

УДК 552.124.4

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТОНОСНЫХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРКОВ ГАЙОТА КОЦЕБУ МАГЕЛЛАНОВЫХ ГОР ОТНОСИТЕЛЬНО КАТИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. Г. В. Новиков^а *, Н. В. Лобус^а, О. Ю. Богданова^а

^аИнститут океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
Нахимовский просп., 36, Москва, 117997 Россия

*e-mail: gnovikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.05.2023 г.

После доработки 09.06.2023 г.

Принята к публикации 29.06.2023 г.

В статье приводятся результаты экспериментальных исследований сорбционных свойств железомарганцевых корков (КМК) гайота Коцебу относительно катионов редкоземельных металлов (РЗМ). Установлено, что корки являются природным высокоселективным сорбентом катионов РЗМ. Сорбция катионов РЗМ протекает на рудных минералах – Fe-вернадите, вернадите, Mn-ферроксиците, гетите. Корки характеризуются высокой обменной емкостью – 1.67–3.28 мг-экв/г, которая возрастает в ряду: Lu < Gd < Dy < La, Sm < Nd < Y < Eu ≪ Ce. Поглощение катионов РЗМ протекает по ионообменному эквивалентному механизму, в случае с катионами Ce³⁺ – по сверхэквивалентному механизму относительно катионов обменного комплекса рудных минералов – Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, которые вносят 95–98% в суммарную емкость минералов.

Ключевые слова: железомарганцевые корки, гайот Коцебу, рудные минералы, катионы редкоземельных металлов, сорбция, обменная емкость.

DOI: 10.31857/S0024497X23700295, EDN: MOXHQV

Кобальтоносные железомарганцевые корки (корки) Мирового океана – уникальные природные отложения. Они являются не только новым рудным типом минерального сырья (на марганец, медь, никель, кобальт, железо), но и обладают ярко выраженными сорбционными свойствами относительно различных по своей химической природе ионов металлов. В результате многолетних экспериментальных исследований установлены основные ионообменные характеристики рудных минералов корков: емкость и ее зависимости от физико-химических параметров проведения процессов, селективность, обменный комплекс, кинетические и термодинамические параметры, химическая и структурная устойчивость минералов-сорбентов в водных растворах электролитов и другие [Челищев и др., 1992; Новиков, 2018]. Обменная емкость КМК по катионам щелочных и щелочно-земельных металлов составляет соответственно 0.65–1.05 и 1.12–1.64 мг-экв/г, по катионам тяжелых и редких металлов (Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺) – 1.35–3.44 мг-экв/г. Обменная емкость корков по катионам тяжелых и редких металлов значительно превосходит емкость известных природных ионообмен-

ников – силикатов, алюмосиликатов, сульфидов, карбонатов и других.

Катионы редкоземельных металлов РЗМ, содержащиеся в железомарганцевых корках, рассматриваются как попутные и в настоящее время не учитываются в металлургических схемах их переработки, а, следовательно, безвозвратно теряются. Аналогичная ситуация наблюдается и в отношении изучения сорбционных свойств корков относительно катионов РЗМ. Известно очень незначительное количество работ, в которых отмечается факт поглощения отдельных катионов РЗМ синтетическими марганцевыми фазами [Davrancheetal et al., 2005, 2008; Koeppenkastor, De Carlo, 1992; Ohta, 2001; Quinn, 2006; Tanaka et al., 2010], тогда как основные характеристики рудных минералов корков – максимальная равновесная обменная емкость по катионам РЗМ, поведение сорбированных катионов в водных растворах электролитов, химическая форма их нахождения в рудных минералах и другие остаются неизученными.

В отечественной литературе известна единственная работа, посвященная изучению сорбци-

онных свойств железомарганцевых корок относительно катионов редкоземельных металлов [Новиков и др., 2019]. Из экспериментальных данных следует, что обменная емкость рудных минералов корок — Fe-вернадита, Mn-ферроксигита, вернадита и гетита — составляет 1.67 (La^{3+})–2.84 (Ce^{3+}) мг-экв/г и возрастает в ряду $\text{La}^{3+} < \text{Y}^{3+} < \text{Ce}^{3+}$. Полученные значения емкости корок по катионам РЗМ такие же высокие, что и по катионам тяжелых и редких металлов. Рудные минералы корок в ходе сорбции проявляют более высокую селективность к катионам Ce^{3+} по сравнению с катионами Y^{3+} и La^{3+} .

Цель настоящей работы заключалась в изучении сорбционных свойств железомарганцевых корок гайота Коцебу Магеллановых гор Тихого океана относительно катионов редкоземельных металлов. Особую значимость работе придает факт нахождения данного гайота в Российском Разведочном Районе по изучению кобальтоносных железомарганцевых корок, что предполагает необходимость проведения как можно более комплексных фундаментальных и прикладных исследований для оценки данного типа природных объектов.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследования являлись образцы гидрогенных кобальтоносных железомарганцевых корок — 14Д67-2, 14Д77-2, 14МТП-01, отобранных с гайота Коцебу Магеллановых гор Тихого океана во время рейса научно-исследовательского судна (НИС) “Геленджик” (АО “Южморгеология”) в 2016–2017 гг. Подробное описание условий залегания, текстурно-структурных особенностей, минерального и химического состава исследуемых корок приведено в работе [Новиков и др., 2022]. В настоящей статье приведем только основные характеристики исследуемых корок.

Гайот Коцебу представляет собой две горные постройки, находящиеся на одном основании. Склоны обеих построек обладают выпукло-вогнутым профилем. Гайот оконтуривается изобатой 5100 м, но его склоны на востоке прослеживаются до глубины 5300 м, а на юге до 5500 м. Основание имеет форму, в первом приближении напоминающую прямоугольник с широтным удлинением. Размеры основания 115 × 95 км, площадь около 10000 км². Восточная постройка расположена в юго-восточной четверти этого прямоугольника, а западная — в юго-западной. В северной половине развиты крупные вулканические купола, которые могут быть отнесены к осложняющим структурам.

В средней части юго-западного склона и средней части юго-восточного склона западной по-

стройки гайота были отобраны пробы кобальтоносных железомарганцевых корок — образцы 14Д67-2 и 14МТП01, в северо-восточной части его восточной постройки — образец 14Д77-2. Субстратом первых двух корок являлись биогенные известняки и эдафогенные брекчии, субстратом третьей корки — также эдафогенные брекчии.

В результате минералогических исследований установлено, что основными рудными минералами корок являются плохо окристаллизованные, плохо структурно упорядоченные Fe-вернадит, Mn-ферроксицит, характерные для каждого отдельного слоя, и достаточно структурно упорядоченный вернадит, находящийся, в основном, в слое I-1 (обр. 14Д67-2, 14МТП01) и в меньшем количестве в слое I-2 (обр. 14Д77-2). В сравнительно меньшем количестве по сравнению с Mn-ферроксицитом в слоях II (обр. 14Д67-2, 14МТП01) и III (обр. 14Д67-2) корок содержится гетит. Полученные данные хорошо согласуются с ранее опубликованными [Богданов и др., 1998; Железомарганцевые ..., 1990; Кобальтобогатые ..., 2002; Мельников, 2005, 2018; Мельников, Плетнев, 2009; Мельников, Седышева, 2014; Новиков и др., 2014], что позволяет считать изученные корки типичными как для данного гайота, так и в целом для гайотов Магеллановых гор Тихого океана.

Результаты химического анализа (табл. 1) свидетельствуют, что содержание Fe и Mn в исследуемых образцах корок стабильно и изменяется в узких пределах — 10.18–11.31 и 17.52–20.25 мас. % соответственно. Близкие значения наблюдаются в содержании тяжелых — Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Ba, Sr — и литогенных металлов — Mg, Na и K (см. табл. 1). Среди последних только содержание Ca изменяется несколько более существенно — от 2.80 до 4.51 мас. %.

Проведение экспериментов по сорбционному концентрированию катионов редкоземельных металлов и иттрия проводилось из одно- и многокомпонентных растворов. Изучение сорбции катионов РЗМ из концентрированных (однокомпонентных) растворов позволяет, в отсутствие влияния возможных конкурирующих катионов металлов (кроме H^+), определить максимальную равновесную статическую обменную емкость (поглотительную способность), состав обменного комплекса и реакционную способность катионов металлов рудных минералов железомарганцевых корок. В данных экспериментах использовались следующие растворы солей редкоземельных металлов: 0.5M $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 0.5M $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0.15M $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и 0.25M хлоридные растворы Sm, Eu и Lu. Условия проведения экспериментов были аналогичны приведенным в работе [Новиков, 2005]. На первом этапе корки дробились, измельчались и расситовывались по классам крупности. Во всех экспериментах исполь-

Таблица 1. Содержание (мас. %) Mn, Fe и металлов ионообменного комплекса железомарганцевых корок гайота Коцебу

Металл	Образец		
	14Д67-2	1477-2	14МТП01
Fe	11.12	11.31	10.18
Σ Mn	17.71	20.25	17.52
Mn ²⁺	0.35	0.56	0.35
Co	0.51	0.53	0.34
Ni	0.43	0.52	0.45
Cu	0.12	0.087	0.15
Zn	0.053	0.057	0.062
Pb	0.12	0.13	0.13
Ba	0.13	0.12	0.16
Sr	0.11	0.12	0.11
Ca	3.32	2.80	4.51
Mg	0.83	0.90	0.87
Na	1.27	1.32	1.23
K	0.41	0.38	0.41

Примечание. Σ Mn – сумма содержаний в образцах корок Mn(IV) и Mn²⁺.

зовался класс крупности корок размерностью 0.5–0.25 мм. Условия сорбционных экспериментов были следующими: время получения катионных форм железомарганцевых корок составляло 12–14 суток, соотношение фаз ж : т = 100, температура растворов $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Сорбция катионов редкоземельных металлов из многокомпонентных солевых растворов с различными их концентрациями проводилась с целью определения емкости и кинетических показателей при совместном их извлечении из таких растворов.

Минеральный состав железомарганцевых корок в исходном состоянии и их катионных формах изучен в сертифицированном отделе минералогии ВНИИ минерального сырья им. Н.М. Федоровского на рентгеновском дифрактометре X'Pert Panalytical, Нидерланды, условия съемки: излучение Cu K α , напряжение 50 kV, сила тока 40 А.

Определение содержаний катионов редкоземельных, тяжелых, щелочных и щелочно-земельных металлов в исходных железомарганцевых корках и в продуктах ионообменных реакций выполнено методами ИСП-АЭС и ИСП-МС с использованием спектрометров iCAP-6500 и X-7 соответственно (Thermo Scientific, USA) в Аналитическом сертифицированном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН. Контроль концентраций, перешедших из твердой фазы катионов щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов, проводили из равновесных растворов. Точность и достоверность полученных

данных оценивали с использованием анализа элементного состава двух аттестованных стандартных образцов железомарганцевых конкреций ОСО № 408-10 (ЖМК 1, ЖМК 2), которые были случайным образом распределены в каждой серии проб из эксперимента. Расхождение паспортного и измеренного содержания элементов во всех случаях находилось в пределах доверительных интервалов. Предел обнаружения для РЗМ составил 0.03–0.1 мкг/г. Погрешность измерения элементов не превышала 10–30 отн. % для ICP-MS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция катионов редкоземельных металлов из концентрированных растворов их солей

Взаимодействие растворов солей редкоземельных металлов с рудными минералами железомарганцевых корок гайота Коцебу приводит к их интенсивному поглощению. Как видно из данных табл. 2, содержание всех катионов РЗМ в корках возрастает на несколько порядков. Наиболее значимые результаты наблюдаются для катионов Eu³⁺ и Lu³⁺, содержание которых возрастает от первых г/т до сотен тысяч г/т, и, соответственно, наибольшие коэффициенты обогащения корок также характерны для этих двух катионов металлов.

Значения обменной емкости рудных минералов по каждому сорбированному катиону редкоземельного металла достаточно стабильны и близки между собой в корках данного гайота (см.

Таблица 2. Содержание катионов редкоземельных металлов в кобальтоносных железомарганцевых корках гайота Коцебу до и после сорбции

№ образца	Катион РЗМ (M ³⁺)	Содержание, г/т		Коэффициент обогащения	Обменная емкость, мг-экв/г
		до сорбции	после сорбции		
14Д67-2	Y	206	63866	310	2.16
	La	226	87266	385	1.88
	Ce	968	149104	155	3.19
	Nd	172	104773	609	2.18
	Sm	31.7	99372	3135	1.98
	Eu	8.2	106721	13015	2.11
	Gd	39.6	104682	2643	2.00
	Dy	36.0	110377	3066	2.04
	Lu	3.4	107043	31483	1.83
14Д77-2	Y	181	61591	340	2.08
	La	219	103803	475	2.24
	Ce	847	153186	180	3.28
	Nd	175	105314	602	2.19
	Sm	34.0	115507	3397	2.30
	Eu	8.6	125514	14595	2.48
	Gd	41.5	106553	2567	2.03
	Dy	36.4	114255	3139	2.11
	Lu	3.4	122460	36017	2.10
14МТП01	Y	227	62450	275	2.11
	La	237	91750	387	1.98
	Ce	1102	143645	130	3.07
	Nd	172	87347	508	1.82
	Sm	31.3	91905	2935	1.83
	Eu	8.0	111375	13922	2.20
	Gd	40.9	88322	2160	1.69
	Dy	36.1	90455	2506	1.67
	Lu	3.5	101793	29085	1.75

табл. 2, рис. 1). Следовательно, поглотительная способность корок не зависит от их расположения на гайоте, а определяется физико-химическими и кристаллохимическими свойствами слагающих их рудных марганцевых и железистых минералов. В тоже время нельзя исключать и того факта, что на ионообменные свойства корок может оказывать влияние присутствие в них терригенного материала, содержащегося в различных количествах (от 10 до 25%). Подтверждением высказанного тезиса является образец 14Д67-2, обменная емкость которого по катионам La³⁺, Sm³⁺ и Lu³⁺ несколько меньше (на 0.2–0.3 мг-экв/г) по сравнению с остальными образцами железомарганцевых корок.

По средним значениям обменной емкости рудных минералов корок гайота Коцебу составлен следующий ряд ее возрастания:



Из представленного ряда видно, что по значениям обменной емкости рудных минералов катионы РЗМ разделяются на две группы (условно), первая из которых состоит из катионов Dy³⁺, Lu³⁺ – Eu³⁺, вторая – из Ce³⁺. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о значительной селективности рудных минералов корок к катионам Се. Кроме того, необходимо также отметить отсутствие какой-либо разницы в поглотительной способности рудных минералов между легкими

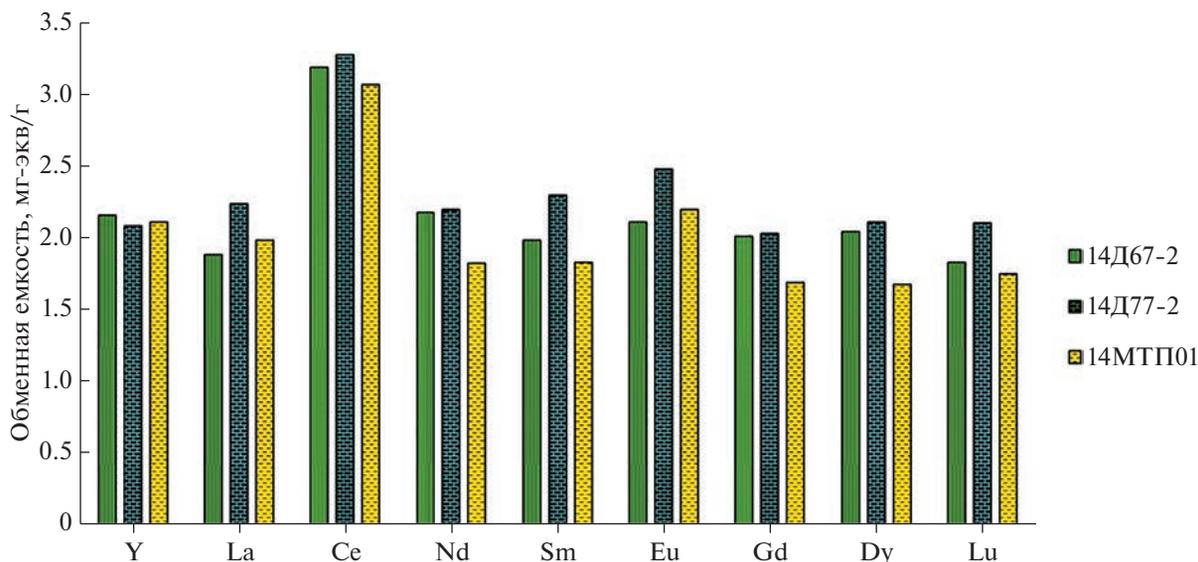
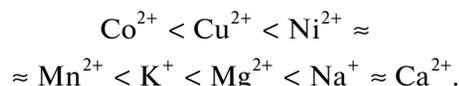


Рис. 1. Обменная емкость рудных минералов корок гайота Коцебу по катионам редкоземельных металлов.

(La³⁺, Nd³⁺) и тяжелыми (Dy³⁺, Lu³⁺) катионами редкоземельных металлов.

Сорбция всех катионов редкоземельных металлов сопровождается интенсивным извлечением из каждого образца корок катионов Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, которые и составляют обменный комплекс их рудных минералов (табл. 3, показано на примере образца 14Д77-2). Вклад данных катионов металлов в емкость рудных минералов составляет ~97.5–99.0%. Наибольшая доля в емкости (в мг-экв/г) рудных минералов принадлежит катионам Na⁺ и Ca²⁺. Из катионов тяжелых (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺) металлов, входящих в рудные минералы корок, в растворы солей редкоземельных металлов переходят катионы Mn²⁺ и Ni²⁺, особенно при сорбции катионов Ce³⁺, однако их

суммарная доля в общей емкости рудных минералов не превышает 1.0–2.0%. Из полученных данных следует, что наибольшей реакционной способностью в рудных минералах корок обладают катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, наименьшей – катионы тяжелых металлов:



Сорбция катионов редкоземельных металлов из многокомпонентных солевых растворов

Для решения данной задачи были приготовлены модельные растворы разного состава: из шла-

Таблица 3. Содержание (мас. %) элементов в железомарганцевых корках гайота Коцебу (образец 14Д77-2) после сорбции катионов РЗМ

Элемент	Исходные корки	Катионные формы корок					
		Y	La	Ce	Sm	Eu	Lu
Ca	2.80	1.15	1.42	0.96	0.92	0.92	1.04
Mg	0.89	0.18	0.18	0.13	0.16	0.16	0.16
Na	1.32	0.082	0.044	0.29	0.034	0.066	0.034
K	0.38	0.18	0.080	0.10	0.083	0.10	0.077
Y	0.018	6.16	0.012	0.011	0.013	0.012	0.014
La	0.022	0.020	10.38	0.020	0.022	0.021	0.021
Ce	0.085	0.078	0.082	15.32	0.084	0.077	0.084
Sm	0.0034	0.0031	0.0031	0.0032	11.55	0.0032	0.0033
Eu	0.0009	0.0010	0.0009	0.0008	0.0008	12.55	0.0008
Lu	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	12.25

Таблица 4. Состав модельных растворов шламовых вод хвостохранилищ Кавалеровского и Дальнегорского районов (Дальний Восток)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Ca	Mg	Na	K
мкг/л													мг/л			
Кавалеровский район																
13.8	28.1	–	16.8	0.50	0.44	0.61	–	0.44	–	–	–	0.23	50	5.0	5.0	1.0
Дальнегорский район																
263	563	0.37	371	124	59.1	110	1.10	124	0.20	0.126	1.10	35	50	5.0	5.0	1.0

Таблица 5. Средние значения рН модельных растворов шламовых вод хвостохранилищ Кавалеровского и Дальнегорского района в течение времени сорбции катионов РЗМ

Исходный раствор	Время сорбции					
	15	30	60	3	6	1
	мин			час		сутки
Шламовые воды Кавалеровского района						
6.25	6.50	7.25	6.65	6.72	6.82	6.85
Шламовые воды Дальнегорского района						
6.53	6.85	7.15	6.95	7.00	7.12	7.10

мовых и рудничных вод двух предприятий Дальнего Востока и океанской воды.

Модельный раствор шламовых вод хвостохранилищ Кавалеровского района (Дальний Восток). Состав данного раствора содержал легкие, средние и тяжелые катионы редкоземельных металлов – La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} и Lu^{3+} , концентрации которых приведены в табл. 4. Концентрации катионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} в этом же растворе составляли соответственно 20.4, 10.1 и 44.0 мкг/л. Эксперименты по сорбции катионов редкоземельных металлов проводились на всех 3 образцах корок гайота Коцебу в статическом режиме при интенсивном перемешивании фаз и их соотношении, равном 125, температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$. В течение всего времени сорбции катионов РЗМ проводился контроль рН растворов, значения которых приведены в табл. 5.

Сорбция катионов редкоземельных металлов на корках гайота Коцебу характеризуется как общими тенденциями, так и своими особенностями. К первым относятся два аспекта. Во-первых, с первых же минут взаимодействия корок обоих гайотов с модельными растворами шахтных вод

осуществляется групповая сорбция всех катионов редкоземельных и тяжелых металлов на их рудных минералах (табл. 6). Во-вторых, результаты сорбции катионов редкоземельных металлов свидетельствуют о высоком их извлечении из раствора – от >80 до 100% – в интервале времени от 1 (3) до 6 часов взаимодействия фаз. Особенности процесса сорбции катионов редкоземельных металлов из модельных растворов шахтных вод Кавалеровского и Дальнегорского районов рассмотрим отдельно для каждого образца корок.

Вид кинетических кривых сорбции катионов РЗМ рудными минералами корок на каждой из станций отличается между собой (рис. 2). Общим свойством всех катионов РЗМ является практически полное ($\geq 95\%$) извлечение их из раствора корками всех трех станций за первые 30 мин сорбции, что на соответствующих графиках выражается в виде интенсивного пика (см. рис. 2). В последующем интервале времени 30 мин–6 ч извлечение катионов редкоземельных металлов из раствора уменьшается, но в каждой корке оно различно. Наименьшее снижение извлечения катионов РЗМ из раствора наблюдается на рудных минералах корки станции 14Д67-2 (см. рис. 2а),

Таблица 6. Степень извлечения (%) катионов редкоземельных и тяжелых металлов из модельного раствора шламовых вод хвостохранилищ Кавалеровского района железомарганцевыми корками гайота Коцебу

Время сорбции	Сорбируемые катионы металлов										
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Lu	Co	Ni	Cu
Образец 14Д67-2											
15 мин	52.2	60.6	78.2	74.3	81.8	77.5	57.3	56.5	88.2	41.6	86.3
30	98.5	87.2	99.4	100	95.5	95.1	93.2	100	99.7	51.5	91.1
1 час	97.1	97.5	97.0	80.0	93.2	86.9	85.7	93.0	99.5	82.2	93.8
3	95.6	95.4	95.2	80.0	91.3	83.0	79.1	91.7	99.0	77.2	90.5
6	93.5	93.2	93.4	80.0	84.5	75.6	72.3	89.1	99.6	75.2	89.3
1 сут	97.1	97.8	98.2	100	96.8	92.3	90.5	96.5	99.2	88.1	95.7
Образец 14Д77-2											
15 мин	96.5	95.0	97.0	80.0	88.6	83.6	79.5	95.6	84.3	51.5	93.4
30	99.3	98.6	99.4	100	97.7	96.7	95.5	100.0	93.6	52.5	91.2
1 час	95.6	96.8	95.8	80.0	93.3	82.6	80.2	91.7	96.6	80.2	92.5
3	96.4	95.4	96.4	80.0	92.0	86.9	83.6	93.9	96.1	84.2	94.1
6	99.3	99.3	99.4	100	98.6	97.0	96.4	98.7	98.0	92.1	97.7
1 сут	93.5	93.2	94.0	88.5	90.9	75.9	70.9	88.2	86.7	65.3	89.8
Образец 14МТП01											
15 мин	92.7	83.6	94.0	60.0	79.5	45.4	52.2	87.0	89.7	47.5	92.5
30	99.2	98.6	99.4	100	95.4	97.7	97.7	100	97.5	66.3	94.1
1 час	84.8	97.2	87.0	40.0	73.6	35.4	22.7	70.0	83.3	45.5	74.3
3	97.1	97.8	97.0	80.0	85.9	82.2	84.8	94.8	97.1	87.1	95.0
6	97.8	97.8	97.6	80.0	95.0	86.3	89.1	96.5	98.5	86.1	94.7
1 сут	99.2	98.9	99.4	100	97.5	95.0	95.6	98.2	99.9	92.1	97.7

причем для катионов Ce^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} и Lu^{3+} оно уменьшилось не более чем на 2–3%, тогда как для катионов Sm^{3+} , Gd^{3+} и Dy^{3+} более существенно. Однако за время сорбции, равное 1 суткам, все катионы РЗМ поглощаются практически до своих максимальных значений – как при 30 мин сорбции. Кроме того, данные по сорбции катионов La^{3+} и Nd^{3+} практически совпадают между собой в течение всего времени взаимодействия фаз.

Процесс сорбции катионов РЗМ на рудных минералах корки станции 14Д77-2 за первые 30 мин протекает аналогично коркам станции 14Д67-2 – извлечение катионов редкоземельных катионов составляет от 100% для Sm^{3+} и Lu^{3+} до 95.5% для Dy^{3+} (см. рис. 26). Дальнейшее взаимодействие фаз сопровождается то снижением, то

увеличением извлечения катионов РЗМ из раствора. В интервале времени 30 мин–3 ч извлечение катионов Ce^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} и Lu^{3+} снижается – до 92.0–96.4%, за 6 ч сорбции оно возрастает до своих максимальных значений, тогда как за 1 сутки извлечение катионов РЗМ вновь уменьшается и составляет от ~89% (Sm^{3+} , Lu^{3+}) до 94% (Nd^{3+}) (см. рис. 26). Характер сорбции катионов Sm^{3+} , Gd^{3+} и Dy^{3+} несколько иной относительно других катионов РЗМ (см. рис. 26). Резкое уменьшение поглощения этих катионов металлов наблюдается после 60 мин сорбции, степень извлечения которых составляет 80% (на кривой сорбции это представлено в виде резкого пика), после чего отмечается такое же резкое возрастание их извлечения и за 6 ч оно достигает, как и в

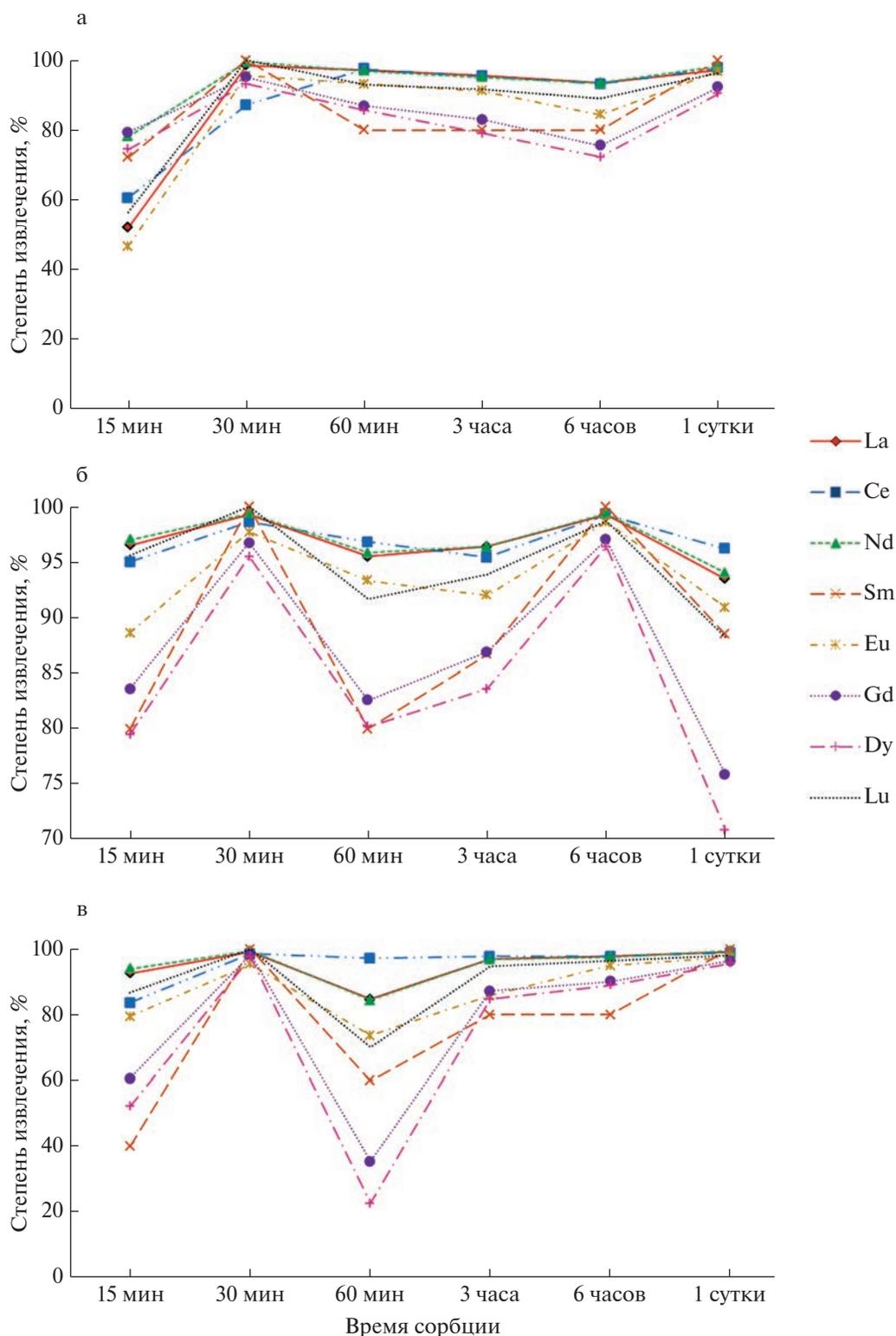


Рис. 2. Извлечение катионов РЗМ из модельного раствора шламовых вод хвостохранилища Кавалеровского района рудными минералами корок гайота Коцебу от времени их сорбции.
а – обр. 14Д66-2, б – обр. 14Д77-2, в – обр. 14МТП01.

случае с другими катионами РЗМ, своих максимальных значений. Однако последующая сорбция в течение 1 суток вновь приводит к резкому уменьшению извлечения катионов Gd^{3+} и Dy^{3+} — до 71–76%. Таким образом, процесс сорбции катионов редкоземельных металлов характеризуется двумя пиками с максимумом извлечения их из раствора — 30 мин и 6 ч, и двумя пиками резкого уменьшения их поглощения — 60 мин и 1 сутки, то есть кривая сорбции представляет собой перевернутую W-образную кривую (см. рис. 2б).

Сорбция катионов РЗМ на рудных минералах корки станции 14ДМТП01 в течение 1 часа протекает аналогично двум предыдущим коркам. Максимальное их извлечение — 95.4% (Eu^{3+})—100% (Sm^{3+} , Lu^{3+}) — наблюдается за 30 мин взаимодействия фаз, после 60 мин следует уменьшение извлечения всех катионов РЗМ, особенно Dy^{3+} (22.7%) и Gd^{3+} (35.4%) (см. рис. 2в). После 1 часа сорбции все катионы РЗМ интенсивно поглощаются рудными минералами корки, и в случае La^{3+} , Nd^{3+} , Lu^{3+} и Eu^{3+} достигают максимальных извлечений из раствора за 6 часов, остальные катионы РЗМ — за 1 сутки (см. рис. 2в). Особенностью сорбционного процесса на данных корках можно считать постоянно высокое извлечение катионов Ce^{3+} и La^{3+} в течение всего времени эксперимента (см. табл. 6, рис. 2в).

Кинетической особенностью процесса сорбции для изученных корок является время, при котором сначала (30 мин) отмечается максимальное извлечение катионов РЗМ из раствора, затем (60 мин) в большей или меньшей степени его уменьшение. Объяснение данного эффекта вытекает из анализа двух характеристик — pH и концентраций катионов металлов в растворе. Контроль значений pH растворов в течение всего времени экспериментов показал, что разница их значений после соответствующего времени сорбции (15, 30 мин и т.д.) на каждой из корок отличалась не более чем на 0.05–0.1 единицы. При этом было установлено, что после 30 мин сорбции катионов РЗМ pH раствора увеличился на 1.0 относительного исходной величины — с 6.25 до 7.25, после 60 мин он снизился до 6.65 и в конце эксперимента (1 сутки) составил 6.85 (см. табл. 5). Вместе с тем, повышению pH раствора до 7.25 соответствует максимальное выщелачивание катионов обменного комплекса рудных минералов корок, что подтверждается увеличением их концентраций в растворе. Ранее [Новиков, 1998], при изучении кинетики сорбции катионов тяжелых металлов на железомарганцевых корках подобного минерального состава, был получен аналогич-

ный результат. Следовательно, можно сделать еще один важный вывод — селективность рудных минералов корок значительно больше к катионам редкоземельных металлов, чем к катионам Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} раствора, концентрации которых на 2–3 порядка выше и которые, тем не менее, не являются конкурирующими по отношению к катионам РЗМ. Кроме того, при наличии в растворе катионов тяжелых металлов с сопоставимыми концентрациями по отношению к катионам редкоземельных металлов сорбция последних на рудных минералах корок протекает также интенсивно.

Таким образом, наиболее оптимальным временем сорбции катионов редкоземельных металлов с невысокими их концентрациями в растворе рудными минералами корок, скорее всего, следует считать 6 часов, за которое наблюдается максимальное извлечение всех катионов данных металлов.

Модельный раствор шламовых вод хвостохранилищ Дальнегорского района (Дальний Восток). Данный раствор характеризуется увеличением концентраций по La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} в среднем в 20 раз, по Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} и Lu^{3+} на 3 порядка по сравнению с аналогичным раствором шламовых вод хвостохранилища Кавалеровского района, а также наличием в его составе значимых концентраций катионов Pr^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} (см. табл. 4).

Процесс сорбции катионов редкоземельных металлов из данного раствора рудными минералами корок гайота Коцебу протекает одинаковым образом и характеризуется, аналогично рассмотренному выше варианту, групповой сорбцией. Однако, отличием сорбции от предыдущего варианта являются высокие скорости поглощения катионов РЗМ, приводящие к практически полному их извлечению (99.9–100%) уже за 15 минут взаимодействия фаз и остающиеся, в целом, такими же высокими на протяжении всего времени эксперимента (табл. 7).

Исключение из всех изученных катионов РЗМ составляют Pr^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} , которые сорбируются несколько по-иному в корках станций 14Д77-2 и 14ДМТП01 гайота Коцебу (см. табл. 7). При этом отмечается общая тенденция — после 1 суток сорбции извлечение данных катионов металлов из этого раствора снижается по сравнению с шестью часами, в наибольшей степени это характерно для Er^{3+} .

Анализ pH раствора за соответствующее время сорбции свидетельствует, что, как и в случае сорбции катионов РЗМ из предыдущего раство-

Таблица 7. Степень извлечения (%) катионов редкоземельных металлов из модельного раствора шламовых вод хвостохранилищ Дальнегорского района железомарганцевыми корками гайота Коцебу

Время сорбции	Сорбируемые катионы металлов											
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	Ho	Er	Lu
Образец 14Д67-2												
15 мин	99.9	99.9	100	99.9	99.9	100	100	99.9	100	100	100	100
30	99.9	99.8	100	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	100	100	99.9
1 час	99.9	99.0	100	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	100	100	99.9
3	98.7	98.6	100	98.5	99.2	99.4	99.1	99.2	83.8	100	100	99.4
6	99.9	99.9	100	99.9	99.9	99.9	99.7	99.9	100	100	100	99.9
1 сут	99.8	99.7	86.5	99.8	99.8	99.9	97.1	99.8	98.4	95.0	80.2	99.9
Образец 14Д77-2												
15 мин	99.9	99.9	100	99.9	100	100	100	99.9	100	100	100	100
30	99.6	99.6	91.9	99.7	99.7	99.7	99.7	99.7	98.8	96.5	88.1	99.7
1 час	99.6	99.6	89.2	99.7	99.7	99.7	99.7	99.7	98.4	95.5	49.5	99.7
3	99.9	99.9	100	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	100	100	100	99.9
6	99.6	99.5	78.4	99.7	99.9	99.8	99.7	99.7	96.8	91.5	60.3	99.8
1 сут	99.8	99.8	91.9	99.0	99.9	99.9	99.9	99.9	99.1	100	87.3	99.9
Образец 14МТП01												
15 мин	99.9	99.9	100	99.9	100	100	100	99.9	100	100	100	100
30	99.8	99.8	94.6	99.8	99.8	99.7	99.8	99.8	99.1	100	89.7	99.8
1 час	99.8	99.8	94.6	99.8	99.8	99.9	99.9	99.9	99.3	100	91.3	99.9
3	99.9	99.9	100	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	100	100	100	99.9
6	99.4	99.2	64.8	99.6	99.6	99.7	99.6	99.6	95.3	86.5	36.5	99.7
1 сут	99.7	99.7	86.5	99.8	99.8	99.9	99.8	99.8	98.0	95.0	77.8	99.9

ра, максимальное его значение (7.15) наблюдается за 30 мин взаимодействия фаз (см. табл. 5). Однако увеличение рН раствора на 0.62 единицы, в отличие от предыдущего раствора, не сказывается на извлечении катионов РЗМ из такого концентрированного раствора.

Таким образом, из кинетических данных вытекает, что оптимальным временем сорбции катионов РЗМ из высоко концентрированных растворов следует считать, по-видимому, интервал 15–30 мин, за который достигаются их максимальные извлечения.

Сорбция катионов РЗМ из океанской воды. Приготовленный модельный раствор океанской воды имитировал ее состав на глубине ~2200 м при сохранении соотношения между катионами РЗМ. Содержание катионов La^{3+} , Ce^{3+} и Y^{3+} в та-

ком растворе составляло 3.50, 3.30 и 14.22 мкг/л соответственно. Эксперименты проведены на корках станции 14Д77-2.

С первых же минут взаимодействия фаз и в течение всего времени эксперимента осуществляется групповая сорбция катионов РЗМ рудными минералами корки (рис. 3). За первые 30 мин сорбции наблюдается резкое уменьшение концентраций катионов La^{3+} , Y^{3+} и Ce^{3+} в растворе – степень извлечения первых двух катионов металлов составляет 93.4–96.0%, катионов Ce^{3+} – 87.7–89.5%. При дальнейшем взаимодействии фаз происходит снижение скорости сорбции всех катионов РЗМ, но в интервале от 3 до 6 часов достигается максимальное их поглощение – степень извлечения составляет 97.3–99.3%. Сорбция катионов редкоземельных металлов рудными ми-

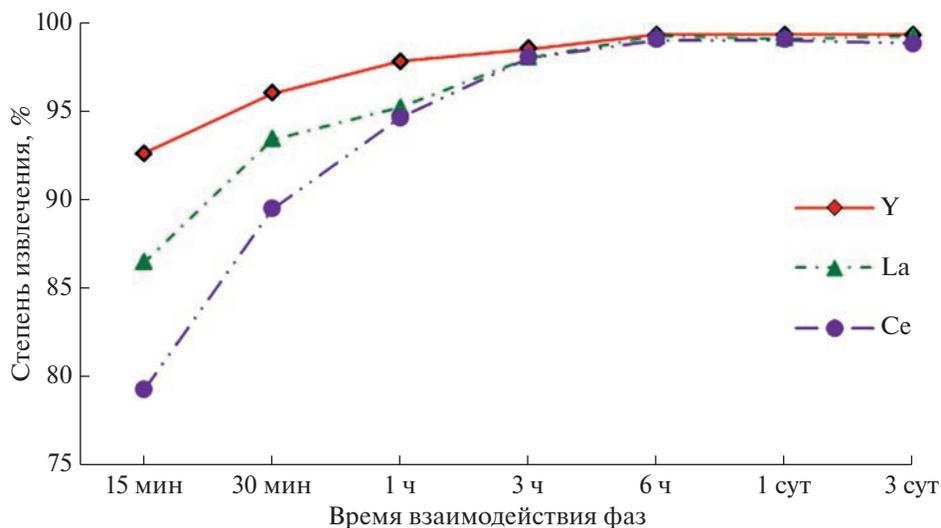


Рис. 3. Степень извлечения катионов редкоземельных металлов из модельного раствора океанской воды рудными минералами корки гайота Коцебу (обр. 14Д77-2).

нералами после 1 и 3 суток остается практически на том же высоком уровне, что и за 6 ч (см. рис. 3). Следовательно, время 6 ч можно считать, по-видимому, достаточным для проведения процесса сорбции микроколичеств катионов РЗМ из растворов подобного солевого состава.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о возможном использовании железомарганцевых корок гайота Коцебу Магеллановых гор в качестве сорбента катионов редкоземельных металлов для извлечения их из растворов сложного солевого состава. Важным итогом проведенных экспериментов является два фактора. Первый — рудные минералы железомарганцевых корок проявляют высокую селективность к катионам редкоземельных металлов. Второй — установлено отсутствие влияния основных фоновых компонентов различных растворов — катионов щелочных и щелочно-земельных металлов — на процесс сорбции катионов редкоземельных металлов.

Десорбция сорбированных катионов редкоземельных металлов из рудных минералов корок

В качестве элюента использовался 2 М раствор H_2SO_4 , время взаимодействия фаз составляло 4 часа, температура раствора $22 \pm 1^\circ C$, соотношение фаз ж : т = 100. Полученные данные позволяют оценить прочность химической связи сорбированных катионов металлов с основными катионами металлов рудных минералов корок.

Результаты исследований показывают, что процесс элюирования сорбированных катионов

редкоземельных металлов из рудных минералов корок гайота Коцебу протекает одинаковым образом. Извлечение (средние величины) катионов РЗМ из рудных минералов корок составляет 97.23 (La^{3+})–98.42% (Dy^{3+}) (табл. 8).

Характер десорбции катионов Ce^{3+} отличается от остальных изученных катионов РЗМ — их извлечение находится в пределах 58.8–71.1%, составляя в среднем 63.9% (см. табл. 8).

Полученные данные по элюированию сорбированных катионов редкоземельных металлов из рудных минералов корок позволяют считать, что протекающий процесс идет по единому механизму, а катионы РЗМ занимают определенные позиции в структуре этих минералов, доступные для протекания химических реакций, в данном случае реакции протонизации.

Устойчивость рудных минералов железомарганцевых корок в водных растворах электролитов

Устойчивость является важной характеристикой корок, отвечающей за сохранение кристаллохимической структуры и химического состава рудных минералов в процессе взаимодействия с водными растворами электролитов.

После взаимодействия корок с одно- и многокомпонентными растворами солей редкоземельных металлов, а также с океанской водой, то есть в растворах с $pH > 6$, рудные минералы железа — ферроксигит и гетит — остаются структурно устойчивыми. В продуктах десорбции катионов редкоземельных металлов из рудных минералов в 2 М

Таблица 8. Извлечение (%) сорбированных катионов редкоземельных металлов из рудных минералов железомарганцевых корок гайота Коцебу

№ образца	Десорбированные катионы РЗМ (M ³⁺)								
	Y			La			Ce		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
14Д67-2	6.38	0.16	97.49	8.72	0.23	97.36	14.91	4.87	67.34
14Д77-2	6.16	0.13	97.96	10.38	0.28	97.30	15.32	6.31	58.78
14МТП 01	6.24	0.13	97.92	9.17	0.26	97.16	14.36	4.14	71.14
Среднее по гайоту, %			97.69			97.23			65.82
№ образца	Десорбированные катионы РЗМ (M ³⁺)								
	Nd			Sm			Eu		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
14Д67-2	10.48	0.21	98.00	9.93	0.24	97.58	10.67	0.19	98.22
14Д77-2	10.53	0.24	97.68	11.55	0.23	98.00	12.55	0.23	98.15
14МТП 01	8.73	0.17	98.00	9.20	0.32	96.52	11.14	0.20	98.22
Среднее по гайоту, %			97.89			97.36			98.19
№ образца	Десорбированные катионы РЗМ (M ³⁺)								
	Gd			Dy			Lu		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
14Д67-2	10.46	0.22	97.90	11.04	0.21	98.10	10.70	0.26	97.57
14Д77-2	10.65	0.22	97.93	11.43	0.23	98.00	12.24	0.30	97.57
14МТП 01	8.73	0.20	97.73	9.05	0.16	99.18	10.18	0.28	97.20
Среднее по гайоту, %			97.85			98.42			97.44

Примечания. 1 – содержание в катионной форме, мас. % (см. табл. 7), 2 – содержание в катионной форме после десорбции, мас. %, 3 – степень извлечения из катионной формы корок.

растворе H₂SO₄ гетит сохраняется полностью, тогда как содержание фероксигита уменьшается (~на 30%) относительно его содержания в исходных корках. Результаты исследований этих же продуктов относительно марганцевых минералов – вернадита, Fe-вернадита, бернессита и асболан-бузерита-I – показали, что они остаются устойчивыми во всех водных растворах в диапазоне 1 < рН < 7.5. Единственным отличием является асболан-бузерит-I (обр. 14Д66-2), который в кислых растворах трансформируется в асболан-бернессит. Однако данный фазовый переход не отражается на процессах сорбции/десорбции катионов редкоземельных металлов на/из рудных марганцевых минералах(-ов) корок.

В процессах сорбции катионов редкоземельных металлов из растворов различного солевого состава с рН > 6 катионы Fe(III) из корок не выщелачиваются, то есть не проявляют реакцион-

ную способность – их содержание в продуктах ионообменных реакций остается практически таким же, что и в исходных корках (см. табл. 1). Это позволяет считать минералы железа – гетит, фероксигит – химически устойчивыми в слабощелочных и слабощелочных растворах.

В отличие от катионов Fe(III), катионы структурного Mn(IV) в сорбционно-десорбционных процессах участия не принимают – их содержание в продуктах ионообменных реакций остается практически тем же, что и в исходных корках (см. табл. 1). Иначе говоря, катионы Mn(IV) не проявляют реакционную способность в растворах в интервале рН от 1.0 до, как минимум, 7.5. Следовательно, рудные марганцевые минералы корок – вернадит, Fe-вернадит, асболан-бузерит, бернессит – являются химически устойчивыми в водных растворах электролитов.

Иначе ведут себя катионы Mn^{2+} . В рудных марганцевых минералах они занимают позиции, доступные для обмена с другими катионами металлов и протонами водорода H^+ . В продуктах сорбции/десорбции катионы Mn^{2+} либо отсутствуют, либо их содержание не превышает 0.03 мас. %, то есть они полностью или практически полностью переходят в растворы кислот и солей металлов, а, следовательно, обладают высокой реакционной способностью. Следовательно, химическая форма их нахождения в рудных минералах корок – сорбированная.

Элюирование сорбированных катионов РЗМ из корок характеризуются частичным (~35%) извлечением катионов Fe(III) в растворы, что свидетельствует об относительно невысокой реакционной способности катионов Fe(III) при $pH \leq 1$. Вместе с тем, учитывая данные по структурной устойчивости рудных минералов, это, в свою очередь, указывает на высокую химическую устойчивость гетита и низкую ферроксигита в кислой среде (при данных условиях проведения процесса).

Химические формы нахождения катионов редкоземельных металлов в рудных минералах корок

Высокая обменная емкость рудных минералов корок гайота Коцебу по катионам редкоземельных металлов (от ~1.67 мг-экв/г по Dy^{3+} до 3.28 мг-экв/г по Ce^{3+}) свидетельствует, что поглощение указанных катионов протекает по ионообменному эквивалентному механизму, в случае с катионами Ce^{3+} – по сверхэквивалентному механизму относительно катионов обменного комплекса рудных минералов – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} . Исходя из высоких значений обменной емкости корок, следует, что катионы РЗМ сорбируются как на поверхности, так и в объеме их рудных минералов.

Высокое (>95%) извлечение сорбированных катионов редкоземельных металлов при кислотном элюировании при одновременном растворении минералов железа, в первую очередь ферроксигита, позволяет считать, что форма нахождения катионов Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} и Lu^{3+} химически связанная. Концентрируются данные катионы РЗМ, кроме Ce^{3+} , в минералах железа. Катионы Ce^{3+} накапливаются как в минералах железа, из которых извлекаются в раствор кислоты не более чем на 65%, так и в минералах марганца, в которых их содержание после кислотной обработки корок составляет $35 \pm 5\%$ от исходного содержания (см. табл. 1). Полное извлечение катионов Ce^{3+} в раствор наблюдается

только при растворении рудных марганцевых минералов корок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований изучены сорбционные свойства кобальтоносных железомарганцевых корок гайота Коцебу Магеллановых гор Тихого океана относительно катионов редкоземельных металлов. Получено принципиальное доказательство, что корки, состоящие из рудных минералов Fe-вернадита, вернадита, Mn-ферроксигита, асболан-бузерита, гетита, являются природным высокоселективным сорбентом катионов редкоземельных металлов.

Корки характеризуются высокой обменной емкостью по катионам РЗМ – 1.57–3.57 мг-экв/г, которая превосходит емкость глинистых минералов, цеолитов, сульфидов и многих других широко известных природных ионообменников. По средним значениям обменной емкости рудных минералов корок составлен следующий ряд ее возрастания:



Исходя из величин обменной емкости, следует, что катионы РЗМ сорбируются как на поверхности, так и в объеме их рудных минералов. Поглощение катионов РЗМ протекает по ионообменному эквивалентному механизму, в случае с катионами Ce^{3+} – по сверхэквивалентному механизму относительно катионов обменного комплекса рудных минералов – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , которые вносят ~97.5–99.0% в суммарную емкость рудных минералов корок. Для этих минералов характерна групповая сорбция катионов редкоземельных металлов, причем, что особенно ценно, на фоне содержащихся в растворах катионов тяжелых металлов, прежде всего кобальта, никеля и меди. Процессы сорбции и десорбции катионов РЗМ протекают на(из) рудных минералах(-ов) с высокими скоростями, что повышает возможность их практического применения.

Высокое (>95%) извлечение катионов редкоземельных металлов при кислотном элюировании после их предварительной сорбции при одновременном растворении минералов железа, в первую очередь ферроксигита, свидетельствует о двух важных свойствах корок. Первый – катионы Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} и Lu^{3+} сорбируются минералами железа, второй – форма их нахождения в минералах химически связанная (при условии кислотной обработки). Катионы Ce^{3+} в отличие от остальных катионов РЗМ

накапливаются как в минералах железа, из которых извлекаются в растворы кислот не более чем на 65%, так и в минералах марганца, в которых их содержание после кислотной обработки составляет $35 \pm 5\%$ от их содержания в исходных корках. Полное извлечение катионов Ce^{3+} в раствор наблюдается только при растворении рудных марганцевых минералов. Вместе с тем, форма их нахождения в рудных минералах корок, скорее всего, так же одна — химически связанная.

Особую значимость сорбционным свойствам железомарганцевых корок придает структурная и химическая устойчивость их рудных минералов, что позволяет использовать корки в широком диапазоне pH (1–14) водных растворов электролитов. Предварительное сорбционное концентрирование катионов РЗМ перед металлургической переработкой корок может значительно увеличить их экономическую ценность. При комплексной переработке железомарганцевых корок могут быть получены не только тяжелые металлы — Co, Ni, Cu, Mn, Fe, Mo, Zn (как предусматривается в разрабатываемых в настоящее время технологических схемах), но и стратегически важные редкоземельные металлы.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания FMWE 2021–0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Богданов Ю.А., Горшков А.И., Гурвич Е.Г. и др. Железомарганцевые корки и конкреции гайотов северо-западной части Тихого океана // *Геохимия*. 1998. № 5. С. 518–531.
- Железомарганцевые корки и конкреции подводных гор Тихого океана / Под ред. А.П. Лисицына. М.: Недра, 1990. 227 с.
- 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. Кобальтоносные железомарганцевые корки // *Мировой океан*. Т. III. Твердые полезные ископаемые и газовые гидраты в океане. М.: Научный мир, 2018. С. 285–322.
- 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 / Электронный ресурс: октябрь 2014*. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2014. С. 442–449.
- 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. Ионообменные свойства рудных минералов океанских железомарганцевых образований // *Мировой океан*. Т. III. Твердые полезные ископаемые и газовые гидраты в океане. М.: Научный мир, 2018. С. 355–497.
- 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*. 2014. № 1. С. 3–25.
- Новиков Г.В., Лобус Н.В., Дроздова А.Н., Диков Ю.П. Сорбция катионов Y^{3+} , La^{3+} и Ce^{3+} на кобальтоносных марганцевых корках Магеллановых гор и поднятия Маркус-Уэйк Тихого океана // *Литология и полез. ископаемые*. 2019. Т. 54. № 4. С. 318–336.
- Новиков Г.В., Седышева Т.Е., Богданова О.Ю., Лобус Н.В. Кобальтоносные железомарганцевые корки гайота Коцебу Магеллановых гор Тихого океана: условия залегания, минералогия, геохимия // *Океанология*. 2022. Т. 62. № 6. С. 979–990.
- Челищев Н.Ф., Грибанова Н.К., Новиков Г.В. Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. М: Недра, 1992. 317 с.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G. et al. Adsorption of REE(III)–humate complexes onto MnO_2 : experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression // *Geochim. 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. V. 247. P. 154–170.
- Koepfenkaster D., De Carlo E.H. Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach // *Chem. Geol.* 1992. V. 95. P. 251–263.
- Ohta A., Kawabe I. REE (III) adsorption onto Mn dioxide ($\delta\text{-MnO}_2$) and Fe oxyhydroxide: Ce (III) oxidation by $\delta\text{-MnO}_2$ // *Geochim. 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.
- 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. Cosmochim. Acta*. 2010. V. 74(19). P. 5463–5477.

Sorption Properties of Cobalt-Rich Ferromanganese Crusts of the Kotzebue Guyot of the Magellanic Mountains Relative to Cations of Rare Earth Metals

G. V. Novikov^{1, *}, N. V. Lobus¹, O. Y. Bogdanova¹

¹*Shirshov Institute of Oceanology RAS, Nakhimovsky prosp., 36, Moscow, 117997 Russia*

**e-mail: gvnovikov@yandex.ru*

The article presents the results of experimental studies of the sorption properties of ferromanganese crusts (CMC) of Kotzebue guyot relative to rare earth metal cations (REM). It is established that the crusts are a natural highly selective sorbent of REM cations. The sorption of REM cations occurs on ore minerals – Fe-vernadite, vernadite, Mn-ferroxigite, goethite. The crusts are characterized by a high exchange capacity – 1.67–3.28 mg-eq/g, which increases in the series: Lu < Gd < Dy < La, Sm < Nd < Y < Eu) ≪ Ce. Absorption of REM cations proceeds by an ion-exchange equivalent mechanism, in the case of Ce³⁺ cations – according to the superequivalent mechanism with respect to the cations of the exchange complex of ore minerals – Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, which contribute 95–98% to the total capacity of minerals.

Keywords: ferromanganese crusts, Kotzebue guyote, ore minerals, rare earth metal cations, sorption, exchange capacity.