

УДК 549.32

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

© 2023 г. Г. В. Новиков<sup>а</sup> \*, Н. В. Лобус<sup>а</sup>, Н. А. Шульга<sup>а</sup>, О. Ю. Богданова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН,  
Нахимовский просп., 36, Москва, 117997 Россия

\*e-mail: gnovikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.04.2022 г.

После доработки 02.06.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

В статье приводятся результаты сорбции катионов редкоземельных металлов на образцах глубоко-водных полиметаллических сульфидов гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ Срединно-Атлантического хребта. Основными минералами этих образцов являлись соответственно марказит, пирротин, пирит, сфалерит и халькопирит, пирит, марказит. Установлено, что данные сульфидные минералы железа, меди и цинка являются природными адсорбентами. Обменная емкость сульфидных минералов по катионам редкоземельных металлов находится в диапазоне 0.006–0.061 мг-экв/г. Обменный комплекс сульфидных минералов состоит из катионов щелочных, щелочноземельных металлов и основных катионов металлов кристаллической решетки – Fe, Zn, Cu (в очень ограниченном количестве). Механизм поглощения катионов редкоземельных металлов – ионообменный, эквивалентный относительно обменных катионов сульфидных минералов. Установлено, что в составе сульфидных минералов катионы редкоземельных металлов находятся практически полностью в сорбированной форме (более 90% от общего количества); химически связанная форма может быть, по-видимому, только для катионов Lu и Dy. В продуктах обменных реакций сохраняется минеральный состав сульфидных отложений, новые минеральные фазы не появляются.

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

DOI: 10.31857/S0024497X23010068, EDN: GUIMDW

Начиная с середины 1970-х годов в пределах Восточно-Тихоокеанского поднятия и Срединно-Атлантического хребта обнаружены и исследованы многочисленные гидротермальные поля, в пределах которых залегают глубокоководные полиметаллические сульфиды (ГПС). Эти отложения состоят в основном из сульфидов железа – пирита, марказита, пирротина; меди – халькопирита, ковеллина; цинка – сфалерита, вюртцита. Их состав и происхождение является предметом пристального внимания геологического сообщества [Богданов, 1997; Гидротермальные ..., 1992; Богданов и др., 1999; Викентьев и др., 2000; Hannington et al., 2005; Бортников, Викентьев, 2005; Monecke et al., 2016; Melekestseva et al., 2017]. Безусловно, что ГПС представляют экономическую ценность, которая определяется присутствием большого количества металлов, но, прежде всего, медью, цинком и железом. Кроме них в сульфидных отложениях в значительно меньших количествах присутствуют золото, свинец, серебро, кобальт, никель, кадмий, которые могут рассматриваться как по-

путные при переработке этих руд; в качестве элементов-примесей содержатся барий, селен, молибден, вольфрам, висмут и другие (всего более 25–30).

Вместе с тем, в подавляющем большинстве статей и монографий, в которых приводятся результаты исследования химического состава глубокоководных сульфидных отложений, данные по редкоземельным металлам отсутствуют. Известно небольшое количество публикаций, в которых сообщается, что глубокоководные сульфидные отложения содержат редкоземельные металлы в очень незначительном количестве – от тысячных долей до первых г/т [Bischoff et al., 1983; Батуринов и др., 1986, 1987; Fouquet et al., 1988; Наумов, Kosky, 1988; Гидротермальные сульфидные ..., 1992; Humphris, 1998; Римская-Корсакова, Дубинин, 2003; Бабаева и др., 2014; Леин и др., 2018]. При обобщении имеющихся литературных данных, вырисовывается следующая картина. Состав и содержание катионов редкоземельных металлов в сульфидных отложениях отражает состав

гидротермального флюида, который являлся их источником. Установлены: существенная положительная европиевая аномалия при отрицательной цериевой аномалии, значительное различие в содержании катионов РЗМ в отложениях разных гидротермальных полей и отсутствие зависимости от минерального состава сульфидных залежей. Теоретически возможно накопление катионов РЗМ в сульфидных отложениях по двум химическим механизмам – соосаждения и сорбции, однако экспериментальных исследований проведено не было.

Одним из основных аспектов изучения геохимии сульфидных отложений является установление механизма накопления в них катионов редкоземельных металлов. Исходя из условий гидротермального сульфидообразования, основной и практически достижимый механизм – это соосаждение катионов редкоземельных металлов с одновременным выпадением в осадок сульфидных минералов из гидротермального ( $\geq 300^\circ\text{C}$ ) раствора при его смешении с океанской водой. Именно гидротермальные системы являются источником вещества для формирования залежей массивных полиметаллических сульфидных руд [Богданов, Сагалевиц, 2002]. Вместе с тем, следует учитывать, что данный процесс имеет временные ограничения – он может протекать только при постоянном нахождении катионов металлов в системе “гидротермальный раствор + океанская вода” при выпадении в осадок сульфидных минералов.

Сорбционный механизм концентрирования катионов редкоземельных металлов по сравнению с соосадительным механизмом имеет два преимущества – он не связан непосредственно с процессом осаждения сульфидных минералов и может протекать в течение всего времени их нахождения в океанской воде, при наличии в ней катионов РЗМ.

Ранее [Новиков и др., 2020] на этих же образцах сульфидных отложений из гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ Срединно-Атлантического хребта была изучена сорбция катионов тяжелых металлов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Установлено, что сульфидные отложения являются природными ионообменниками и относятся к классу адсорбентов. Обменная емкость по изученным катионам металлов низкая, и находится в диапазоне 0.022–0.32 мг-экв/г. Таким образом, принципиально доказано, что сульфидные отложения могут поглощать катионы тяжелых металлов из растворов различного состава.

Целью настоящей работы являлось изучение сорбции катионов редкоземельных металлов на глубоководных полиметаллических сульфидных отложениях гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ Атлантического океана.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследований являлись два ранее исследованных образца сульфидных отложений, отобранных в 2002 году в 47-м рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш” при помощи глубоководных обитаемых аппаратов “Мир-1” и “Мир-2” на гидротермальных полях Брокен Спур (обр. 4354-5) и ТАГ (обр. 4324-4) Срединно-Атлантического хребта.

Минеральный состав сульфидных отложений в исходном состоянии (до экспериментов по сорбции [Новиков и др., 2020]) и в их соответствующих катионных формах – Y-ф, La-ф, Се-ф и др. – (настоящая работа) изучен в сертифицированном отделе минералогии ВИМС (г. Москва) методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на приборе X'Pert Analytical, Нидерланды; условия съемки: излучение  $\text{CuK}\alpha$ , напряжение 50 kV, сила тока 40 А. Проведенные исследования выявили практически идентичный набор основных рудных минералов в сульфидных отложениях – пирит, марказит, халькопирит, но присутствующими в разных соотношениях (табл. 1). В образце 4354-5 поля Брокен Спур к основным минералам относится также пирротин (18%) двух модификаций – моноклинной и гексагональной, и сфалерит (10%). В виде примеси в данном образце присутствуют вюртцит (5%), свободная сера (3%), а также гетит (гидроксид железа) – 6%, который был обнаружен на внешней поверхности скоплений сульфидов. В образце 4324-4 поля ТАГ среди основных минералов резко преобладает халькопирит (53%), содержание пирита и марказита соответственно 23 и 16%, в качестве примесей присутствуют ковеллин (2%) и сфалерит (2.5%).

Определение содержаний катионов металлов в исходных образцах, после сорбции и десорбции выполнялось методами ИСП-МС и ИСП-АЭС с использованием спектрометров iCAP-6500 и X-7 соответственно (Thermo Scientific, USA) в Аналитическом сертифицированном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (г. Черноголовка).

Анализ химического состава исходных сульфидных отложений [Новиков и др., 2020] показал, что, несмотря на заметные отличия в минеральном составе образцов 4354-5 поля Брокен Спур и 4324-4 поля ТАГ, величины содержания главного компонента – Fe близки и составляют 42.63 и 40.38 мас. % соответственно (табл. 2). В то же время, содержание других основных элементов Cu и Zn различно: образец поля Брокен Спур обогащен Zn – 9.95 и обеднен Cu – 1.51 мас. %, в образце из поля ТАГ наблюдается противоположная картина – здесь медь резко преобладает, а содержания Zn и Cu составляют соответственно 1.90 и 11.81 мас. % (см. табл. 2). Содержание лито-

**Таблица 1.** Минеральный состав сульфидных отложений гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ в исходном образце и после сорбции катионов редкоземельных металлов

Название минерала	Формула минерала	Содержание минералов в исходном образце и в продуктах сорбции катионами РЗМ, %									
		исходный	Y	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Lu
<b>Поле Брокен Спур (обр. 4354-5)</b>											
Марказит	FeS <sub>2</sub>	23	23.5	25	27	30	14	12	30.5	29	12
Пирротин	Fe <sub>1-x</sub> S	18	18.5	15	4	18	18	16.5	15.5	15	21
Пирит	FeS <sub>2</sub>	16	20	16.5	18	20	14.5	15	16.5	18	10.5
Сфалерит	ZnS	10	10	11	14	14	21	23.5	18	16.5	25
Вюртцит	ZnS	5	4.5	4	4	4	2.5	2.5	2	3	3
Халькопирит	CuFeS <sub>2</sub>	9	9.5	10	10	4	3	3	9	4	5.5
Гетит	FeOOH	6	4.5	—	6.5	4	8	12	4.5	5	9
Лепидокрокит	γ-FeOOH	—	—	—	6.5	1.5	—	—	—	1.5	—
Сера	S	3	4	4	4	4	4	5.5	3.5	3	4
Σ кристалл. фаз		90.0	96.0	88.5	97.5	99.5	85.0	90.0	91.5	95.0	90.0
<b>Поле ТАГ (обр. 4342-4)</b>											
Халькопирит	CuFeS <sub>2</sub>	53	45	40	41	23	31	30	31.5	36	39
Пирит	FeS <sub>2</sub>	23	31	31	32.5	42	39	38	34	34	33
Марказит	FeS <sub>2</sub>	16	18	24	20	29	28	26	26	25	28
Ковеллин	CuS	2	0.5	—	0.5	—	—	—	—	—	—
Сфалерит	ZnS	2.5	1	3	3	4	2	3	4.5	4.5	2
Σ кристалл. фаз		96.5	95.5	98.0	97.0	98.0	100	97.0	96.0	99.5	97.0

генных элементов в образцах также различно. Содержание Ca, Na и K в образце 4324-4 поля ТАГ в два раза выше содержания этих же элементов в образце 4354-5 поля Брокен Спур, а Mg – напротив, больше в образце поля Брокен Спур, чем в образце поля ТАГ (см. табл. 2).

Перед проведением экспериментов по сорбции катионов редкоземельных металлов образцы растапливались в агатовой ступке до однородной мелкодисперсной массы. Условия проведения экспериментов были следующие. Использовались растворы солей трехвалентных редкоземельных металлов: 0.5 М раствор Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 0.5 М хлоридные растворы солей La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Lu и 0.075 М раствор Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 8H<sub>2</sub>O. Эксперименты проводились в статическом режиме при T = 22 ± 2°C, соотношении фаз Ж : T = 100, интенсивном их перемешивании, длительность эксперимента составила 10 суток. Десорбция катионов редкоземельных металлов из насыщенных ими сульфидных минералов проводилась 1 М раствором HCl при Ж : T = 100 в течение 4 часов. С целью уменьшения влияния компонентов, содержащихся в полиминеральной матрице сульфидов, на процесс сорбции катионов редкоземельных металлов, предварительно из образцов были выделены

липиды, и удалена кристаллическая сера экстракцией хлористым метиленом по методике, описанной в работе [Шульга и др., 2010].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты химического анализа свидетельствуют о низком содержании катионов редкоземельных металлов в исходных, существенно сульфидных образцах, которое в образце 4354-5 поля Брокен Спур и образце 4324-4 поля ТАГ составляет от 0.01 до 0.05 г/т (см. табл. 2). Исключением является содержание Y в обоих образцах, которое составляет соответственно 0.1 и 0.86 г/т, а также содержание Ce в образце поля ТАГ – 0.16 г/т (см. табл. 2).

Взаимодействие между фазами сопровождается *обменными реакциями* между катионами сульфидных минералов и катионами редкоземельных металлов растворов, в результате которых содержание последних в образцах 4354-5 и 4324-4 возрастает в сотни и тысячи раз (см. табл. 2). При этом наблюдается дифференцированное поглощение катионов редкоземельных металлов, что, по-видимому, объясняется несколько различным соотношением сульфидных минералов в образцах. В результате для каждого образца по коли-

**Таблица 2.** Содержание катионов металлов в сульфидных отложениях полей Брокен Спур и ТАГ в исходном состоянии, после сорбции и десорбции

Элемент	Ионный радиус, нм [Лурье, 1979]	Содержание в образце			Коэффициент обогащения	Степень извлечения катионов РЗМ из катионных форм сульфидов, %
		исходном	после сорбции	после десорбции		
<b>Поле Брокен Спур (обр. 4354-5)</b>						
Fe, мас. %	0.080	42.63	37.5	37.0	—	—
Cu	0.080	1.51	1.20	1.14	—	—
Zn	0.083	9.95	7.36	7.05	—	—
S	0.182	23.80	23.6	20.6	—	—
Y, г/т	0.097	0.1	758	14.6	7580	98.1
La	0.104	0.03	890	27.2	29666	96.9
Ce	0.102	0.05	606	20.4	12120	96.6
Nd	0.099	0.03	798	75.6	26600	90.5
Sm	0.097	0.01	793	87.3	79300	89.0
Eu	0.097	0.02	950	96.3	47500	88.9
Gd	0.094	0.02	1174	103	58700	91.2
Dy	0.088	0.01	1540	145	154000	90.6
Lu	0.080	0.01	3198	262	319800	91.8
Ca, мг/г	0.104	80.5	50.9*	6.14*	—	—
Mg	0.074	130	5*	4*	—	—
Na	0.098	975	122*	4.82*	—	—
K	0.133	88.4	77*	6.55*	—	—
<b>Поле ТАГ (обр. 4324-4)</b>						
Fe, мас. %	0.067	40.38	—	39.4	—	—
Cu	0.080	11.80	—	6.87	—	—
Zn	0.083	1.90	—	1.02	—	—
S	0.182	31.74	—	30.1	—	—
Y, г/т	0.097	0.86	570	55.5	663	90.2
La	0.104	0.05	490	47.3	9800	90.3
Ce	0.102	0.16	601	52.1	3756	91.3
Nd	0.099	0.05	496	7.9	9920	98.4
Sm	0.097	0.01	1657	18.3	165700	98.9
Eu	1.19	0.02	2193	16.5	109650	99.2
Gd	0.094	0.02	1626	16.0	81300	99.0
Dy	0.088	0.01	1032	9.3	103200	99.1
Lu	0.080	0.01	3554	208	355400	94.1
Ca, мг/г	0.104	220	50.8*	6.83*	—	—
Mg	0.074	205	5*	4*	—	—
Na	0.098	2413	131*	5.26*	—	—
K	0.133	196	84*	7.22*	—	—

Примечание. \* — содержание по Ca, Na и K после адсорбции и десорбции катионов РЗМ являются средними, по Mg после реакций со всеми катионами РЗМ одинаковые.

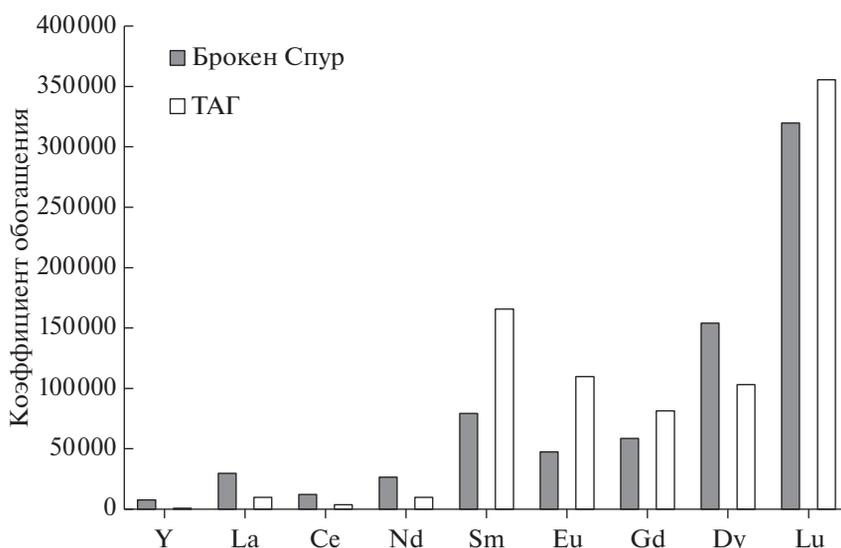


Рис. 1. Коэффициенты обогащения сульфидных отложений катионами редкоземельных металлов после сорбции.

честву поглощенных катионов металлов наметились две группы. В образце 4354-5 поля Брокен Спур содержание (г/т) катионов Y, La, Ce, Nd, Sm и Eu (первая группа) составляет сотни г/т – от 606 для Ce до 950 г/т для Eu (см. табл. 2). Содержание катионов Gd, Dy и Lu, которые образуют вторую группу, возросло в тысячи раз и составляет соответственно 1174, 1265 и 3198 г/т (см. табл. 2).

Для образца 4324-4 поля ТАГ эти группы выглядят несколько иначе. Первую группу образуют катионы Y, La, Ce и Nd, содержание (г/т) которых составляет от 490 для La до 601 до Ce (см. табл. 2). Ко второй группе относятся катионы Sm, Eu, Gd, Dy и Lu, содержание которых возрастает от 1032 для Dy до 3554 г/т для Lu (см. табл. 2).

Сравнительный анализ величин содержания каждого элемента в обоих образцах показал, что образец 4354-5 поля Брокен Спур более заметно поглощает катионы Y, La, Nd и Dy, тогда как в образце 4324-4 поля ТАГ больше концентрируются катионы Sm, Eu, Gd и Lu (см. табл. 2). Среди всех изученных катионов РЗМ только катионы Ce одинаково поглощаются сульфидными минералами полей Брокен Спур и ТАГ – 606 и 601 г/т соответственно (см. табл. 2). В данном случае наблюдается полная аналогия с обменными реакциями катионов  $\text{Co}^{2+}$  на этих же сульфидных отложениях [Новиков и др., 2020].

Рассчитанные коэффициенты обогащения также свидетельствуют, что сульфидный комплекс поля Брокен Спур больше накапливает легкие катионы РЗМ – Y, La, Ce, Nd, а также Dy, тогда как сульфидное отложение поля ТАГ – катионы Sm, Eu, Gd и Lu (рис. 1). При этом, как было отмечено ранее [Новиков и др., 2020], необходимо помнить, что коэффициенты обогащения катионов

редкоземельных металлов являются относительными величинами, зависящими от содержания каждого из них в исходном образце.

Обменные реакции на сульфидных минералах образцов 4354-5 и 4324-4 сопровождаются значительным уменьшением содержания и дифференцированным извлечением из них катионов щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 3). Характерной особенностью данных реакций является практически полное извлечение катионов  $\text{Mg}^{2+}$  из обоих образцов, степень извлечения которых составляет 97.1–98.0% независимо от сорбируемого катиона редкоземельного металла.

В отличие от катионов  $\text{Mg}^{2+}$  извлечение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  из сульфидных минералов зависит от сорбируемого катиона металла. Наибольшее их извлечение наблюдается из образца поля ТАГ при сорбции катионов Ce, La, Y, Eu и Dy – степень извлечения составляет 86.9–90.9%, минимальная степень извлечения отмечается при поглощении катионов Gd и Lu – 52.7 и 57.7% соответственно; сорбция катионов Sm и Nd сопровождается извлечением  $\text{Ca}^{2+}$  66.7 и 69.0% соответственно. По сравнению с образцом поля ТАГ извлечение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  из образца поля Брокен Спур существенно меньше. Максимальная степень извлечения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  характерна при сорбции катионов Nd, Y, Ce и La – 62.7–70.2%, минимальная – при поглощении катионов Lu и Gd – 4.00 и 13.4%, соответственно; промежуточное извлечение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  наблюдается при сорбции катионов Eu, Sm и Dy – 35.8–39.6%.

Характер извлечения катионов  $\text{Na}^{+}$  из исследуемых образцов аналогичен извлечению катионов  $\text{Mg}^{2+}$ . Почти такое же высокое извлечение на-

**Таблица 3.** Содержание катионов металлов в сульфидных отложениях до и после сорбции катионов редкоземельных металлов

Элемент	Исходный образец	Катионные формы, М-ф								
		Y	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Lu
<b>Поле Брокен Спур (обр. 4354-5)</b>										
Fe	42.63	42.44	42.26	42.38	41.86	37.88	38.35	39.73	41.60	37.34
Zn	9.95	9.70	9.60	9.65	8.60	8.93	9.58	9.50	9.08	7.36
Cu	1.51	1.11	1.10	1.13	1.11	1.19	1.35	1.36	1.31	1.19
Na	975	120	130	180	98.4	97.1	113	91.6	103	170
K	88.4	68.6	86.3	87.6	88.0	87.3	87.8	64.2	68.1	70.5
Ca	80.5	29.0	24.0	27.8	30.0	50.5	51.7	69.7	48.6	77.2
Mg	130	5	5	4	7	6	6	5	5	7
<b>Поле ТАГ (4324-4)</b>										
Fe	40.38	40.12	40.26	39.00	40.98	35.77	37.60	40.17	40.53	36.00
Zn	1.91	1.37	1.21	1.35	0.43	0.53	0.56	0.48	0.45	0.43
Cu	11.81	9.61	9.74	11.47	6.72	9.57	10.55	9.83	6.93	7.75
Na	2413	61.8	72.0	164	132	140	156	154	126	177
K	196	33.4	55.4	61.5	118	86.4	127	114	77.4	83.0
Ca	220	24.0	26.3	28.8	68.2	73.3	20.0	104	20.0	93.0
Mg	205	5	5	6	5	5	4	6	4	5

Примечание. Содержание Fe, Zn, Cu – мас. %, Na, K, Ca, Mg – г/т.

блюдается для катионов Na<sup>+</sup> из образца поля ТАГ – 92.6–97.4%, для образца поля Брокен Спур их извлечение несколько меньше – 81.5–90.6%. Извлечение катионов Na<sup>+</sup> из обоих типов сульфидных отложений также не зависит от поглощаемого катиона редкоземельного металла.

Поведение катионов K<sup>+</sup> в обменных реакциях с катионами РЗМ подобно поведению катионов Ca<sup>2+</sup>, при этом их извлечение носит еще более дифференцированный характер относительно других выше рассмотренных катионов металлов. Максимальное извлечение K<sup>+</sup> из образца поля Брокен Спур установлено при сорбции катионов Lu, Y, Dy и Gd – 20.2–27.4%, тогда как при поглощении катионов Nd, Eu, Ce, Sm и La извлечение K<sup>+</sup> составляет всего 0.45–2.4%. Извлечение катионов K<sup>+</sup> из образца поля ТАГ протекает значительно интенсивнее: максимальное их извлечение наблюдается при сорбции катионов Y – 83.0%, а при насыщении катионами Ce и La составляет 68.6 и 71.7% соответственно, при поглощении остальных катионов РЗМ извлечение K<sup>+</sup> изменяется в пределах 35.2 (Eu)–60.5 (Dy)%.

Таким образом, полученные данные позволяют считать катионы щелочных и щелочноземельных металлов типичными обменными катионами, которые составляют обменный комплекс исследуемых сульфидных отложений.

Вместе с тем, результаты химического состава катионных форм сульфидных отложений свидетельствуют об уменьшении в их составе содержания основных катионов минералов – Fe, Cu, Zn (см. табл. 3). При этом, извлечение каждого основного катиона кристаллической решетки сульфидного минерала при реакциях ионного обмена носит дифференцированный характер. Из образца 4354-5 поля Брокен Спур в наименьшей степени переходят в растворы катионы Cu – до 0.4 мас. %, в наибольшей степени катионы Fe и Zn – до 5 и 2.6 мас. % соответственно. Для образца 4324-4 поля ТАГ наблюдается другая картина. Меньше всего извлекаются катионы Zn – до 1.5 мас. %, тогда как извлечение катионов Cu и Fe максимально и составляет соответственно 5.1 и 4.6 мас. %. Следовательно, катионы Fe, Cu, Zn также принимают участие в обменных реакциях.

Суммируя все вышеприведенные данные по обменным реакциям, следует считать, что обменный комплекс сульфидных отложений состоит из катионов щелочных, щелочноземельных металлов и основных катионов кристаллической решетки минералов – железа, меди, цинка.

Несмотря на значительное увеличение содержания каждого катиона редкоземельного металла, обменная емкость сульфидных минералов является низкой величиной (табл. 4). В целом для образцов полей Брокен Спур и ТАГ она изменяется в диапазоне 0.006–0.061 мг-экв/г (рис. 2).

**Таблица 4.** Обменная емкость (мг-экв/г) сульфидных отложений гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ по катионам редкоземельных металлов

Основные минералы	Y	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Lu
<b>Поле Брокен Спур (обр. 4354-5)</b>									
Марказит, пирротин, пирит, сфалерит	0.026	0.019	0.013	0.017	0.016	0.019	0.022	0.028	0.055
<b>Поле ТАГ (обр. 4324-4)</b>									
Халькопирит, пирит, марказит	0.019	0.011	0.013	0.006	0.033	0.043	0.031	0.019	0.061

При этом, отмечаются три особенности протекающих реакций. Первая характерна для обоих образцов и заключается в том, что по значениям обменной емкости катионы РЗМ разбились на две группы – к первой относятся катионы Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd и Dy, вторую образуют катионы Lu, емкость сульфидных минералов по которым в 3–5 раз больше, чем по остальным катионам РЗМ. Вторая особенность – обменная емкость сульфидных минералов полей Брокен Спур и ТАГ по катионам Ce одинакова – 0.013 мг-экв/г (рис. 3), и их поглощение, скорее всего, не зависит от минерального состава сульфидных отложений. Полученные данные по емкости сульфидных минералов по катионам Ce аналогичны рассмотренным выше коэффициентам обогащения. Третья особенность заключается в явно выраженной зависимости поглощения катионов Nd, Sm и Eu от минерального состава сульфидных отложений – емкость образца поля Брокен Спур по Nd в три раза больше емкости образца поля ТАГ, а емкость образца поля ТАГ по катионам Sm и Eu в два и более раз превышает емкость образца поля

Брокен Спур (см. табл. 4, рис. 3). В целом обменная емкость сульфидных отложений в зависимости от их минерального состава возрастает в следующей последовательности:

марказит, пирротин, пирит (поле Брокен Спур):

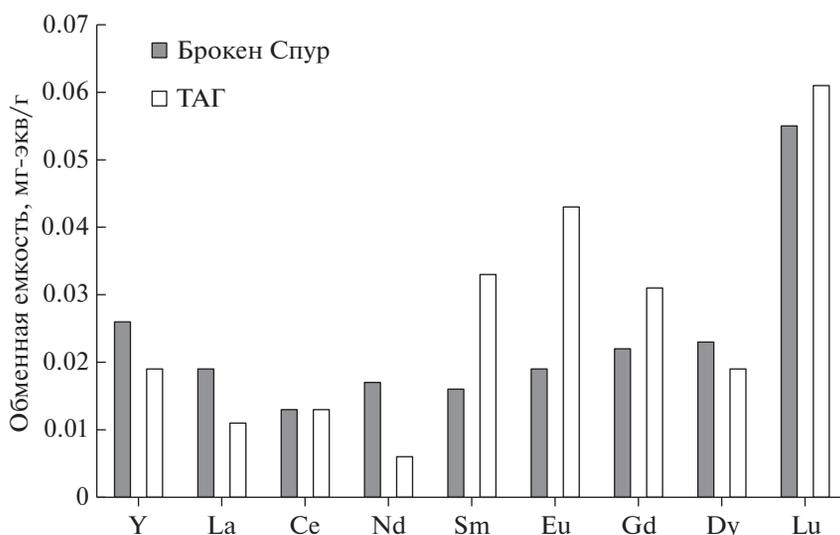
$Ce < Sm, Nd < La, Eu < Gd < Y < Dy < Lu,$

халькопирит, пирит, марказит (поле ТАГ):

$Nd < La < Ce < Y, Dy < Gd < Sm < Eu < Lu.$

Таким образом, установленные низкие значения обменной емкости глубоководных сульфидных отложений полей Брокен Спур и ТАГ по катионам редкоземельных металлов позволяют отнести их к природным ионообменникам – адсорбентам. Механизм поглощения катионов редкоземельных металлов ионообменный, поверхностный и эквивалентный относительно обменных катионов сульфидных минералов.

Полученные значения обменной емкости сульфидных минералов по катионам РЗМ находятся в том же диапазоне значений, что и для ранее установленных значений по катионам Ni,

**Рис. 2.** Обменная емкость сульфидных отложений гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ по катионам редкоземельных металлов.

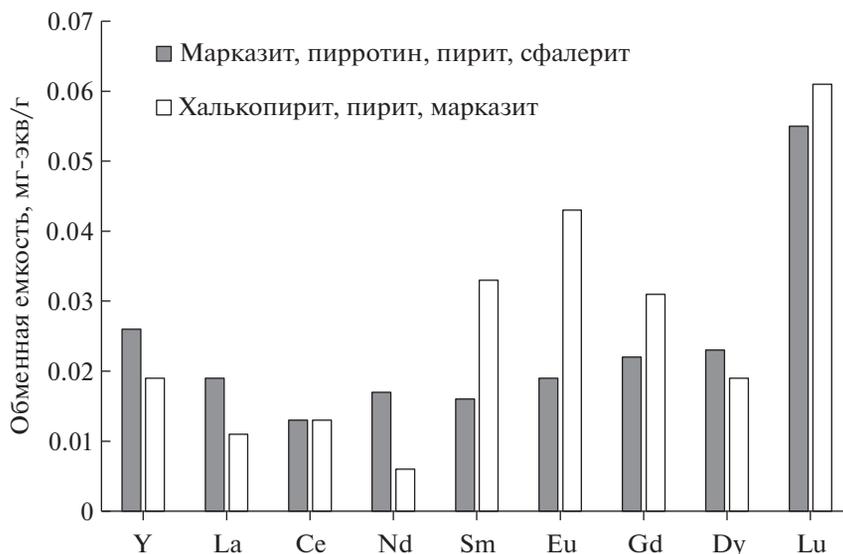


Рис. 3. Обменная емкость сульфидных отложений по катионам редкоземельных металлов в зависимости от их минерального состава.

Со и Cd (для образца поля ТАГ) – 0.011–0.043 мг-экв/г [Новиков и др., 2020]. Исключение составляют катионы Lu, емкость сульфидных минералов по которым несколько больше и составляет 0.055–0.061 мг-экв/г (см. табл. 4).

Важной частью исследований был анализ минерального состава отложений после процесса адсорбции катионов редкоземельных металлов. Характерной особенностью данного процесса является сохранение минерального состава сульфидных отложений из обоих гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта при изменении содержаний основных минералов (см. табл. 1). Новых минералов в продуктах ионообменных реакций обнаружено не было. В образце 4354-5 поля Брокен Спур содержание *марказита* с 23% в исходном образце возрастает до 30.5% после адсорбции катионов La, Ce, Nd, Gd и Dy, после поглощения катионов Sm, Eu и Lu оно уменьшается до 12–14%, после адсорбции катионов Y его содержание осталось неизменным. Адсорбция практически всех катионов РЗМ незначительно влияет на содержание *пирротина*, которое меняется в пределах 2–3% относительно исходного значения (18%). Исключение составляет адсорбция катионов Ce, после поглощения которых содержание минерала уменьшилось до 4%. Также незначительно (в пределах  $\pm 0.5$ –4%) изменяется содержание *пирита*, и только после адсорбции катионов Lu его содержание составляет 10.5%. Содержание *сфалерита* остается практически неизменным после адсорбции катионов Y и La, тогда как поглощение остальных катионов РЗМ приводит к его увеличению на 4–15% – наиболь-

шее содержание минерала фиксируется в Lu-, Eu- и Sm-формах – 25, 23.5 и 21% соответственно.

После адсорбции всех катионов редкоземельных металлов на образце 4324-4 поля ТАГ содержание халькопирита уменьшается, а пирита и марказита, наоборот, увеличивается, при чем эти изменения также несут дифференцированный характер (см. табл. 1). Поглощение катионов Y, La и Ce сопровождается уменьшением содержания *халькопирита* на 8–13% относительно исходного значения (53%), которое составляет 40–45%, после адсорбции катионов Sm, Eu, Gd, Dy и Lu его содержание находится в пределах 30–39%, минимальное содержание минерала установлено в Nd-форме – 23%. Содержание *пирита* в исходном образце составляет 23%, тогда как поглощение катионов редкоземельных металлов приводит к его увеличению на 8 (Y, La)–19 (Nd)%. Аналогичная с пиритом тенденция наблюдается и для *марказита*, содержание которого относительно исходного значения (16%) возрастает на 2 (Y)–13 (Nd)%.

Поскольку исследуемые сульфидные отложения являются полиминеральными соединениями, то однозначно ответить на вопрос, какой из сульфидных минералов обладает наибольшей поглотительной способностью по отношению к катионам РЗМ не представляется возможным. Тем не менее, результаты исследований позволяют предположить, что, скорее всего, различие в содержании данных минералов связано с плотностью адсорбированного катиона редкоземельного металла.

Важным этапом исследований было изучение прочности связи адсорбированных катионов ред-

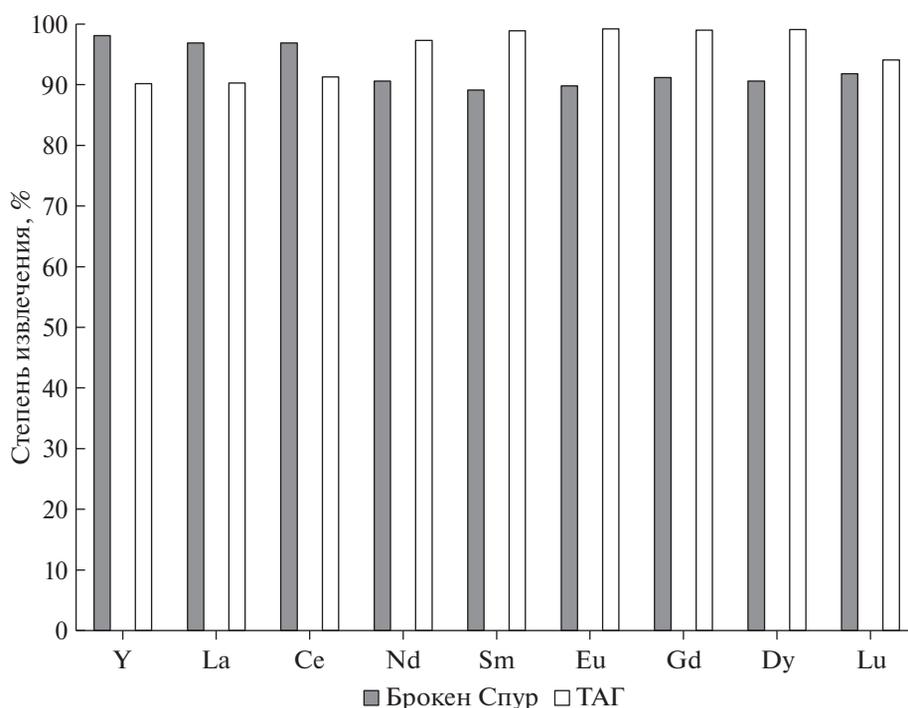


Рис. 4. Степень извлечения сорбированных катионов редкоземельных металлов из сульфидных отложений.

редкоземельных металлов с основными элементами кристаллической структуры сульфидных минералов, что, в свою очередь, позволяет оценить химическую форму их нахождения в этих минералах. Десорбция адсорбированных катионов редкоземельных металлов приводит практически к полному их извлечению из сульфидных минералов (рис. 4). Степень извлечения катионов РЗМ из образца 4354-5 поля Брокен Спур составляет 88.9–98.1%, наименьшая степень извлечения отмечается для катионов Sm и Eu – ~89%, максимальная для катионов Y – 98.1%. Степень извлечения катионов РЗМ из образца 4324-4 поля ТАГ также высокая и находится в диапазоне 90.2–99.2%, минимальная степень извлечения наблюдается для катионов Y, La – 90.2 и 90.3% соответственно, максимальная для катионов Sm – 99.2%. Исходя из полученных данных, извлечение катионов редкоземельных металлов из образцов возрастает в ряду:

поля Брокен Спур: Eu, Sm < Nd, Dy < Lu < Ce < La < Y,

поля ТАГ: Y < La < Ce < Lu < Nd < Sm, Gd < Dy, Eu.

Из составленных рядов видно, что из сульфидного отложения поля Брокен Спур, сложенного в основном марказитом, пирротинном, пиритом и сфалеритом, в наибольшей степени извлекаются катионы Y, La, Ce, тогда как из сульфидного отложения поля ТАГ эти же катионы металлов извлекаются в наименьшей степени по сравнению с

другими катионами РЗМ. Вместе с тем, учитывая высокую степень извлечения всех катионов редкоземельных металлов из сульфидных отложений, можно сделать вывод о практическом отсутствии зависимости их извлечения от минерального состава сульфидного отложения. Полученные данные по адсорбции и десорбции катионов редкоземельных металлов находятся в хорошем соответствии с ранее опубликованными аналогичными исследованиями с участием катионов тяжелых металлов – Ni, Co, Cd – на этих же образцах сульфидных отложений [Новиков и др., 2020].

Результаты адсорбции–десорбции катионов редкоземельных металлов на/из сульфидных отложениях(-ий) ставят вопрос о вхождении их в кристаллическую структуру минералов. Однако получить однозначный ответ на данный вопрос не представляется возможным из-за полиминеральности сульфидных отложений. Тем не менее, исходя из полученных экспериментальных и имеющихся литературных данных, выскажем следующие предположения об ионообменных процессах, протекающих в исследуемых сульфидных минералах.

Несмотря на различия в структурах сульфидов железа, меди и цинка, общим свойством данных минералов является плотная упаковка атомов, а, следовательно, ограниченное количество позиций, в которые могут заселяться адсорбированные катионы редкоземельных металлов. R.A. Mills, H. Elderfield [1995], J.W. Morgan, G.A. Wandless

[1980] считают, что катионы редкоземельных металлов могут замещать основные катионы кристаллической решетки сульфидных минералов, но определяющую роль при этом будет играть ионный радиус замещающего катиона металла. Обычно предполагается наличие трех позиций в структуре пирита, пирротина, халькопирита и сфалерита, в которые могут заселяться примесные катионы металлов: изоморфное замещение ими основного катиона (Fe, Cu, Zn), вакантные катионные и межузловые дефектные позиции (см., например, [Tauson, 1999; Онуфриенко, 2013]). Кристаллохимические основы форм нахождения примесных металлов в сульфидах описаны в обзоре [Vikentyev et al., 2021].

В принципиальном плане замещение основного катиона кристаллической решетки сульфидных минералов Fe, Cu и Zn катионом редкоземельного металла возможно, но определяющую роль играет ионный радиус катиона РЗМ. Результаты проведенных ионообменных реакций свидетельствуют, что изоморфное замещение может быть реализовано только в случае с катионами Lu и Dy, ионные радиусы которых практически совпадают с ионными радиусами основных катионов решетки сульфидных минералов (см. табл. 2). Ионные радиусы остальных катионов РЗМ, особенно катионов Eu, La, Ce, больше ионных радиусов катионов Fe, Zn, Cu, что не приводит к изоморфному замещению последних. Вместе с тем, результаты реакций протонизации (взаимодействие сульфидов с растворами кислоты) указывают, что даже для упомянутых выше двух катионов РЗМ такое изоморфное замещение Lu, Dy  $\rightarrow$  Fe, Zn, Cu является крайне ограниченным из-за высокого извлечения катионов РЗМ раствором кислоты (см. табл. 2).

С другой стороны, высокое извлечение всех адсорбированных катионов РЗМ (90.2–99.1% от общего количества) из обоих образцов свидетельствует, по-видимому, о равноценности двух других позиций – вакантных катионных и межузловых дефектных, в которых наблюдается слабая взаимосвязь между адсорбированными катионами металлов и основными элементами структуры минералов. Следовательно, можно считать, что все катионы редкоземельных металлов в сульфидных минералах находятся практически полностью (>90%) в сорбированной форме. В зависимости от минерального состава сульфидных отложений отдельные катионы РЗМ (Lu, Dy), кроме их сорбированной формы, могут находиться и в химически связанной форме, но в очень ограниченном количестве.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования ионообменных свойств глубоководных полиметаллических суль-

фидных залежей различного минерального состава из гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ Срединно-Атлантического хребта позволяют сделать определенные выводы. Установлено, что сульфидные минералы железа, меди, цинка – марказит, пирит, пирротин, халькопирит и сфалерит – характеризуются низкой обменной емкостью по катионам редкоземельных металлов – 0.006–0.061 мг-экв/г и относятся к классу адсорбентов. Обменный комплекс сульфидных минералов состоит из катионов щелочных, щелочноземельных металлов и основных катионов металлов кристаллической решетки – Fe, Zn, Cu (в очень ограниченном количестве). Механизм поглощения катионов редкоземельных металлов ионообменный, эквивалентный относительно обменных катионов сульфидных минералов, протекающий на их поверхности. Несмотря на низкие значения обменной емкости по катионам РЗМ, отмечается дифференцированный характер зависимости между данным параметром и минеральным составом сульфидных отложений. Для катионов Y, La, Ce, Gd, Dy и Lu выявленная зависимость практически отсутствует, тогда как для катионов Nd, Sm и Eu она явно прослеживается. Результаты экспериментов по десорбции позволяют считать, что в составе сульфидных минералов катионы редкоземельных металлов находятся практически полностью в сорбированной форме (более 90% от общего количества); химически связанная форма может быть, по-видимому, только для катионов Lu и Dy. Таким образом, результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о принципиальной возможности извлечения катионов редкоземельных металлов сульфидными минералами из растворов различного состава, в том числе из океанской воды, тем самым оказывая влияние на эволюцию химического состава сульфидных залежей в течение всего геологического времени их образования.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Часть работы, связанная с обработкой, анализом и обобщением полученных данных, выполнена по базовой теме № FMWE-2021-0004, часть работы, связанная с проведением химико-аналитических, минералогических и экспериментальных исследований, выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 14-50-00095.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Батурин Г.Н., Дмитриев Л.А., Дубинчук В.Т. и др. О составе сульфидных руд Восточно-Тихоокеанского поднятия (12°50' с.ш.) // Геохимия. 1986. № 12. С. 1696–1705.

- Батурин Г.Н., Дмитриев Л.А., Гурвич Е.Г. и др. Европийская аномалия в сульфидных рудах океана // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 1. С. 207–210.
- Бабаева С.Ф., Суханова А.А., Степанова Т.В. Редкоземельные элементы в массивных сульфидных рудах Срединно-Атлантического хребта (САХ) // Минералогия во всем пространстве сего слова // Материалы Годичного собрания Российского минералогического общества. СПб., 2014. С. 9–11.
- Богданов Ю.А. Гидротермальные рудопроявления рифтов Срединно-Атлантического хребта. М.: Научный мир, 1997. 164 с.
- Богданов Ю.А., Сагалевич А.М., Гурвич Е.Г., Викентьев И.В., Леин А.Ю., Пименов Н.В., Пересыпкин В.И., Гордеев В.Ю., Войтов Д.В. Подводные геологические исследования гидротермального поля Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет) // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 5. С. 657–662.
- Богданов Ю.А., Сагалевич А.М. Геологические исследования с глубоководных обитаемых аппаратов “Мир”. М.: Научный мир, 2002. 304 с.
- Бортников Н.С., Викентьев И.В. Современное сульфидное полиметаллическое минералообразование в Мировом океане // Геология рудных месторождений. 2005. № 1. С. 16–50. (Bortnikov N.S., Vikent'ev I.V. Modern base metal sulfide mineral formation in the world ocean // Geology of Ore Deposits. 2005. V. 47(1). P. 13–44)
- Викентьев И.В., Бонатти Э., Пейве А.А. Рудная минерализация в нормальном разрезе океанической коры (разломная зона Вима, 10°45' с. ш. САХ) // Доклады Академии наук. 2000. Т. 375. № 4. С. 500–503. (Vikent'ev I.V., Bonatti E., Peive A.A. Ore mineralization in the typical section of the oceanic crust, Vema Fracture Zone, 10°45' N MAR // Doklady Earth Sciences. 2000. V. 375A. P. 1350–1353)
- Гидротермальные сульфидные руды и металлонесные осадки океана. СПб.: Недра, 1992. 278 с.
- Леин А.Ю., Дара О.М., Богданова О.Ю., Новиков Г.В., Ульянова Н.В., Лисицын А.П. Источники микро- и редкоземельных элементов в гидротермальных постройках приконтинентальных рифтов с осадочным покровом (на примере впадины Гуаймас, Южный трог) // Океанология. 2018. Т. 58. № 2. С. 269–284.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
- Новиков Г.В., Шульга Н.А., Лобус Н.В., Богданова О.Ю. Адсорбция катионов тяжелых металлов полиметаллическими сульфидами гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ Атлантического океана // Литология и полез. ископаемые. 2020. Т. 55. № 1. С. 65–74.
- Онуфриенок В.В. Анализ позиций примесных атомов в структуре пирита // Современные наукоемкие технологии. 2013. № 6. С. 186–193.
- Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В. Редкоземельные элементы в сульфидах подводных гидротермальных источников Атлантического океана // Докл. РАН. 2003. Т. 389. № 5. С. 672–676.
- Шульга Н.А., Пересыпкин В.И., Ревельский И.А. Изучение состава n-алканов в образцах гидротермальных отложений Срединно-Атлантического хребта с помощью метода газовой хроматографии/масс-спектрометрии // Океанология. 2010. Т. 50. № 4. С. 515–523.
- Bischoff J.L., Rosenbauer R.J., Aruscavage P.J. et al. Sea-floor massive sulfide deposits from 21° N East Pacific Rise, Juan de Fuca Ridge, and Galapagos Rift: Dulk chemical composition and economic implications // Econ. Geol. 1983. V. 78(10). P. 1711–1720.
- Fouquet Y., Auclair G., Cambon P., Etoubleau J. Geological setting and mineralogical and geochemical investigations on sulfide deposits near 13° N on the East Pacific Rise // Mar. Geol. 1988. V. 84(3–4). P. 145–178.
- Haymon R.M., Koski R.A. The behavior of REEs in sea-floor hydrothermal systems: data from the Oman Ophiolite and the EPR Axis at 21 N // EOS. 1988. V. 69(44). P. 1489.
- Hannington M.D., De Ronde C.E.J., Petersen S. Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems // Econ. Geol. 2005. V. 100. P. 111–141.
- Humphris S.E. Rare earth element composition of anhydrite: Implications for deposition and mobility within the active TAG hydrothermal mound // Proc. Ocean Drilling Program. Sci. Results. 1998. V. 158. P. 143–159.
- Melekestseva I.Y., Maslennikov V.V., Tret'yakov G.A., Nimis P., Beltenev V.E., Rozhdestvenskaya I.I., Maslennikova S.P., Belogub E.V., Danyushevsky L.V., Large R.R., Yuminov A.M., Sadykov S.A. Gold- and silver-rich massive sulfides from the Semenov-2 hydrothermal field, 13°31.13' N, Mid-Atlantic Ridge: a case of magmatic contribution? // Econ. Geol. 2017. V. 112. P. 741–773.
- Mills R.A., Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound. 26° N Mid-Atlantic Ridge // Ibid. 1995. V. 59(17). P. 3511–3524.
- Monecke T., Petersen S., Hannington M.D., Grant H., Samson I.M. The minor element endowment of modern sea-floor massive sulphides and comparison with deposits hosted in ancient volcanic successions // Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits / Eds P.L. Verplanck, M.W. Hitzman. Knoxville, TN, USA: Society of Economic Geologists, 2016. V. 18. P. 245–306.
- Morgan J.W., Wandless G.A. Rare earth element distribution in some hydrothermal elements: evidence for crystallographic control // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. V. 44. P. 973–980.
- Tauson V.L. Gold solubility in the common gold-bearing minerals: experimental evaluation and application to pyrite // Eur. J. Miner. 1999. V. 11. № 6. P. 937–947.
- Vikentyev I., Vikent'eva O., Tyukova E., Nikolsky M., Ivanova J., Sidorova N., Tonkacheev D., Abramova V., Blokov V., Spirina A., Borisova D., Palyanova G. Noble metal speciations in hydrothermal sulphides // Minerals. 2021. № 11. P. 488.  
<https://doi.org/10.3390/min11050488>

## Adsorption of Rare Earth Metal Cations by Base Metal Sulfides in the Broken Spur and TAG Hydrothermal Fields, Atlantic Ocean

G. V. Novikov<sup>1, \*</sup>, N. V. Lobus<sup>1</sup>, N. A. Shulga<sup>1</sup>, O. Yu. Bogdanova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Nakhimovsky prosp., 36, Moscow, 117997 Russia*

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

The article presents the results of sorption of rare earth metal cations on samples of deepsea polymetallic sulfides of the hydrothermal fields of the Broken Spur and TAG of the Mid-Atlantic Ridge. The main minerals of these samples were respectively marcasite, pyrrhotine, pyrite, sphalerite and chalcopyrite, pyrite, and marcasite. It has been established that these sulfide minerals of iron, copper and zinc are natural adsorbents. The exchange capacity of sulfide minerals for rare earth metal cations is in the range of 0.006–0.061 mg-eq/g. The exchange complex of sulfide minerals consists of cations of alkaline, alkaline-earth metals and basic cations of metals of the crystal lattice – Fe, Zn, Cu (in very limited quantities). The mechanism of absorption of rare earth metal cations is ion-exchange, equivalent to the exchange cations of sulfide minerals. It was found that in the composition of sulfide minerals, rare earth metal cations are almost completely in sorbed form (more than 90% of the total amount); The chemically bound form can be, apparently, only for Lu and Dy cations. The mineral composition of sulfide deposits is preserved in the products of exchange reactions, new phases do not appear.

*Keywords:* sulphide deposits, hydrothermal fields, adsorption, rare earth metal cations.