/2}	642.49	4.7 10 ⁴	16.0	4+	MnO ₂	
Fe ₁ 2p ^{3/2}	710.47	2.8 10 ³	0.8	3+	Fe ₂ O ₃	
Fe ₂ 2p ^{3/2}	711.35	4.0 10 ⁴	11.5	3+	FeO(OH)	
Ce-форма	поверхность зерен:					
	Ce 3d ^{3/5}	886.12	4.1 10 ⁴	5.1	3+	Ce(OH) ₃
	Mn 2p ^{3/2}	641.89	8.4 10 ³	6.2	3+	MnO(OH)
	Fe 2p ^{3/2}	711.85	9.6 10 ³	6.0	3+	FeO(OH)
	250 нм ниже поверхности зерен:					
	Ce 3d ^{3/5}	886.12	5.9 10 ⁴	4.0	3+	Ce(OH) ₃
	Mn 2p ^{3/2}	641,45	1.7 10 ⁴	7.6	3+	MnO(OH)
	Fe 2p ^{3/2}	711.84	1.6 10 ⁴	5.5	3+	FeO(OH)
	500 нм ниже поверхности зерен:					
	Ce 3d ^{3/5}	886.15	4.8 10 ⁴	5.3	3+	Ce(OH) ₃
	Mn 2p ^{3/2}	641.42	1.7 10 ⁴	9.1	3+	MnO(OH)
	Fe 2p ^{3/2}	711.80	2.4 10 ⁴	10.0	3+	FeO(OH)
	в объеме зерен:					
	Ce ₁ 3d ^{5/2}	885.81	4.2 10 ³	0.3	3+	Ce ₂ O ₃
	Ce ₂ 3d ^{5/2}	886.19	4.1 10 ⁴	3.2	3+	Ce(OH) ₃
	Mn ₁ 2p ^{3/2}	641.40	3.2 10 ³	1.5	3+	MnO(OH)
Mn ₂ 2p ^{3/2}	641.73	4.4 10 ³	2.0	3+	Mn ₂ O ₃	
Mn ₃ 2p ^{3/2}	642.54	1.9 10 ⁴	8.7	4+	MnO ₂	
Fe ₁ 2p ^{3/2}	710.46	3.8 10 ³	1.5	3+	Fe ₂ O ₃	
Fe ₂ 2p ^{3/2}	711.29	2.9 10 ⁴	11.2	3+	FeO(OH)	

Таблица 4. Продолжение

	в объеме зерен:					
	Co-Се-форма	Co ₁ 2p ^{3/2}	779.88	5.7 10 ³	1.1	3+
	Co ₂ 2p ^{3/2}	780.20	2.2 10 ⁴	2.3	3+	CoO(OH)
	Co ₃ 2p ^{3/2}	781.37	1.4 10 ³	0.3	2+	Co(OH) ₂
	Ce ₁ 3d ^{5/2}	886.22	3.8 10 ⁴	2.1	3+	Ce(OH) ₃
	Mn ₁ 2p ^{3/2}	641.41	3.3 10 ³	1.0	3+	MnO(OH)
	Mn ₂ 2p ^{3/2}	647.80	3.9 10 ³	1.1	3+	Mn ₂ O ₃
	Mn ₃ 2p ^{3/2}	642.52	5.2 10 ⁴	15.1	4+	MnO ₂
	Fe ₁ 2p ^{3/2}	710.43	3.9 10 ³	1.0	3+	Fe ₂ O ₃
	Fe ₂ 2p ^{3/2}	710.74	4.4 10 ³	1.1	3+, 2+	Fe ₃ O ₄
	Fe ₃ 2p ^{3/2}	711.39	5.1 10 ⁴	12.6	3+	FeO(OH)

сталлохимических структурах этих минералов. Подобная реакция отмечалась в ~90% проведенных экспериментов, что позволяет считать ее характерной постсорбционной реакцией, протекающей в Mn-минералах и объясняющей присутствие Co³⁺ в этих минералах. Данные, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что постсорбционное окисление катионов Co²⁺ происходит, в первую очередь, на поверхности или вблизи поверхности зерен Mn-минералов, а затем охватывает весь их объем. Этот вывод вполне согласуется с кинетическими параметрами сорбции катионов Co²⁺ на марганцевых минералах конкреций и корок [Новиков, 1998, 2011].

Результаты детального изучения исходного образца железомарганцевой корки и ее Се- и Со-Се-форм показывают, что во всех обследованных областях рудных минералов слоя I-1 этой корки присутствуют только катионы Се³⁺ (см. табл. 4). Таким образом, катионы Се⁴⁺ в рудных минералах корки отсутствуют, что можно было предполагать на основании сходства их поведения с катионами кобальта.

Поскольку оба катиона — Се³⁺ и Со³⁺ присутствуют в Mn- и Fe-минералах, то в Со- и Со-Се-формах этих минералов были изучены степени окисления катионов Fe и Mn. Результаты исследований однозначно свидетельствуют о нахождении катионов железа в степени окисления Fe (III) как на поверхности, так и в объеме зерен рудных минералов корки (см. табл. 4).

Для катионов Mn были получены следующие результаты. В изученных Со-, Се- и Со-Се-формах железомарганцевой корки, на поверхности зерен рудных минералов и в 250 и 500 нм

ниже поверхности, катионы марганца находятся только в степени окисления Mn(III) (см. табл. 4). Марганец, распределенный в объеме зерен этих форм, представлен двумя степенями окисления — Mn(IV) и Mn(III), причем в Со- и Со-Се-формах содержание Mn(IV) значительно преобладает над количеством Mn(III): 85.5 и 14.5% и 87.8 и 12.2%, соответственно. В составе Се-формы содержания Mn(IV) и Mn(III) составляют, соответственно, 71.5 и 28.5% (см. табл. 4). При этом катионы Mn²⁺ отсутствуют во всех исследованных областях зерен.

Теоретическое обоснование присутствия Mn(III) в составе марганцевых минералов было дано в целом ряде работ [Bricker, 1965; Hem, 1980; Hem, Lind, 1983; Morgan, 1965, 2005; Yang, Wang, 2002]. Предполагается, что окисление катионов Mn²⁺ протекает, скорее всего, через стадию образования гидроксида марганца (III) и Mn₃O₄, которые затем диспропорционируют на Mn²⁺ и Mn⁴⁺ (в виде MnO₂). По мнению Г. Ю. Бутузовой с соавторами [Бутузова и др., 1988] и А. А. Морозова [Морозов, 1995], катионы Mn (III) образуются в результате твердофазной реакции окисления-восстановления: Mn²⁺ + Mn⁴⁺ = 2Mn³⁺. Однако аналитически достоверно установленные содержания катионов Mn³⁺ в этих публикациях не приводятся.

Отсутствуют также достоверные данные по содержанию Mn(III) и в работах, посвященных изучению кристаллохимии Mn-минералов — вернадита, бернессита, тодорокита и асболана океанских конкреций и корок [Чухров и др., 1989; Cui et al., 2008, 2009; Drits et al., 1997; Feng et al., 2010; Kwon et al., 2013; Manceau et al., 1987, 1997, 2002, 2007; Peacock, Sherman, 2007; Silvester

et al., 1997; Takahashi et al., 2007; Villalobos et al., 2006]. В них указывается, что часть марганца может находиться в виде катионов $Mn(III)$, которые либо образуют марганцевые октаэдры — $[Mn(III)O_6]$, либо заселяют вакантные позиции в межслоевом (туннельном) пространстве минералов подобно катионам переходных металлов — Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} .

В то же время, гидроксид $Mn(III)$ может не только диспропорционировать, о чем говорилось выше, но и окисляться до MnO_2 [Morgan, 2005]. Экспериментально было показано [Морозов и др., 2001; Новиков, 2018], что пропускание воздуха через смесь растворов $MnCl_2$, $NaCl$, $NaOH$ приводит к выпадению осадка, состоящего из гидратированного диоксида марганца MnO_2 (в форме вернадита и бузерита-I) и гидроксида марганца (III) — β - $MnOOH$ (в форме фаяткнехтита). Присутствие в составе осадков фаяткнехтита и высоких содержаний катионов Mn^{2+} является следствием неполного окисления исходных катионов Mn^{2+} до $Mn(IV)$. Подобную картину образования фаяткнехтита наблюдал и Р. Дживаноли [Giovanoli, 1980]. Однако, как было показано в работах [Морозов и др., 2001; Новиков, 2018], при замене воздуха на чистый O_2 содержание фаяткнехтита резко уменьшилось (с ~30% до <10%), а при взаимодействии смеси растворов с H_2O_2 фаяткнехтит не образовывался (при температуре раствора от 2 до 5°C). Отсутствие в полностью окисленных осадках гидратированного диоксида марганца — фаяткнехтита β - $MnOOH$ хорошо согласуется с данными по океанским железомарганцевым образованиям, в которых он также не обнаруживается. Следовательно, фаяткнехтит проявляет низкую химическую устойчивость как в гипергенных условиях океана, так и в условиях, имитирующих океанскую среду марганцевого минералообразования. Вместе с тем, для конкреций из рудной провинции Клариян-Клиппертон этим же методом было установлено присутствие катионов $Mn(III)$ [Челищев и др., 1992], теперь они определены и в корках, что, по-видимому, может считаться не редким явлением. Однако авторы настоящей работы считают, что говорить о природе аналитически установленных катионов $Mn(III)$ в марганцевых минералах железомарганцевых корок преждевременно, необходимы дополнительные исследования в этом направлении.

Особый интерес представляло изучение поведения сорбированных катионов металлов РЗМ и Co^{2+} в обменных реакциях друг с другом. Исследования проводились на полученных Co -, Ce - и Co - Ce -формах рудных минералов наиболее древнего слоя I-1 и современного слоя III-1 железомарганцевой корки. На каждом слое были проведены “прямые” (например, $Ce^{3+}_{кМК} + Y^{3+}_p$) и “обратные” (например, $Y^{3+}_{кМК} + Ce^{3+}_p$) обменные реакции, параметры которых представлены в таблице 5. Из приведенной таблицы видна хорошая сходимость результатов для каждой пары катионов металлов, что позволяет представить полученные данные в обобщенном виде.

Пара Се-У. Обменная реакция между катионами $Ce^{3+}_{кМК}$ и Y^{3+}_p сопровождается частичным вытеснением сорбированных Ce^{3+} из Ce -форм рудных минералов слоев I-1 и III-1 катионами Y^{3+} , которое составляет в обоих слоях 0.86 мг-экв/г, или 31.2 и 35.6% (см. табл. 5). В то же время, извлечение катионов Ce^{3+} из Ce -форм рудных минералов обоих слоев достигает практически 100%. Дополнительное извлечение катионов $Ce^{3+}_{кМК}$ в раствор сопровождается интенсивным поглощением из него протонов H^+ , которые вместе с катионами Y^{3+}_p вступают в обменную реакцию с катионами $Ce^{3+}_{кМК}$. В “обратной” реакции катионы Ce^{3+}_p также эквивалентно вытесняют $Y^{3+}_{кМК}$ в количестве 1.80 мг-экв/г из обоих слоев корки, степень извлечения которых составляет соответственно 89.2 и 87.1% (см. табл. 5).

Пара Се-La. Взаимодействие Ce -форм рудных минералов с раствором соли лантана приводит к частичному эквивалентному обмену катионов $Ce^{3+}_{кМК}$ на катионы La^{3+}_p в количестве 1.30 и 0.82 мг-экв/г для слоев I-1 и III-1, соответственно; степень извлечения $Ce^{3+}_{кМК}$ из этих слоев составляет 47.8 и 32.8% (см. табл. 5). При “обратной” обменной реакции катионы Ce^{3+}_p более интенсивно вытесняют катионы La^{3+} из La -форм рудных минералов: в слое I-1 — 1.77 мг-экв/г, или 89.7%, в слое III-1 — 1.62 мг-экв/г, или 78.2% (см. табл. 5). При этом эквивалентность обмена между этими катионами металлов также сохраняется. В рассматриваемых реакциях также принимают участие протоны H^+ , но в значительно меньшем количестве по сравнению с обменом в паре Се-У.

Таблица 5. Параметры обменных реакций катионов редкоземельных металлов и Co^{2+} в железомарганцевых корках гайота Вулканолог (ст. 09Д12)

Параметры	Ионообменные реакции															
	реакция $\text{Ce}^{3+}_{\text{кмк}} + \text{Y}^{3+}_{\text{р**}}$				реакция $\text{Y}^{3+}_{\text{кмк}} + \text{Ce}^{3+}_{\text{р}}$				реакция $\text{Ce}^{3+}_{\text{кмк}} + \text{La}^{3+}_{\text{р}}$				реакция $\text{La}^{3+}_{\text{кмк}} + \text{Ce}^{3+}_{\text{р}}$			
	$\text{Ce}_{\text{кмк}}$	$\text{Y}_{\text{кмк}}$	1	2	$\text{Y}_{\text{кмк}}$	$\text{Ce}_{\text{кмк}}$	1	2	$\text{Ce}_{\text{кмк}}$	$\text{La}_{\text{кмк}}$	1	2	$\text{La}_{\text{кмк}}$	$\text{Ce}_{\text{кмк}}$	1	2
Содержание M^{n+} в катионных формах до (1) и после (2) сорбции, мг-экв/г	2.72	0.006	0.007	0.86	2.01	0.21	0.036	2.08	2.72	1.42	0.006	1.44	1.97	0.20	0.036	1.97
	Ce — 31.2				Y — 89.2				Ce — 47.8				La — 89.7			
Степень извлечения $\text{M}^{n+}_{\text{кмк}}$ из катионной формы, %	реакция $\text{Y}^{3+}_{\text{кмк}} + \text{La}^{3+}_{\text{р}}$				реакция $\text{La}^{3+}_{\text{кмк}} + \text{Y}^{3+}_{\text{р}}$				реакция $\text{Ce}^{3+}_{\text{кмк}} + \text{Co}^{2+}_{\text{р}}$				реакция $\text{Co}^{2+}_{\text{кмк}} + \text{Ce}^{3+}_{\text{р}}$			
	$\text{Y}_{\text{кмк}}$	$\text{La}_{\text{кмк}}$	1	2	$\text{La}_{\text{кмк}}$	$\text{Y}_{\text{кмк}}$	1	2	$\text{Ce}_{\text{кмк}}$	$\text{Co}_{\text{кмк}}$	1	2	$\text{Ce}_{\text{кмк}}$	$\text{Co}_{\text{кмк}}$	1	2
Содержание M^{n+} в катионных формах до (1) и после (2) сорбции, мг-экв/г	2.01	0.46	0.006	1.54	1.97	1.17	0.007	0.78	2.72	1.75	0.061	0.82	2.62	0.70	0.038	2.09
	Y — 77.0				La — 40.5				Ce — 30.1				Co — 73.4			
Степень извлечения $\text{M}^{n+}_{\text{кмк}}$ из катионной формы, %	реакция $\text{Y}^{3+}_{\text{кмк}} + \text{Co}^{2+}_{\text{р}}$				реакция $\text{Co}^{2+}_{\text{кмк}} + \text{Y}^{3+}_{\text{р}}$				реакция $\text{La}^{3+}_{\text{кмк}} + \text{Co}^{2+}_{\text{р}}$				реакция $\text{Co}^{2+}_{\text{кмк}} + \text{La}^{3+}_{\text{р}}$			
	$\text{Y}_{\text{кмк}}$	$\text{Co}_{\text{кмк}}$	1	2	$\text{Co}_{\text{кмк}}$	$\text{Y}_{\text{кмк}}$	1	2	$\text{La}_{\text{кмк}}$	$\text{Co}_{\text{кмк}}$	1	2	$\text{Co}_{\text{кмк}}$	$\text{La}_{\text{кмк}}$	1	2
Содержание M^{n+} в катионных формах до (1) и после (2) сорбции, мг-экв/г	2.01	1.13	0.01	1.70	2.62	1.03	0.007	2.21	1.97	0.97	0.025	1.64	2.62	0.90	0.006	0.58
	Y — 43.8				Co — 60.8				La — 44.8				Co — 21.8			

Таблица 5. Продолжение

Параметры		Слой Ш-1 (класс крупности 0.25–0.1 мм)												
		Ионообменные реакции												
реакция $Ce^{3+}_{кМК} + Y^{3+}_p$		реакция $Y^{3+}_{кМК} + Ce^{3+}_p$		реакция $Y^{3+}_{кМК} + Ce^{3+}_p$		реакция $Y^{3+}_{кМК} + Ce^{3+}_p$		реакция $Y^{3+}_{кМК} + Ce^{3+}_p$		реакция $Y^{3+}_{кМК} + Ce^{3+}_p$				
$Ce_{кМК}$	$Y_{кМК}$	$Y_{кМК}$	$Ce_{кМК}$	$Y_{кМК}$	$Ce_{кМК}$	$Y_{кМК}$	$Ce_{кМК}$	$Y_{кМК}$	$Ce_{кМК}$	$Y_{кМК}$	$Ce_{кМК}$	$La_{кМК}$	$Ce_{кМК}$	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
2.53	0.001	0.004	0.86	2.07	0.018	2.20	2.53	1.50	0.007	0.83	2.07	0.29	0.018	2.28
Содержание M^{n+} в катионных формах до (1) и после (2) сорбции, мг-экв/г		Ce — 35.6												
Степень извлечения $M^{n+}_{кМК}$ из катионной формы, %		Y — 87.1												
реакция $Y^{3+}_{кМК} + La^{3+}_p$		реакция $La^{3+}_{кМК} + Y^{3+}_p$		реакция $La^{3+}_{кМК} + Y^{3+}_p$		реакция $La^{3+}_{кМК} + Y^{3+}_p$		реакция $La^{3+}_{кМК} + Y^{3+}_p$		реакция $La^{3+}_{кМК} + Y^{3+}_p$		реакция $La^{3+}_{кМК} + Y^{3+}_p$		
$Y_{кМК}$	$La_{кМК}$	$La_{кМК}$	$Y_{кМК}$	$La_{кМК}$	$Y_{кМК}$	$La_{кМК}$	$Y_{кМК}$	$La_{кМК}$	$Y_{кМК}$	$La_{кМК}$	$Y_{кМК}$	$La_{кМК}$	$Y_{кМК}$	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
2.07	0.58	0.004	1.55	2.07	0.002	0.004	1.97	2.53	1.45	0.20	0.93	2.67	1.01	0.018
Содержание M^{n+} в катионных формах до (1) и после (2) сорбции, мг-экв/г		Y — 72.1												
Степень извлечения $M^{n+}_{кМК}$ из катионной формы, %		La — 95.2												
реакция $Y^{3+}_{кМК} + Co^{2+}_p$		реакция $Co^{2+}_{кМК} + Y^{3+}_p$		реакция $Co^{2+}_{кМК} + Y^{3+}_p$		реакция $Co^{2+}_{кМК} + Y^{3+}_p$		реакция $Co^{2+}_{кМК} + Y^{3+}_p$		реакция $Co^{2+}_{кМК} + Y^{3+}_p$		реакция $Co^{2+}_{кМК} + Y^{3+}_p$		
$Y_{кМК}$	$Co_{кМК}$	$Co_{кМК}$	$Y_{кМК}$	$Co_{кМК}$	$Y_{кМК}$	$Co_{кМК}$	$Y_{кМК}$	$Co_{кМК}$	$Y_{кМК}$	$Co_{кМК}$	$Y_{кМК}$	$Co_{кМК}$	$Y_{кМК}$	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
2.07	0.66	0.19	1.97	2.67	1.40	0.004	1.93	2.07	0.87	0.20	1.95	2.67	1.21	0.004
Содержание M^{n+} в катионных формах до (1) и после (2) сорбции, мг-экв/г		Y — 68.1												
Степень извлечения $M^{n+}_{кМК}$ из катионной формы, %		La — 58.0												
		Co — 62.2												
		Co — 54.7												

Примечание. M^{n+} — катионы Ce^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Co^{2+} ; * — катионы РЗМ³⁺ и Co^{2+} в железомарганцевых корках; ** — катионы РЗМ³⁺ и Co^{2+} в растворе.

Пара Y-La. “Прямые” и “обратные” реакции между катионами Y^{3+} и La^{3+} в обоих слоях корки характеризуются эквивалентным обменом между ними, но количество вытесненных катионов металлов из рудных минералов различно. Катионы La^{3+}_p обмениваются с катионами $Y^{3+}_{КМК}$ в количестве 1.54 мг-экв/г (76.1%) в слое I-1 и 1.55 мг-экв/г (72.0%) в слое III-1 (см. табл. 5). В свою очередь, катионы Y^{3+}_p вытесняют $La^{3+}_{КМК}$ на 0.78 мг-экв/г (40.5%) в слое I-1 и 1.97 г-экв/г (95.2%) в слое III-1 (см. табл. 5). Как и для пары Ce-La, количество участвующих в данных обменных реакциях протонов H^+ минимально.

Пара Ce-Co. В “прямых” обменных реакциях катионы Co^{2+}_p эквивалентно, но в незначительных количествах вытесняют катионы Ce^{3+} из Ce-форм рудных минералов: в слоях I-1 и III-1 это количество, соответственно 0.82 и 0.93 мг-экв/г, или 30.1 и 36.8% (см. табл. 5). В данных реакциях, наряду с катионами Co^{2+}_p , поглощаются в незначительном количестве протоны H^+ , что приводит к электронейтральности зарядов рудных минералов. В “обратных” реакциях катионы Ce^{3+}_p вытесняют более чем в два раза больше катионов Co^{2+} из Co-форм рудных минералов: в слое I-1 это составляет 2.09 мг-экв/г, или 73.4%, в слое III-1 — 1.95 мг-экв/г, или 62.2% (см. табл. 5). В данных реакциях протоны H^+ переходят в раствор вместе с катионами $Co^{2+}_{КМК}$.

Пара Y-Co. “Прямые” — $Y^{3+}_{КМК} + Co^{2+}_p$ и “обратные” — $Co^{2+}_{КМК}$ и Y^{3+}_p реакции обмена так же, как и для других пар катионов, сопровождаются частичным эквивалентным обменом между ними. В “прямых” реакциях в слоях I-1 и III-1 это составляет 1.70 и 1.97 мг-экв/г или, соответственно, 84.6 и 75.2% (см. табл. 5). В “обратных” реакциях катионы Y^{3+}_p вытесняют $Co^{2+}_{КМК}$ из слоев I-1 и III-1 в количестве 2.21 и 1.93 мг-экв/г, или 84.3 и 72.3% (см. табл. 5). В этих реакциях отмечается следующая особенность: в “прямых” и “обратных” реакциях катионы Co^{2+}_p и Y^{3+}_p , соответственно, вытесняют одинаковое эквивалентное количество противоионов из катионных форм минералов из слоев I-1 и III-1 корок. При этом во всех реакциях в незначительном количестве принимают участие протоны H^+ .

Пара La-Co. Данные катионы металлов в “прямых” и “обратных” реакциях обмениваются меж-

ду собой в эквивалентных количествах. В слоях I-1 и III-1 в “прямых” реакциях катионы Co^{2+}_p вытесняют катионы $La^{3+}_{КМК}$ приблизительно в равных количествах — 1.00 и 1.20 мг-экв/г (44.8 и 58.0%), тогда как в “обратных” реакциях катионы La^{3+}_p переводят в раствор катионы $Co^{2+}_{КМК}$ из слоя I-1 в количестве 0.57 мг-экв/г (21.8%), а из слоя III-1 — в 2.5 раза больше, или 1.46 мг-экв/г (54.7%) (см. табл. 5). Как и во всех предыдущих случаях, в данных обменных реакциях также принимают участие протоны H^+ .

Анализ поведения сорбированных катионов РЗМ и Co^{2+} в солевых системах свидетельствует об эквивалентном обмене между ними. По степени извлечения в растворы, катионы металлов разбились на три группы. К первой относятся наиболее полно переходящие в растворы катионы Y^{3+} и La^{3+} , степень извлечения которых составляет: для Y — 87.1–89.2% при сорбции Ce^{3+} , 72.1–77.0% при сорбции La^{3+} и 43.8–68.1% при сорбции Co^{2+} ; для La — 78.2–89.7% при сорбции Ce^{3+} , 95.2% (слой III-1) и 40.5% (слой I-1) при сорбции Y^{3+} и при сорбции Co^{2+} — 44.8–58.0%. Вторую группу образуют катионы Co^{2+} , степень извлечения которых при сорбции Ce^{3+} составляет 62.2–73.4%, при сорбции Y^{3+} и La^{3+} — 47.5–60.8% и 21.8–54.7%, соответственно. К третьей группе относятся катионы Ce^{3+} , степень извлечения которых практически не зависит от сорбируемого катиона металла и находится в интервале 30.1–36.8%. Исходя из совокупности полученных данных, ряд возрастания селективности рудных минералов железомарганцевых корок — вернадита, Fe-вернадита, Mn-ферроксигита — по отношению к рассматриваемому спектру металлов выглядит следующим образом:



Эффективность любого сорбента, в том числе природного, оценивается по результатам селективного извлечения соответствующих катионов металлов из многокомпонентных растворов. Для решения данной задачи был приготовлен модельный раствор океанской воды, имитирующий ее состав на глубине 2200 м при сохранении соотношения между катионами РЗМ [Bruland, Lohan, 2004]. Содержание катионов La^{3+} , Ce^{3+} и Y^{3+} в таком растворе составляло 3.50, 3.30 и 14.22 мкг/л, соответственно. В эксперименте использовался материал корки

крупностью 0.25–0.1 мм с гайота Вулканолог (ст. 09Д12).

Взаимодействие фаз в течение всего времени эксперимента сопровождается сорбцией всех катионов РЗМ на рудных минералах корки (рис. 4а, б). В первые 30 минут наблюдается резкое уменьшение концентрации катионов La^{3+} , Y^{3+} и Ce^{3+} в растворе, степень извлечения которых составляет 94.4, 95.4 и 89.0%, соответственно. После 60 минут отмечается незначительный тренд уменьшения сорбции всех катионов РЗМ — степень извлечения La^{3+} , Y^{3+} и Ce^{3+} составляет 81.4, 90.4 и 75.1%, соответственно. Максимальная сорбция всех катионов РЗМ из раствора достигается в интервале 3–6 часов, степень извлечения достигает 95.0–99.2%. После 3 суток взаимодействия фаз, извлечение La^{3+} и Y^{3+} остается практически на том же высоком уровне — 93.8 и 96.4%, тогда как извлечение катионов Ce^{3+} снижается до 84.2%. Таким образом, результаты эксперимента свидетельствуют о потенциальном использовании железомарганцевых корок в качестве сорбента для извлечения микроколичеств катионов РЗМ из раствора солей металлов.

Выше было рассмотрено поведение сорбированных рудными минералами катионов РЗМ и Co^{2+} в растворах солей металлов. Не менее важно было изучить поведение этих катионов в реакции протонизации (с 2 М раствором H_2SO_4). Результаты взаимодействия катионных форм рудных минералов обоих слоев корки с раствором кислоты свидетельствуют о различ-

ном извлечении из них сорбированных катионов металлов (табл. 6). По характеру извлечения катионы металлов так же, как и в предыдущем случае, разбились на три группы: первую образуют Y^{3+} и La^{3+} , вторую — Ce^{3+} и третью — Co^{3+} и Co^{2+} . Катионы первой группы извлекаются практически полностью из соответствующих форм рудных минералов слоев I-1 и III-1, при этом степень извлечения $Y^{3+}_{КМК}$ составляет 95.8 и 97.2%, а $La^{3+}_{КМК}$ — 95.7 и 96.6%. Извлечение катионов Ce^{3+} из Ce -форм рудных минералов этих же слоев существенно меньше — 65.1% из слоя I-1 и 48.0% из слоя III-1. Катионы $Co^{2+}_{КМК}$ полностью извлекаются в раствор кислоты, тогда как катионы Co^{3+} характеризуются наименьшим извлечением по сравнению с катионами РЗМ: из слоев I-1 и III-1 извлекается, соответственно, 43.8 и 36.0%. Важно отметить, что для катионов Ce^{3+} и Co^{3+} наблюдается одинаковая тенденция — из слоя I-1 их извлечение больше в 1.3 раза, чем из слоя III-1. Скорее всего, такая разница в извлечении катионов металлов связана с кристаллохимическими особенностями их вхождения в структуру рудных минералов, которые в данных слоях корки идентичны. Ранее [Новиков, 1997; Новиков и др., 2014б; Челищев и др., 1992] также было установлено низкое извлечение катионов Co^{3+} из рудных минералов корок и конкреций при обработке их растворами серной кислоты. Такое поведение катионов Co^{2+} и Co^{3+} объясняется как различными химическими формами их нахождения в рудных марганцевых минералах конкреций и корок, так и различными структурными позициями, кото-

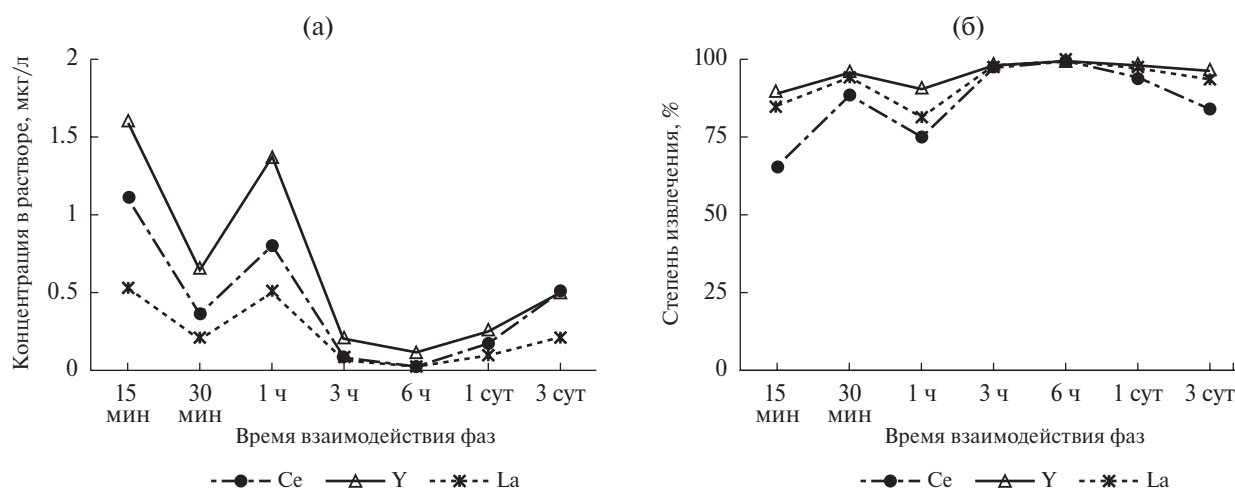


Рис. 4. Зависимость концентрации катионов Ce^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} в растворе (а) и степени их извлечения (б) от времени взаимодействия фаз.

Таблица 6. Содержание Ce^{3+} , Y^{3+} и La^{3+} , Co^{2+} в катионных формах рудных минералов железомарганцевой корки после сернокислотной обработки

Параметр	Со-форма	Ce-форма	Y-форма	La-форма
Слой I-I				
Содержание, масс. %:				
до	7.72	12.7	5.95	9.11
после	4.00	4.43	0.25	0.40
Степень извлечения, %	48.3	65.1	95.8	95.7
Слой III				
Содержание, масс. %:				
до	7.87	11.8	6.12	9.58
после	5.04	6.14	0.17	0.33
Степень извлечения, %	36.0	48.0	97.2	96.6

Таблица 7. Расчет прироста ценности КМК после сорбции катионов РЗМ и Co^{2+}

Название показателей	Единицы измерений	Металлы				Суммарная стоимость
		La	Ce	Y	Co	
Стоимость металлов на международных рынках	\$/т	9 000	9 000	65 000	55 250	
Содержание металлов в природных КМК	кг/т руды	0.272	1.47	0.196	5.24	
Содержание металлов в КМК после сорбции	кг/т руды	82.8	129.8	62.5	79.94	
Стоимость металлов в природных КМК	\$	2.45	13.23	12.74	289.5	317.92
Стоимость металла в КМК-сорбенте	\$	745.2	1168.2	4062.5	4416.7	10 392.6
Прирост ценности КМК	\$/т руды	742.75	1154.9	4049.76	4127.2	10 074.7

рые они заселяют в этих минералах. Одинаковое поведение катионов Ce^{3+} и Co^{3+} при сорбции и десорбции позволяет предположить идентичность кристаллохимических свойств рудных марганцевых минералов и по отношению к катионам Ce^{3+} .

Результаты проведенных исследований позволяют остановиться на экономическом аспекте данного исследования. Во введении статьи отмечалось отсутствие практического интереса со стороны технологов к редкоземельным металлам в составе корок. Однако, как показывают наши исследования, ценность корок резко возрастает при использовании их в качестве сорбента катионов редкоземельных металлов и кобальта (табл. 7). Суммарная стоимость указанных металлов в природных КМК составляет

317.92 \$, а после одноразового их использования в качестве сорбента рассматриваемых катионов металлов – 10 392.6 \$, то есть стоимость возрастает в 32.5 раза. Прирост ценности корок в этом случае 10 074.7 \$/т руды. В дальнейшем корки, обогащенные катионами редкоземельных металлов и кобальта, могут быть направлены в гидрометаллургическую переработку с исходной рудой. Это позволит получать из корок не только основные металлы – Co, Ni, Mn и Cu, но и редкоземельные, что улучшит технико-экономические показатели переработки корок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что кобальто-

носные марганцевые корки и корково-конкреционные образования гайотов Тихого океана являются природными высокоселективными сорбентами катионов редкоземельных металлов — Ce^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , а также Co^{2+} . Обменная емкость рудных минералов КМК и ККО возрастает в ряду: $La^{3+} < Y^{3+} < Co^{2+} < Ce^{3+}$ и составляет (средние значения) от 1.67 по La^{3+} до 2.84 мг-экв/г по Ce^{3+} , что является высокими показателями для природных минеральных ионообменников. Поглотительная способность КМК и ККО по катионам редкоземельных металлов не зависит от географического расположения гайотов, которые значительно удалены друг от друга. Результаты сорбции катионов Ce^{3+} , Y^{3+} и La^{3+} также свидетельствуют об отсутствии влияния возраста минералов на их сорбционные свойства. Следовательно, поглощение катионов РЗМ определяется физико-химическими и кристаллохимическими свойствами рудных минералов.

Реакции ионного обмена катионов Ce^{3+} , Y^{3+} и La^{3+} на рудных минералах корок сопровождаются интенсивным поглощением этих катионов при таком же интенсивном извлечении катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Mn^{2+} . Катионы щелочных, щелочно-земельных, Mn^{2+} и других тяжелых металлов составляют обменный комплекс рудных минералов корок, при этом вклад первых четырех катионов металлов в обменную емкость оценивается в ~98.5%.

Результаты экспериментов указывают на одинаковое протекание обменных реакций катионов Ce^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} и Co^{2+} на рудных минералах корок, тогда как процессы десорбции этих элементов характеризуются индивидуальными особенностями. В солевых и кислотных растворах сорбированные на рудных минералах корок катионы редкоземельных металлов частично, в эквивалентных количествах обмениваются между собой и с протонами H^+ . Это позволяет говорить о двух формах нахождения РЗМ в рудных минералах корок — сорбированной и химически связанной. Катионы Y^{3+} и La^{3+} находятся, в основном, в сорбированной форме (72.1–97.2%) и в меньшей степени — в химически связанной форме, тогда как для катионов Ce^{3+} и Co^{3+} , напротив, химически связанная форма является основной и составляет около 70%, а остальное их количество находится в сорбированной фор-

ме. Катионы металлов, находящиеся в сорбированной форме, достаточно легко переходят в растворы электролитов, тогда как катионы металлов в химически связанной форме в растворе не извлекаются (при данных условиях экспериментов). Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о существенно более высокой селективности рудных минералов корок к катионам Ce^{3+} по сравнению с Y^{3+} и La^{3+} . Скорее всего, именно это свойство минералов во многом объясняет факт повышенного содержания церия в корках подводных гор океана по сравнению с другими катионами редкоземельных металлов.

Не менее важен вывод о том, что предварительное использование кобальтоносных марганцевых корок в качестве сорбента катионов редкоземельных металлов может существенно повысить технико-экономические показатели всего гидрометаллургического процесса их переработки и позволит получить из них не только основные, но и сопутствующие металлы.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Часть работы, связанная с подготовкой проб к химико-аналитическим работам и экспериментальным исследованиям выполнена по базовой теме № 0149-2019-0005; экспериментальные физико-химические исследования и аналитические определения катионов металлов выполнены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 14-50-00095.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андреев С. И. “Все на дно!” или гонка за лидером // Редкие земли. 2016. № 1. С. 27–39.
- Бутузова Г. Ю., Морозов А. А., Дриц В. А., Горшков А. И. Минералогия и процессы формирования окисных форм железа и марганца в рифтовой зоне Красного моря // Литология и полез. ископаемые. 1988. № 6. С. 17–30.
- Варенцов И. М. Fe-Mn-оксигидроксидные корки подводной горы Безымянная-640, Восточная Атлантика: геохимия редкоземельных элементов, модель формирования // Геология рудных месторождений. 1993. Т. 35. № 4. С. 291–306.
- Дубинин А. В. Редкоземельные богатства океана // Редкие земли. 2016. № 1. С. 50–57.

- Дубинин А. В., Волков И. И.* Механизм накопления редкоземельных элементов на гидроксидах железа в океане // *Геохимия*. 1986. № 8. С. 1089–1100.
- Кобальтобогатые руды Мирового океана. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2002. 167 с.
- Мельников М. Е.* Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик: ФГУГП ГНЦ, 2005. 230 с.
- Мельников М. Е., Плетнев С. П.* Распределение церия в скоплениях железомарганцевых корок различного ранга на Магеллановых горах (Тихий океан) // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2009. № 1. С. 23–36.
- Мельников М. Е., Седышева Т. Е.* Редкоземельные элементы в железомарганцевых корках Магеллановых гор (Тихий океан) // *Благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах* // *Материалы Всеросс. научной конференции с международным участием (Новосибирск 28–30 октября 2014 г.)* Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2014. С. 442–449. [Электр. ресурс] <http://shakhov.igm.nsc.ru/pdf> Access: 15.12.2018.
- Морозов А. А.* Марганец в раннем диагенезе и образование ЖМК (на примере осадков и конкреций южной части Гватемальской котловины). Сообщение 2. О механизме формирования ЖМК // *Литология и полез. ископаемые*. 1995. № 4. С. 390–411.
- Морозов А. А., Новиков Г. В., Куликова Л. Н.* Океанское низкотемпературное железомарганцевое минералообразование: вопросы формирования химического и минерального состава. Синтез и сорбционные свойства оксид-гидроксидных марганцевых фаз // *Геохимия*. 2001. № 8. С. 845–861.
- Новиков Г. В.* Океанические железо-марганцевые образования — сорбенты ионов металлов: химико-минералогический аспект // *Зап. ВМО*. 1996. № 3. С. 38–51.
- 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.
- Новиков Г. В.* Кинетика сорбции катионов металлов на железомарганцевых образованиях подводных гор // *Теория и практика сорбционных процессов*. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1998. С. 141–158.
- Новиков Г. В.* Методы оценки сорбционных свойств железомарганцевых отложений Мирового океана. М.: Граница, 2005. 48 с.
- Новиков Г. В.* Сорбционные типы железомарганцевых образований Мирового океана // *Минералого-технологическая оценка месторождений полезных ископаемых и проблемы раскрытия минералов*. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. С. 68–82.
- Новиков Г. В.* Вопросы генезиса железомарганцевых образований. Гипотезы и экспериментальное физико-химическое моделирование // *Мировой океан*. Т. 3. Твердые полезные ископаемые и газовые гидраты в океане. М.: ООО “Научный мир”, 2018. С. 323–354.
- Новиков Г. В., Скорнякова Н. С.* Сорбционные особенности океанских железомарганцевых конкреций и корок // *Геохимия*. 1998. № 5. С. 505–17.
- 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.
- Новиков Г. В., Челищев Н. Ф., Сметанникова О. Г. и др.* О вхождении цветных металлов в марганцевые минералы океанических конкреций и корок // *Зап. ВМО*. 1993. № 3. С. 49–61.
- Новиков Г. В., Куликова Л. Н., Богданова О. Ю. и др.* Синтез и сорбционные свойства гидратированного диоксида марганца слоистой структуры, насыщенного катионами щелочных металлов // *Журнал неорганической химии*. 2005. Т. 50. № 12. С. 1972–1980.
- Новиков Г. В., Викентьев И. В., Богданова О. Ю.* Сорбция катионов тяжелых металлов низкотемпературными отложениями гидротермальных полей Тихого океана // *Геология рудных месторождений*. 2006а. Т. 48. № 4. С. 351–374.
- Новиков Г. В., Куликова Л. Н., Богданова О. Ю., Сычкова Г. И.* Синтез и сорбционные свойства гидратированного диоксида марганца слоистой структуры, насыщенного катионами щелочноземельных металлов // *Журнал неорганической химии*. 2006б. Т. 51. № 2. С. 220–232.
- 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., Куликова Л. Н., Богданова О. Ю. и др.* Синтез и сорбционные свойства гидратированного диоксида марганца слоистой структуры, насыщенного катионами s-, p- и d-элементов // *Журнал неорганической химии*. 2009. Т. 54. № 2. С. 212–222.
- Новиков Г. В., Свальнов В. Н., Богданова О. Ю., Сивцов А. В.* Ионообменные свойства минералов марганца и железа океанских микроконкреций // *Литология и полез. ископаемые*. 2010. № 5. С. 461–476.
- Новиков Г. В., Мельников М. Е., Богданова О. Ю., Викентьев И. В.* Природа кобальтоносных железомарганцевых корок Магеллановых гор Тихого океана. Сообщение 1. Геология, минералогия, геохимия // *Литология и полез. ископаемые*. 2014а. № 1. С. 3–25.
- Новиков Г. В., Яшина С. В., Мельников М. Е. и др.* Природа кобальтоносных железомарганцевых корок Магел-

- лановых гор Тихого океана. Сообщение 2. Ионообменные свойства рудных минералов // Литология и полезные ископаемые. 2014б. № 2. С. 137–164.
- Новиков Г. В., Мельников М. Е., Лобковский Л. И. и др. Рудоносность поднятия Маркус-Уэйк (Тихий океан) // ДАН. 2015. Т. 465. № 4. С. 469–472.
- Новиков Г. В., Богданова О. Ю., Мельников М. Е. и др. Поведение катионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} железомарганцевых корок поднятия Маркус-Уэйк (Тихий океан) в водных растворах солей металлов // Океанология. 2016. Т. 56. № 1. С. 70–75.
- Новиков Г. В., Мельников М. Е., Богданова О. Ю. и др. Минералогия и геохимия кобальтоносных марганцевых корок гайотов Говорова и Вулканолог Магеллановых гор Тихого океана // Океанология. 2017. Т. 57. № 5. С. 716–722.
- Челищев Н. Ф., Грибанова Н. К., Новиков Г. В. Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. М.: Недра, 1992. 317 с.
- Чухров Ф. В., Горшков А. И., Дриц В. А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
- Bricker O. P. Some stability relation in the system $Mn-O-H_2O$ at 25°C and 1 atmosphere total pressure // Am. Mineral. 1965. V. 50. P. 1296–1354.
- Bruland K. W., Lohan M. C. Controls of trace metals in sea water // The oceans and marine geochemistry. V. 6. Treatise of geochemistry / Eds H. D. Holland, K. K. Turekian. Amsterdam: Elsevier, 2004. P. 23–47.
- Cui H. J., Liu X. W., Tan W. F. et al. Influence of Mn (III) availability on the phase transformation from layered buserite to tunnel-structured todorokite // Clays and Clay Miner. 2008. V. 56. P. 397–403.
- Cui H. J., Qui G. H., Feng X. H. et al. Buserite with different average manganese oxidation states were synthesized, characterized, and transformed to todorokite at atmospheric pressure // Clays and Clay Miner. 2009. V. 57 (6). P. 715–724.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G. et al. Adsorption of REE(III)-hymate complexes onto MnO_2 : experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. P. 4825–4835.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G. et al. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption // Chem. Geol. 2008. 247. P. 154–170.
- Drits V. A., Silvester E., Gorshkov A. I., Manceau A. The structure of synthetic monoclinic Na-rich buserite and hexagonal birnessite. Part I. Results from X-ray diffraction and selected area electron diffraction // Amer. Mineral. 1997. V. 82. P. 946–961.
- Elderfield H., Hawkesworth C. J., Creaves M. J., Calvert S. E. Rare earth geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1981. V. 45. № 4. P. 513–528.
- Feng X. H., Zhu M., Ginder-vogel M. et al. Formation of nano-crystalline todorokite from biogenic Mn oxides // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2010. V. 74. № 11. P. 3232–3245.
- Giovanoli R. On natural and synthetic nodules // Geology and Geochemistry of Manganese. V. 1 / Eds M. Varentsov, G. Grassley. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1980. P. 169–202.
- Goldberg E. D. Chemistry in the oceans // Oceanography / Ed. M. Sears. Washington, D. C., Publ. Am. Assoc. Advan. Sci. 1961. № 67. P. 358–367.
- Hein J. R., Manheim F. T., Schwab W. C. et al. Ferromanganese crusts from Necker Ridge, Horizon Quoyot and S. P. Lee Guyot: geological consideration // Mar. Geol. 1985. V. 69. № 112. P. 25–54.
- Hem J. D. Redox coprecipitation mechanisms of manganese oxides // Particulates in water: characterization, fate, effects, and removal / Eds M. C. Kavanaugh, J. O. Leckie. Advances in Chemistry. V. 189. Amer. Chem. Soc. Washington, D. C., 1980. P. 45–72.
- Hem J. D., Lind C. J. Nonequilibrium models for predicting forms of precipitation manganese oxides // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1983. V. 47. № 11. P. 203–2046.
- Koepfenkaster D., De Carlo E. H. Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach // Chem. Geol. 1992. 95. P. 251–263.
- Kwon K. D., Refson K., Sposito G. Understanding the trends of transition metal sorption by vacancy sites in birnessite // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2013. V. 101. P. 222–232.
- Manceau A., Llorca S., Calas G. Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbolan from New Caledonia // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1987. V. 51. № 1. P. 105–113.
- Manceau A., Drits V. A., Silvester E. et al. Structural mechanism of Co^{3+} oxidation by the phyllo-manganate buserite // Amer. Mineral. 1997. V. 82. P. 1150–1175.
- Manceau A., Lanson B., Drits V. A. Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. P. 2639–2663.
- Manceau A., Lanson M., Geoffroy N. Natural speciation of Ni, Zn, Ba and As in ferromanganese coatings on quartz using of X-ray fluorescents, adsorption, and diffraction // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. P. 95–128.

- Morgan J. J.* Chemistry of aqueous manganese II and IV. Harvard, 1965.
- Morgan J. J.* Kinetics of reaction between O₂ and Mn (II) species in aquatic solutions // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2005. V. 69. № 1. P. 35–48.
- Music S., Ristic M.* Adsorption of trace elements or radionuclides on hydrous iron oxides // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* 1998. V. 120 (2). P. 289–304.
- Naumkin A. V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S. W., Powell C. J.* NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Version 4.1.1 // NIST Standard Reference Database. V. 20. Gaithersburg, MD: U. S. Dept. of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, 2012.
- Ohta A., Kawabe I.* REE (III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce (III) oxidation by δ -MnO₂ // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2001. V. 65. № 5. P. 695–703.
- Quinn K. A., Byrne R. H., Schijf J.* Influence of solution and surface chemistry on yttrium and rare earth element sorption // *Mar. Chem.* 2006. V. 93. P. 128–150.
- Peacock C. L., Sherman D. M.* Crystal-chemistry of Ni in marine ferromanganese crusts and nodule // *Am. Mineral.* 2007. V. 92. P. 1087–1092.
- Silvester E., Manceau A., Drits V. A.* The structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite. Part 2: Results from chemical studies and EXAFES spectroscopy // *Am. Mineral.* 1997. V. 82. P. 962–978.
- Takahashi Y., Manceau A., Geoffroy N. et al.* Chemical and structure control of the partitioning of Co, Ce and Pb in marine ferromanganese oxides // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 984–1008.
- Tanaka K., Tani Y., Takahashi Y. et al.* A specific Ce oxidation process during sorption of rare earth elements on biogenic Mn oxide produced by *Acremonium* sp. strain KR21–2 // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2010. V. 74 (19). P. 5463–5477.
- Vikentyev I. V., Novikov G. V., Bogdanova O. Yu.* Sorption of heavy metal cations by low-temperature deposits of Pacific hydrothermal fields / Eds C. J. Andrew et al. // *Didding Deeper. Proc. of the Ninth Biennial SGA Meeting.* Dublin, Ireland, 2007. P. 797–800.
- Villalobos M., Lanson B., Manceau A. et al.* Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida* // *Am. Mineral.* 2006. V. 91. P. 489–502.
- Yang D. S., Wang M. K.* Syntheses and characterization of birnessite by oxidizing pyrochroite in alkaline condition // *Clays and Clay Miner.* 2002. V. 50. P. 63–69.

SORPTION OF Y³⁺, La³⁺ AND Ce³⁺ CATIONS ON THE COBALT-RICH MANGANESE CRUSTS OF THE MAGELLAN RISE AND MARCUS-WAKE SEAMOUNTS, PACIFIC OCEAN

G. V. Novikov^{1, *}, N. V. Lobus¹, A. N. Drozdova¹, Yu. P. Dikov²

¹ Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences,
36, Nahimovskiy prospekt, Moscow, 117997 Russia

² Institute of Geology of Ore Deposits Petrography Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences,
35, Staromonetny pereulok, Moscow, 119017 Russia

*E-mail: gynovikov@yandex.ru

Received March 02, 2018

Cobalt-rich manganese crusts and crust-concretion formations from the guyots of the Pacific Ocean were found to be the natural highly selective sorbents of rare-earth cations Ce³⁺, Y³⁺, La³⁺. Ion exchange capacity of ore minerals — vernadite, Fe-vernadite and Mn-ferroxyhyte — increases in the following sequence La³⁺ < Y³⁺ < Co²⁺ < Ce³⁺ and averages from 1.67 (La³⁺) to 2.84 (Ce³⁺) meq/g, which is quite high values among natural mineral ion exchangers. Ore minerals of crusts exhibit higher selectivity to Ce³⁺ cation compared to Y³⁺ и La³⁺. The age of ore minerals does not affect their sorption with respect to rare earth element cations.

Keywords: ferromanganese crusts, ore elements, rare earth elements, cobalt, sorption, ion exchange capacity.

DOI: 10.31857/S0024-497X20194318-336