

Л. П. ЛИСТОВА, Г. П. БОНДАРЕНКО

ОСАЖДЕНИЕ
И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ
МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА
В УСЛОВИЯХ ЗОНЫ
ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ



Cu Pb Zn

Л. П. ЛИСТОВА, Г. П. БОНДАРЕНКО

553.2

ОСАЖДЕНИЕ
И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ
МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА
В УСЛОВИЯХ ЗОНЫ
ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ

2322



МОСКВА «НЕДРА» 1978



Листова Л. П., Бондаренко Г. П. Осаждение и дифференциация меди, свинца и цинка в условиях зоны осадкообразования. М., «Недра», 1978. 99 с. с ил.

Работа посвящена весьма важному для теории рудообразования вопросу — миграции, осаждению и дифференциации меди, свинца и цинка в условиях, близких к природным, в присутствии органических соединений и без них. На экспериментальном материале установлены физико-химические пределы устойчивости металлов в различных растворах, осаждение и дифференциация их в морской воде в окислительных и восстановительных условиях. Рассматривается малоизученный вопрос о влиянии индивидуальных органических соединений (гуминовых и фульвокислот) на поведение металлов. Показано, насколько присутствие гумусовых кислот повышает миграционную способность меди, свинца и цинка в средах различного химического состава и влияет на дифференциацию металлов при осаждении.

Книга представляет интерес для геохимиков, геологов и экспериментаторов, занимающихся проблемой генезиса стратиформных месторождений, вопросами миграции металлов в зоне гипергенеза и влиянием природных органических соединений на эти процессы.

Табл. 34, ил. 21, список лит. — 52 назв.

Выпущено по заказу Лаборатории осадочных полезных ископаемых.

ВВЕДЕНИЕ

До последнего времени при решении ряда важных вопросов образования осадочных руд меди, свинца и цинка используются часто данные по осаждению и устойчивости в водной среде этих металлов, полученные в условиях, далеких от природного минералообразования, или относящиеся к соединениям неизвестного состава. Уточнение имеющихся данных применительно к системам, состав которых отражает в возможной мере природную среду осадкообразования и диагенеза, с учетом кислотности — щелочности среды, окислительно-восстановительного потенциала и концентраций компонентов, представляется необходимым. Важны вполне сравнимые данные по осаждению меди, свинца и цинка и данные, освещающие поведение этих металлов в поликомпонентной системе Cu—Pb—Zn . Количество последних явно недостаточно для того, чтобы делать обоснованные заключения о процессе осадочной физико-химической дифференциации металлов.

Термодинамические расчеты полей устойчивости соединений меди, свинца и цинка имеют большую ценность и позволяют распространить известные термохимические характеристики соединений на широкую область физико-химических условий среды, что не всегда возможно при экспериментальных исследованиях. Однако эти данные рассчитаны без учета метастабильных равновесий и твердых фаз, весьма частых при осадочном минералообразовании, кинетики процессов осаждения, влияния некоторых комплексообразователей, недостаточно еще изученных, но важных в природе. Все это заставляет предполагать, что экспериментальные исследования не потеряли своей актуальности. Такие исследования необходимы для понимания процессов возникновения первичных концентраций металлов в осадках и диагенетических процессов.

В предлагаемой работе исследовалось осаждение металлов из однокомпонентных растворов их сульфатных солей, а также в поликомпонентной системе $\text{CuSO}_4\text{—PbSO}_4\text{—ZnSO}_4$ в зависимости от щелочно-кислотных условий среды. На первом этапе работы обычно исследовалось осаждение металлов (и образующихся твердых фаз) на фоне дистиллированной воды, затем изучалось влияние фона морской воды различной солености. Осаждение проводилось как в окислительной среде, обусловленной контактом растворов с кислородом атмосферы, так и в восстановительной среде при различных концентрациях сероводо-

Целым рядом исследователей было показано, что в геохимии многих металлов огромное значение имеют комплексные металлоорганические соединения. Особенный интерес представляют в этом отношении органо-минеральные производные гумусовых кислот, играющие большую роль в миграции и концентрации веществ в земной коре. Исследовалось влияние гуминовых и фульвокислот на осаждение и дифференциацию металлов. Процессы осаждения изучались в течение длительного времени, до установления относительно равновесного состояния между жидкими и твердыми фазами; по окончании опытов эти фазы разделялись и детально анализировались.

Системы без органических компонентов исследовались Л. П. Листой, влияние гумусовых кислот на процессы осаждения изучались Г. П. Бондаренко. В постановке опытов и аналитической работе участвовали А. А. Рябинина, Л. А. Пясецкая и А. З. Вайнштейн. Исследование осадков под микроскопом проводилось Г. О. Нечипоренко; рентгеновский анализ осадков выполнялся Л. Б. Шеко в Лаборатории рентгеноструктурного анализа (ЛОПИ).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Осаждение и дифференциация металлов в окислительных условиях

Опыты по осаждению меди, свинца и цинка из одно- и поликомпонентных растворов были поставлены при комнатной температуре и атмосферном давлении; растворы контактировали с кислородом и углекислотой атмосферы. В качестве исходных использовались растворы сернокислых солей меди, свинца и цинка с содержанием металлов от 2 до 50 мг/л. Исходные величины рН растворов изменялись в пределах от 2 до 10 и регулировались прибавлением 0,1 н. растворов NaOH или H_2SO_4 . Изменение величин окислительно-восстановительных потенциалов всех растворов обуславливалось изменением их щелочно-кислотного равновесия.

Были поставлены серии опытов по осаждению металлов на фоне дистиллированной воды и морской воды различной солености. Морская вода нормальной солености готовилась по рецепту С. В. Бруевича, причем на 1 л дистиллированной воды вносилось следующее количество солей (в г): NaCl 27,021, NaBr 0,085, KCl 0,739, $MgSO_4$ 3,368, $MgCl_2$ 2,488 (или 7,05 мл насыщенного раствора), $CaCl_2$ 0,498 (или 1,163 мл насыщенного раствора), $NaHCO_3$ 0,206.

Опыты по осаждению металлов из однокомпонентных растворов были поставлены при изменяющихся исходных рН растворов, из поликомпонентных систем — при изменяющихся и при постоянных рН растворов. Серии опытов при постоянных рН соответствовали природным условиям устойчивого притока вод определенного состава или стабильному воздействию продуктов определенных химических реакций или микробиологических процессов на щелочно-кислотные равновесия растворов. Серии опытов при изменяющихся рН воспроизводили условия изменения начальных равновесий под влиянием буферных свойств морской воды или в результате гидролитического осаждения металлов.

Опыты ставились на длительную выдержку до достижения относительно равновесного состояния между растворами и осадками. Колбы встряхивались от руки ежедневно, при этом в сериях опытов с постоянными рН производились контрольные измерения, и реакция среды доводилась до нужной величины. Длительная выдержка приводила к относительно равновесному

состоянию, при котором скорость взаимодействия компонентов системы была очень мала.

Периодически проводился анализ жидких фаз. После достижения относительно равновесного состояния жидкая и твердая фазы разделялись и анализировались. Определение малых количеств меди, свинца и цинка производилось колориметрически, дитизоновым методом. При определении одного из металлов в поликомпонентных растворах добавляли необходимые комплексообразователи, которые позволяли избегать мешающего действия других (Сендэл, 1949; Шарло, 1965). Проверка метода колориметрического определения свинца с индикатором сульфарсазен не дала положительных результатов из-за довольно быстрого изменения окрасок, что было недопустимым при точных определениях весьма малых количеств металла.

Большие количества свинца определялись путем осаждения в виде хромата в уксуснокислой среде, осадок растворялся в HCl и определение заканчивалось объемно, титрованием тиосульфатом натрия. При больших количествах цинка использовался объемный метод его определения в виде гексацианоферроата с внешним индикатором. Для определения значительных количеств меди применялся объемный иодометрический метод. Определение HCO_3^- и CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- проводилось обычными общепринятыми методами (Книпович, Морачевский, 1956; Файнберг, Филлипова, 1963; Резников, Муликотская, Соколов, 1963). Определения pH и Eh производились электрометрически, на приборе ЛПМ-60М со стеклянными и платиновыми электродами.

Осаждение и дифференциация металлов в сероводородной среде

Осаждение сульфидов производилось из однокомпонентных растворов, а также из смеси растворов сернокислых солей металлов, в которые вносились соли морской воды. Различные исходные значения pH в опытах достигались прибавлением 0,1 н. растворов NaOH или H_2SO_4 . Осаждение сульфидов при пропускании сероводорода производилось в специальных колбах, снабженных жидкостными затворами и приспособлениями для отбора проб. Эти серии опытов выполнялись дважды, что диктовалось трудностью получения воспроизводимых результатов при большой чувствительности систем к изменению окислительно-восстановительных условий. Так как предварительная дегазация растворов перед пропусканием сероводорода не производилась, то некоторая его часть (первые порции) окислялась, давая небольшое количество выделений элементарной серы; затем сильным током H_2S воздух быстро вытеснялся, и соуды были изолированы от кислорода воздуха.

Пробы на анализ отбирались после отстаивания жидкости в течение 48 ч, когда жидкая фаза была совершенно прозрачной, без следов опалесценции. Определения рН и Eh в жидких фазах систем, содержащих сероводород, производились электрометрически, в специальных замкнутых сосудах, снабженных отверстиями для электродов, после предварительного промывания этих сосудов с электродами теми же растворами, в которых производилось измерение. Концентрации металлов устанавливались вышеописанными колориметрическими методами.

Малые количества сероводорода определялись колориметрически, с парафенилендиамином, в присутствии хлорного железа, на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 5 (Соколова, Кудашева, Худайбердина, 1969; Шарло, 1965). При значительных содержаниях сероводорода применялось иодометрическое его определение. Контролировалось также образование в растворах продуктов окисления сероводорода S_2O_3 , SO_3 и полиитионатов. Все эти методы анализа описаны в руководстве по анализу природных вод А. А. Резникова, Е. П. Муликовской и И. Ю. Соколова (1963). Политионовые кислоты определялись по методу Куртенакера (Kurtenacher, Goldbarch, 1927).

Опыты в присутствии гуминовых и фульвокислот

Для постановки опытов использовали растворы, содержащие подвижные комплексные соединения меди, свинца и цинка с гуминовыми кислотами и фульвокислотами. Эти растворы были получены путем естественного растворения халькозина, галенита и сфалерита в 0,01%-ном растворе гуминовых кислот и фульвокислот в течение 12 месяцев при соотношении твердой и жидкой фаз 0,3:1000. В качестве антисептического вещества использовали кристаллы тимола. Растворение велось в нейтральной и слабощелочной средах, чтобы исключить коагуляцию гуминовых кислот.

Гуминовые кислоты и фульвокислоты выделяли из гумусового горизонта A_1 дерново-подзолистой почвы по методу В. И. Тюрина в модификации Д. С. Орлова, Л. А. Гришиной, Н. Л. Ерошичевой (1969). Выделение фульвокислот проводилось по Форситу. Гуминовые кислоты очищали путем центрифугирования, переосаждения и электродиализа. Элементарный состав (в % на сухое беззольное вещество) гуминовых кислот: С 66,17; Н 6,22; О 35,82; N 3,79; зола 7,35; фульвокислот: С 44,80; Н 4,00; О 47,20; Н 3,00; зола 4,50. Оптическая плотность $E_{465\text{ нм}}^{0,001\%}$ гуминовых кислот равнялась 0,05, фульвокислот — 0,01. Выход бензокарбоновых кислот при щелочном окислении перманганатом у гуминовых кислот составлял 12,3%, а у фульвокислот — 6,1% на сухое беззольное вещество. ИК-спектры были сняты на инфракрасном спектрометре типа ИР-10. Подготовка образцов и съемка спектров гумусовых кислот ве-

лись по методике, описанной в «Практикуме по биохимии гумуса» (Орлов, Гришина, Ерошичева, 1969).

Спектры поглощения гуминовых кислот и фульвокислот дерново-подзолистых почв сходны со спектрами, полученными другими авторами для гумусовых кислот почв этого типа. Полученные соединения по всем диагностическим признакам можно отнести к классу гуминовых (фульво-)кислот.

По данным потенциометрического титрования и электрофореза медь, свинец и цинк в исходных растворах присутствовали в виде комплексов с гуминовыми кислотами и фульвокислотами. Для того чтобы получить смесь растворов, исходные растворы, содержащие комплексы меди, свинца и цинка с гуминовыми (фульво-) кислотами, сливали в пропорции 1 : 1 : 1. В смесях определяли концентрацию металлов.

Опыты по осаждению меди, свинца и цинка из однокомпонентных и поликомпонентных растворов были поставлены на фоне дистиллированной воды и морской воды нормальной солености при комнатной температуре и атмосферном давлении. Исходные величины рН в первых опытах изменялись в пределах от 2 до 10, во вторых — от 5,60 до 8,40. Необходимость ограничить интервал исходных значений рН растворов диктовалась сильной коагуляцией гуминовых кислот в кислых средах.

Осаждение металлов из однокомпонентных растворов изучалось при изменяющихся в процессе осаждения величинах рН. Осаждение в поликомпонентных системах исследовалось как при изменяющихся, так и при постоянных рН растворов.

Несколько серий опытов по осаждению металлов в присутствии гумусовых кислот было поставлено в восстановительной сероводородной среде. Условия постановки опытов и методы определения рН, E_h , концентрации H_2S , меди, свинца и цинка аналогичны описанным выше для опытов без участия гумусовых кислот.

ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА В СРЕДАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

МЕДЬ

Система $\text{CuSO}_4 - \text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ — дистиллированная вода

Как видно из данных табл. 1, начало осаждения меди относится к исходному рН 5,68 (опыт 572), однако осадок в этом случае появлялся спустя двое суток после постановки опыта; через 120 суток в жидкой фазе этого опыта еще содержалось

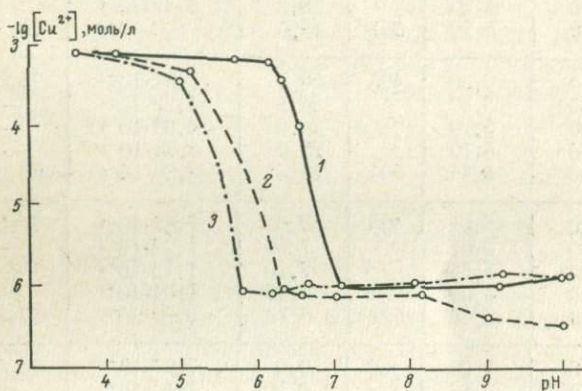


Рис. 1. Зависимость концентраций меди от исходных величин pH растворов.

1 — в дистиллированной воде; 2 — в морской воде нормальной солености; 3 — в морской воде удвоенной солености

44,8 мг/л Cu^{2+} , а через 330 суток — 42 мг/л. Осаждение весьма медленное также в опытах 573—575, в жидких фазах которых на протяжении значительного времени удерживалось от 40,0 до 6,3 мг/л Cu^{2+} . В первоначально нейтральной среде (рН 7,08, опыт 576) происходит более резкое падение концентрации меди (рис. 1). В процессе гидролитического осаждения металла происходит постепенное подкисление среды во всех опытах, что значительно увеличивает устойчивость Cu^{2+} в растворе. В проведенных опытах, где среда не обладала буферными свойствами, это явление было резко выражено. Но представляется возможным, что весьма малая скорость реакции осаждения может иметь значение и для природных сред с небольшой буферной емкостью и замедленной циркуляцией растворов.

Результаты анализа жидких фаз опытов 572—579
(Система $\text{CuSO}_4 - \text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4) - \text{H}_2\text{O}$)

№ опыта	Выдерж-ка, сутки	pH	Ен, мВ	Cu^{2+}		SO_4^{2-}	
				мг/л	моль/л	мг/л	10^{-4} моль/л
572	0	5,68	530	50	$7,87 \cdot 10^{-4}$	75,5	7,87
	30	5,15		45,6	$7,18 \cdot 10^{-4}$	—	—
	120	5,23		44,8	$7,05 \cdot 10^{-4}$	—	—
	210	5,22	567	44,0	$6,92 \cdot 10^{-4}$	—	—
	330	5,16		42,0	$6,61 \cdot 10^{-4}$	72,48	7,55
573	0	6,15	520	50	$7,87 \cdot 10^{-4}$	76,5	7,87
	30	5,55		41,2	$6,49 \cdot 10^{-4}$	—	—
	120	5,25		41,0	$6,45 \cdot 10^{-4}$	—	—
	210	5,20	551	40,8	$6,42 \cdot 10^{-4}$	—	—
	330	5,22		40,0	$6,3 \cdot 10^{-4}$	71,32	7,42
574	0	6,30	495	50	$7,87 \cdot 10^{-4}$	75,5	7,87
	30	5,89		26,8	$4,22 \cdot 10^{-4}$	—	—
	120	5,70		26,0	$4,09 \cdot 10^{-4}$	—	—
	210	5,70	531	25,0	$3,93 \cdot 10^{-4}$	—	—
	330	5,66		24,5	$3,86 \cdot 10^{-4}$	60,22	6,27
575	0	6,55	490	50,0	$7,87 \cdot 10^{-4}$	75,5	7,87
	30	5,61		7,80	$1,22 \cdot 10^{-4}$	—	—
	120	5,65		7,10	$1,12 \cdot 10^{-4}$	—	—
	210	6,00	521	6,66	$1,04 \cdot 10^{-4}$	—	—
	330	5,66		6,30	$9,92 \cdot 10^{-5}$	57,79	6,02
576	0	7,08	450	50,0	$7,87 \cdot 10^{-4}$	75,5	7,87
	30	6,83		0,70	$1,10 \cdot 10^{-5}$	—	—
	120	6,15		0,50	$7,8 \cdot 10^{-6}$	—	—
	210	6,65	465	0,40	$6,3 \cdot 10^{-6}$	—	—
	330	6,74		0,067	$1,06 \cdot 10^{-6}$	59,00	6,14
577	0	8,15	395	50,0	$7,87 \cdot 10^{-4}$	75,5	7,87
	30	7,17		0,30	$4,7 \cdot 10^{-6}$	—	—
	120	6,39		0,21	$3,3 \cdot 10^{-6}$	—	—
	210	6,75	475	0,10	$1,5 \cdot 10^{-6}$	—	—
	330	6,80		0,068	$1,07 \cdot 10^{-6}$	59,61	6,20
578	0	9,20	372	50,0	$7,87 \cdot 10^{-4}$	75,5	7,87
	30	7,34		0,28	$4,3 \cdot 10^{-6}$	—	—
	120	6,13		0,23	$3,6 \cdot 10^{-6}$	—	—
	210	6,70	465	0,21	$3,3 \cdot 10^{-6}$	—	—
	330	6,66		0,075	$1,18 \cdot 10^{-6}$	63,87	6,65
579	0	10,10	350	50,0	$7,87 \cdot 10^{-4}$	75,5	7,87
	30	7,21		0,20	$3,0 \cdot 10^{-6}$	—	—
	120	6,05		0,14	$2,20 \cdot 10^{-6}$	—	—
	210	6,90		0,14	$2,2 \cdot 10^{-6}$	—	—
	330	6,86		0,089	$1,4 \cdot 10^{-6}$	66,30	6,90

Некоторое увеличение остаточной концентрации меди в опытах 578 и 579 может быть объяснено образованием комплексов этого металла в щелочной среде, но эффект комплексообразования не мог быть значительным из-за снижения рН в процессе осаждения.

Минералогические исследования показали, что в слабокислой среде медь выпадает в виде гидратированного основного сульфата — познякита. По условиям образования и составу он близок к лангиту; эти два минерала различаются количествами кристаллогидратной воды. От брошантита оба они четко отличаются по структуре кристаллической решетки и характеризуются более низкими показателями преломления.

В слабокислой области рН познякит неустойчив и переходит в брошантит, причем с возрастанием рН (в пределах этой же области) скорость превращения замедляется. В области рН, близкой к нейтральной (опыт 576), отмечено длительное существование познякита (в течение 10 месяцев), переходящего затем в брошантит и тенорит. Термодинамические данные также говорят о том, что устойчивой фазой в условиях эксперимента является брошантит, т. е. безводный основной сульфат меди, который более обычен и в природе, чем познякит и лангит.

Вычисленное на основании данных равновесного состояния через 330 суток в опыте 572 ионное произведение брошантита $[\text{Cu}^{2+}]^4[\text{OH}^-]^6[\text{SO}_4^{2-}]$ равно $10^{-68,88}$; в опыте 573 это же произведение составляет $10^{-68,61}$; в опыте 574— $10^{-66,88}$; в опыте 575— $10^{-69,26}$. Средняя величина из этих данных составляет $10^{-68,4}$ и совпадает с данными П. Бартона и П. Битке (Barton, Bethke, 1960). При расчете активности ионов заменялись концентрациями, так как ионная сила растворов весьма мала.

Начиная с опыта 576 (исходное значение рН 7,08) наблюдался переход основных сульфатов в окись меди (тенорит) согласно реакции $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4) + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 4\text{CuO} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$. Скорость превращения увеличивается по мере возрастания щелочности среды, однако полного превращения основного сульфата в окись ни в одном опыте достигнуто не было. Причиной этого является постепенное самопроизвольное подкисление среды в опытах, как результат гидролитического осаждения. Выделение ионов SO_4^{2-} в раствор при превращении брошантита в тенорит также неполное, но увеличивается от опыта 576 к опыту 579 по мере увеличения исходных рН.

Переход основного сульфата меди в тенорит отмечается четко по изменениям рН растворов. В опытах 576—579 величины рН за 120 суток выдержки снижаются, что соответствует процессу гидролитического осаждения основной соли меди. В последующий период величины рН несколько возрастают, так как основность осадка уменьшается при переходе основного сульфата в окись. Если реакция среды (в силу действия ряда воз-

можных в природных условиях факторов) не изменяется в процессе гидролитического осаждения меди, то ее основные сульфаты полностью превращаются в тенорит при достаточно высоком рН. Образование смеси тенорита с основными сульфатами меди, встречающиеся в природных условиях и подобные полученным в осадках некоторых опытов, свидетельствует о малой буферности среды их возникновения. При контакте растворов, например, с карбонатными породами они не образуются.

Экспериментальные данные хорошо подтверждают положение, что кристаллизация основного сульфата меди (из раствора, в котором количество SO_4^{2-} не более эквивалентного Cu^{2+}) возможна, если удовлетворяется неравенство

$$\lg x_{\text{Cu}^{+2}} \geq 3,1 - \frac{6}{5} \text{ рН}.$$

а образование тенорита происходит при следующих условиях: $\lg x_{\text{Cu}^{+2}} \geq 8,3 - 2 \text{ рН}$ (Керн, Вайсброд, 1966). ($x_{\text{Cu}^{+2}}$ — концентрация меди в моль/л).

Медь не образовывала основных карбонатов — малахита или азурита при осаждении из раствора CuSO_4 , когда общее количество карбонатных компонентов обуславливалось лишь равновесием растворов с CO_2 атмосферы. Термодинамические данные (Керн, Вайсброд, 1966) говорят и о том, что в этом случае осаждение основных карбонатов возможно в щелочной среде из раствора CuSO_4 весьма малой концентрации.

Полученный в опытах познякит описан ранее в работах Л. П. Листойой, А. А. Рябининой (1972) и Г. О. Нечипоренко (1971). Образование познякита, брошантита и тенорита подтверждается данными рентгеновского, термического и химического анализов.

Система Cu — гумусовые кислоты — дистиллированная вода

По данным потенциометрического титрования и электрофореза, медь в исходных растворах данной серии опытов присутствовала только в виде комплексов с гуминовыми кислотами (исходная концентрация 27,55 мг/л) и с фульвокислотами (исходная концентрация 20,75 мг/л).

Реакция среды во всех опытах постепенно изменялась (табл. 2). Выравнивание величин рН с течением времени объясняется установлением метастабильного равновесия между осадком и раствором.

В кислой среде мицеллы гуминовых кислот ассоциируют друг с другом за счет водородных связей и частично коагулируют, что приводит к некоторому повышению рН растворов. Добавление к раствору щелочи вызывает пептизацию коллоида. При этом часть водорода в некоординируемых металлом функциональных группах гуминовых кислот замещается на натрий,

Результаты анализа жидких фаз опытов 1023—1030
(Система: медьгуминовые комплексы + NaOH(H₂SO₄)+H₂O)

№ опыта	Выдержка, сутки	pH	Еh, мВ	Cu	
				мг/л	10 ⁻⁴ моль/л
1023	0	3,89	470	27,55	4,33
	60	3,70	500	17,00	2,68
	180	3,86	627	21,00	3,31
	570	4,50	475	20,00	3,15
1024	0	5,18	478	27,55	4,33
	60	5,20	480	17,00	2,68
	180	5,18	581	20,00	3,15
	570	5,51	471	15,00	2,36
1025	0	5,86	450	27,55	4,33
	60	5,91	465	12,00	1,89
	180	5,88	555	13,50	2,13
	570	5,95	461	12,50	2,12
1026	0	7,00	420	27,55	4,33
	60	7,30	402	19,00	2,99
	180	7,40	475	24,50	3,86
	570	7,50	414	24,00	3,78
1027	0	7,65	391	27,55	4,33
	60	7,72	375	19,00	2,99
	180	7,66	457	26,00	4,09
	570	7,50	405	19,75	3,11
1028	0	9,45	330	27,55	4,33
	60	7,75	360	20,00	3,15
	180	7,80	449	24,30	3,83
	570	7,69	403	24,80	3,90
1029	0	10,10	300	27,55	4,33
	60	7,90	352	20,00	3,15
	180	7,96	439	26,20	4,12
	570	7,98	403	26,00	4,09
1030	0	11,05	300	27,55	4,33
	60	8,20	350	20,00	3,15
	180	8,22	432	26,20	4,12
	570	8,08	385	18,75	2,95

и раствор подкисляется. Характер изменения окислительно-восстановительных потенциалов в данной системе сложен. Наблюдается тенденция к повышению E_h растворов по сравнению с исходными данными, что отражает процесс медленного разрушения и окисления находящихся в растворе медьгуминовых комплексов.

Обнаруживается отчетливая зависимость между количеством меди, перешедшей в осадок, и исходными величинами pH растворов (рис. 2). Начало разрушения растворимых медьгумино-

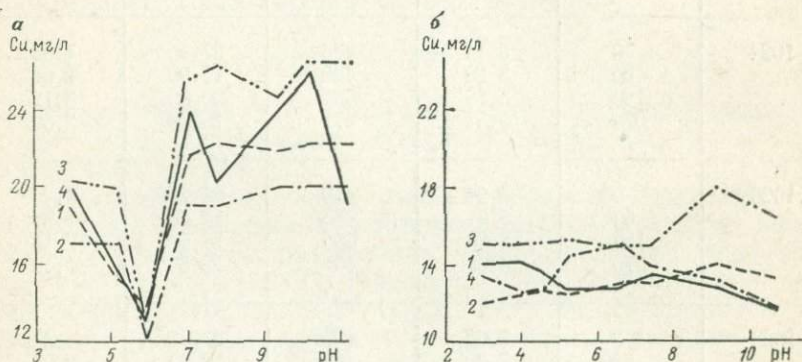


Рис. 2. Зависимость концентрации меди от исходных величин pH растворов в присутствии гумусовых кислот.

а — комплексы меди с гуминовыми кислотами: 1 — 30 суток, 2 — 60 суток, 3 — 210 суток, 4 — 510 суток; б — комплексы меди с фульвокислотами: 1 — 30 суток, 2 — 120 суток, 3 — 150 суток, 4 — 450 суток

вых комплексов относится к кислой среде (опыт 1023, pH 3,89). Медь осаждается в форме труднорастворимых гуматов, раствор над осадком светлеет; концентрация меди при этом в растворе остается довольно высокой — 17,00 мг/л через 60 суток выдержки. Образование минерального осадка в этом опыте не происходит. Увеличение pH раствора от 3,89 до 5,86 (опыты 1023—1025) приводит к резкому уменьшению концентрации меди в растворе. Минералогические исследования показали, что в слабокислой среде медь первоначально выпадает в виде нерастворимых гуматов. Через некоторый промежуток времени часть осевшей меди переходит в брошантит (23,00 мг/л).

При $pH > 6$ растворимые комплексы меди с гуминовыми кислотами очень стабильны: около 90% меди (26,0 мг/л) от ее первоначального содержания остается в растворе даже при длительной выдержке опытов (570 суток). В осадках этих опытов обнаружены только труднорастворимые гуматы меди.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что концентрация меди в жидких фазах всех опытов через 570 суток выдержки на много превышает остаточную концентрацию меди в равновесии с брошантитом, если принять, что произведение растворимости этого соединения $\text{PR Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 = 10^{-64}$ (по данным Латимера). Очевидно, это связано с большой прочностью растворимых комплексов меди с гуминовыми кислотами.

Несколько иначе в подобных условиях ведут себя растворимые комплексы меди с фульвокислотами (табл. 3). Изменения исходных рН и Еh в данной серии опытов аналогичны таковым в опытах с гуминовыми кислотами. Серия кривых на рис. 2 показывает, что устойчивость растворимых комплексов меди с фульвокислотами мало зависит от исходных значений рН.

В интервале рН от 3,0 до 11,0 через 120 суток выдержки в растворах всех опытов остается 12,5—17,8 мг/л меди, что составляет 60—70% от первоначального содержания ее в жидкой фазе. Независимо от исходных значений рН осаждение меди происходит только в форме нерастворимых фульватов; минеральный осадок на протяжении всего срока наблюдений не был обнаружен.

Исходя из количеств меди, перешедших в осадок за одно и то же время выдержки опытов, можно дать сравнительную оценку устойчивости в растворах комплексов меди с гуминовыми кислотами и фульвокислотами. Последние более стабильны в слабокислой среде; растворимые медьгуминовые комплексы более устойчивы в нейтральной и щелочной области рН. В целом следует отметить высокую стабильность растворимых комплексов меди с гуминовыми кислотами и фульвокислотами. Характер электрофореграмм подтверждает это положение, поскольку на фореграммах данных опытов отсутствуют катионные формы меди даже через 240 суток выдержки.

Особенностью этих двух систем является непостоянство концентрации меди в растворе: проведенные через 30—120 суток анализы показали, что содержание меди в растворах при всех значениях рН убывает; в последующие 120 суток часть перешедших в осадок соединений меди растворяется, а через 400 суток вновь наблюдается осаждение меди. По-видимому, при образовании металлгумусовых осадков возникают не только химические связи. Большую роль здесь, вероятно, играют явления адсорбции, соосаждения и коагуляции.

Несмотря на такие колебания, в целом концентрация меди в растворах всех опытов (особенно в нейтральных и слабощелочных средах) оставалась очень высокой (15,0—26,0 мг/л) на протяжении 500 суток выдержки опытов и намного превышала концентрацию меди в опытах, поставленных на дистиллированной воде в отсутствии органических кислот.

Результаты анализа жидких фаз опытов 1031—1038
(Система: медьфульватные комплексы — $\text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4) - \text{H}_2\text{O}$)

№ опыта	Выдержка, сутки	pH	Ен, мВ	Cu	
				мг/л	10^{-4} моль/л
1031	0	3,01	+518	20,75	3,26
	30	3,12	507	14,00	2,21
	150	3,16	627	15,00	2,36
	510	3,01	521	13,50	2,13
1032	0	4,00	498	20,75	3,26
	30	3,93	487	14,10	2,22
	150	4,17	571	15,00	2,36
	510	4,30	498	12,50	1,97
1033	0	4,50	490	20,75	3,26
	30	4,50	453	13,70	2,16
	150	4,85	534	15,25	2,40
	510	5,11	476	12,50	1,97
1034	0	5,18	482	20,75	3,26
	30	5,56	430	12,60	1,98
	150	5,90	497	15,25	2,40
	510	5,80	460	14,30	2,25
1035	0	6,55	428	20,75	3,26
	30	7,13	398	12,60	1,99
	150	7,33	442	14,75	2,32
	510	7,08	422	15,00	2,36
1036	0	7,52	378	20,75	3,26
	30	7,63	385	13,30	2,10
	150	8,00	423	15,00	2,36
	510	7,30	418	13,75	2,16
1037	0	9,14	348	20,75	3,26
	30	7,80	380	12,60	1,99
	150	8,21	420	17,87	2,81
	510	7,44	411	13,20	2,08
1038	0	10,65	320	20,75	3,26
	30	8,16	337	11,40	1,80
	150	8,62	420	16,25	2,55
	510	8,00	403	11,40	1,80

Полученные результаты показывают, что участие гумусовых кислот накладывает на геохимию процессов существенный отпечаток. Гумусовые кислоты образуют с медью комплексные соединения, в которых медь становится более устойчивой в пресных растворах, менее подверженной гидролизу и тем самым повышается ее миграционная способность.

Система $\text{CuSO}_4 - \text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4) - \text{морская вода}$

Морская вода представляет собой раствор, ионная сила которого оценивается как величина, приблизительно равная 0,7. Термодинамически этот раствор не может рассматриваться как разбавленный, так как между присутствующими ионами происходит заметное взаимодействие, образование ассоциированных молекул и комплексных ионов, в силу чего растворимость осадков в среде морской воды должна увеличиваться. Однако на процесс осаждения металлов влияет не только увеличение ионной силы раствора и комплексобразование, но также буферные свойства морской воды и повышенное содержание растворенных карбонатов, причем эффективность действия этих последних факторов в определенном интервале pH более значительна, чем увеличение растворимости соединений в растворе с большой ионной силой. Таким образом, процесс осаждения металлов в морской воде должен изменяться в силу ряда причин.

Концентрация SO_4^{2-} в морской воде нормальной солености, применявшейся в опытах, составляла около 2700 мг/л или $2,81 \cdot 10^{-2}$ моль/л; при подкислении растворов с помощью H_2SO_4 она увеличивалась максимально до 3200 мг/л ($3,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л). В растворах рассчитывалась концентрация карбонатного иона CO_3^{2-} . При этом принималось, что общее количество карбонатов в растворе обуславливалось в основном введением бикарбоната натрия ($10^{-2,61}$ моль/л). Концентрация карбонатов, происходящая за счет поглощения углекислоты атмосферы, по сравнению с первой величиной ничтожно мала и при расчетах не учитывалась. Для расчета CO_3^{2-} при различных значениях pH растворов использовалась величина второй константы диссоциации K_2 угольной кислоты:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3]} = 10^{-10,5}.$$

Опыты на фоне морской воды нормальной солености. Осаждение меди начинается при меньшей величине pH и уменьшение начальной концентрации металла более резкое, чем в дистиллированной воде, что обусловлено буферными свойствами морской воды, вызывающими быстрое повышение исходных pH растворов (табл. 4). Сравнение остаточных концентраций меди в дистиллированной и морской воде при одних и тех же рав-

Результаты анализа жидких фаз опытов 553—558
(Система $\text{CuSO}_4 - \text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4) - \text{морская вода нормальной солености}$)

№ опыта	Выдержка, сутки	pH	Eh, мВ	Cu^{2+}		Расчетная величина $[\text{CO}_3^{2-}]$, моль/л
				мг/л	моль/л	
553	0	5,12	570	50,0	$7,87 \cdot 10^{-4}$	$10^{-7,99}$
	30	5,22		37,2	$5,85 \cdot 10^{-4}$	—
	120	5,40		35,2	$5,54 \cdot 10^{-4}$	—
	210	5,40		31,8	$5,01 \cdot 10^{-4}$	—
	330	5,48	562	29,2	$4,6 \cdot 10^{-4}$	—
554	0	6,35	490	50,0	$7,87 \cdot 10^{-4}$	$10^{-6,80}$
	30	7,35		0,12	$1,89 \cdot 10^{-6}$	—
	120	7,35		0,10	$1,58 \cdot 10^{-6}$	—
	210	7,44		0,09	$1,42 \cdot 10^{-6}$	—
	330	7,83	441	0,06	$9,45 \cdot 10^{-7}$	—
554 ^a	0	6,60	485	50,0	$7,87 \cdot 10^{-4}$	$10^{-6,55}$
	30	7,85		0,115	$1,82 \cdot 10^{-6}$	—
	120	7,85		0,10	$1,58 \cdot 10^{-6}$	—
	210	7,80		0,10	$1,58 \cdot 10^{-6}$	—
	330	7,88	425	0,055	$8,66 \cdot 10^{-7}$	—
555	0	7,08	465	50,0	$7,87 \cdot 10^{-4}$	$10^{-6,08}$
	30	7,80		0,115	$1,82 \cdot 10^{-6}$	—
	120	8,05		0,07	$1,10 \cdot 10^{-6}$	—
	210	8,04		0,07	$1,10 \cdot 10^{-6}$	—
	330	8,17	403	0,05	$7,87 \cdot 10^{-7}$	—
556	0	8,15	440	50,0	$7,87 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4,96}$
	30	8,25		0,14	$2,21 \cdot 10^{-6}$	—
	120	8,23		0,06	$9,45 \cdot 10^{-7}$	—
	210	8,25		0,06	$9,45 \cdot 10^{-7}$	—
	330	8,23	423	0,048	$7,56 \cdot 10^{-7}$	—
557	0	9,05	340	50,0	$7,87 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4,06}$
	30	8,70		0,06	$9,45 \cdot 10^{-7}$	—
	120	8,35		0,05	$7,87 \cdot 10^{-7}$	—
	210	8,26		0,04	$6,30 \cdot 10^{-7}$	—
	330	8,18	422	0,023	$3,62 \cdot 10^{-7}$	—
558	0	10,0	305	50,0	$7,87 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3,11}$
	30	8,65		0,05	$7,87 \cdot 10^{-7}$	—
	120	8,55		0,03	$4,73 \cdot 10^{-7}$	—
	210	8,47		0,03	$4,73 \cdot 10^{-7}$	—
	330	8,42	404	0,021	$8,30 \cdot 10^{-7}$	—

новесных значениях рН (рис. 3) показывает, что в морской воде остаточная концентрация меди выше.

Медь в морской воде во всем исследованном интервале рН осаждается в виде основного хлорида — атакамита $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, который по имеющимся данным (Barton, Bethke, 1960; Керн, Вайсброд, 1966) является несколько более растворимым соединением, чем брошантит и тенорит, образующиеся в среде дистиллированной воды. Кроме того, увеличение остаточной концентрации меди в морской воде должно быть связано с повышением ионной силы раствора и комплексообразованием. Комплексы с ионом хлора в растворе в данном случае не могут играть роли, так как основной хлорид меди выпадает в осадок, но по мере возрастания щелочности среды в опытах 554—556 должна возрастать роль карбонатных комплексов меди и растворимость атакамита увеличивается. Это и наблюдается в опытах. Диссоциация атакамита может быть выражена уравнением: $4\text{Cu}^{2+} + 6\text{OH}^- + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, константа равновесия K этой реакции равна $10^{-69,4}$ (Barton, Bethke, 1960). По полученным данным, в опыте 553 при равновесии через 330 суток ионное произведение атакамита

$$[\text{Cu}^{2+}]^4[\text{OH}^-]^6[\text{Cl}^-]^2 = [10^{-3,34}]^4 [10^{-8,52}]^6 [10^{-0,28}]^2 = 10^{-65,94},$$

т. е. больше, чем вышеприведенная константа. В опытах 554—556 ионное произведение атакамита еще несколько увеличивается и составляет $10^{-61,66}$, $10^{-60,72}$ и $10^{-59,66}$ соответственно, это увеличение демонстрирует влияние возрастающего комплексообразования меди по мере увеличения щелочности среды.

В опытах 557 и 558 с наиболее щелочной исходной реакцией среды наблюдалось осаждение карбоната кальция из морской воды в виде арагонита и понижение остаточной концентрации меди по сравнению с опытом 556 (см. рис. 1). Это падение концентрации меди можно объяснить, кроме более низких равновесных рН, ее адсорбционным соосаждением с карбонатом кальция.

Исследование осадков из серии опытов 553—558 показало, что наиболее раскристаллизованный атакамит находится в осадке опыта 553. Он образует мелкие сферолиты с диаметром

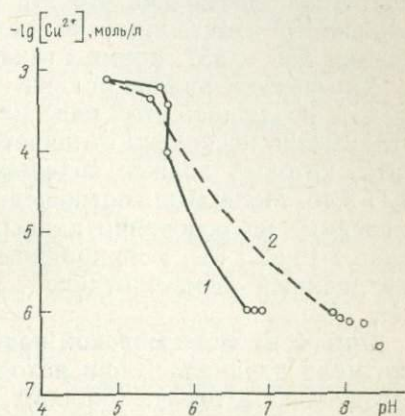


Рис. 3. Зависимость концентрации меди от равновесных величин рН растворов.

1 — в дистиллированной воде, 2 — в морской воде

до 0,03 мм. Атакамит имеет ярко-зеленый цвет и очень высокие показатели преломления. Двупреломление сферолитов очень низкое. Его рентгенограмма отличается от эталонной небольшим несовпадением линий и их интенсивностей. Вероятно, это связано как с искусственным происхождением минерала, так и сферолитовой формой его зерен.

Рентгенограммы атакамитов из опытов 554 и 555 ближе к рентгенограмме эталонного атакамита, чем рентгенограмма из опыта 553. Возможно, что эти различия связаны с изменением основности атакамитов, полученных в различных условиях. Осадки 556 и 557, кроме атакамита, содержат арагонит.

Химический анализ осадка из опыта 555 показал следующее (в % к воздушно-сухой навеске): Cu 73,80, Cl 15,06, H₂O 11,25. Этот состав несколько отличается от состава природного атакамита, который должен содержать (в %): Cu 75,1, Cl 16,45 и H₂O 8,45. Молярные соотношения Cu : OH : Cl в осадке 555, вычисленные на основании данных химического анализа, следующие: 2,19 : 3,7 : 1; в природном атакамите — 2 : 3 : 1, т. е. исследованный осадок отличается большим содержанием групп OH.

Опыты на фоне морской воды удвоенной солености. Осаждение меди начиналось при исходной величине pH 5,0, т. е. приблизительно в тех же условиях, как и в предыдущей серии опытов. Из данных рис. 1 видно, что в интервале исходных величин pH 5—6 в данной серии опытов осаждение меди протекает полнее, чем на фоне морской воды нормальной солености. Причиной является более резкое повышение исходных pH растворов. Нижний предел концентрации меди соответствует равновесию осадка (основного хлорида — атакамита) с раствором при pH 7,20. С дальнейшим повышением исходного pH концентрация меди в растворах увеличивается и лежит несколько выше уровня, наблюдавшегося в морской воде нормальной солености.

На равновесную концентрацию меди в растворах влияет целый ряд факторов. Она зависит от увеличения ионной силы раствора с повышением солености, возрастания эффекта комплексообразования, несколько более низких равновесных величин pH (по сравнению с морской водой нормальной солености) в опытах, где происходило осаждение CaCO₃, адсорбционного соосаждения меди и других факторов. Действие этих факторов накладывается друг на друга и оценить влияние каждого из них в отдельности трудно.

Согласно данным, полученным Х. В. Харвеем (1948), основной хлорид меди, выпадающий в морской воде, изменяется до основного карбоната. В наших опытах на протяжении 330 суток признаков карбонатизации атакамита не наблюдалось. Этот процесс, по-видимому, более вероятен при последующем изменении осадка в диагенезе, если возникает повышенная карбонатность среды.

Осаждение CaCO_3 в форме арагонита наблюдалось при исходной величине рН 7,10 и более и увеличивалось постепенно с повышением щелочности. Однако соосаждение меди с CaCO_3 не проявлялось так четко, как в опытах на фоне морской воды нормальной солености. Возможно, что убыль концентрации меди вследствие адсорбционного соосаждения в рассматриваемых опытах компенсировалась усилением комплексообразования.

Система Си — гумусовые кислоты — морская вода

На устойчивость растворимых комплексов меди с гумусовыми кислотами влияет и такой фактор, как изменение ионной силы раствора. С увеличением ионной силы раствора устойчивость растворимых комплексных соединений меди с гумусовыми кислотами падает в силу ряда причин и прежде всего коагулирующего действия некоторых катионов.

Критические концентрации катионов различных валентностей, вызывающие коагуляцию гумусовых коллоидов, обратно пропорциональны их валентности, возведенной в шестую степень; таким образом, отношение одновалентных, двухвалентных и трехвалентных катионов равно $(1/1)^6 : (1/2)^6 : (1/3)^6$ или $1 : 0,016 : 0,0014$. Среди катионов с одинаковой валентностью наибольшей коагулирующей силой обладают катионы с большим ионным радиусом. Для трехвалентных катионов правило радиусов недействительно. Для моно- и двухвалентных катионов порядок увеличения коагулирующей силы катиона следующий: $\text{Mg} < \text{Ca}$ и $\text{K} < \text{Na}$. Среди анионов наиболее эффективными осадителями гумусовых кислот являются сульфаты, затем нитраты и хлориды (Ling, Ramon, 1968).

Как и в дистиллированной воде, в морской воде нормальной солености устойчивость растворимых комплексов меди с гумусовыми кислотами будет зависеть от исходных значений рН среды. Так, с повышением рН увеличивается диссоциация функциональных групп гумусовых кислот, способных к реакциям с катионами, и как следствие этого — коагуляция гумусовых комплексов.

Серия опытов на фоне морской воды нормальной солености была проведена в интервалах исходных значений рН от 3,50 до 10,20 и Eh от 505 до 358 мВ (табл. 5).

Соли морской воды вводились в растворы, содержащие медьгуминовые комплексы, а затем величину рН доводили до заданного значения. Добавление солей морской воды вызывало активную коагуляцию гуминовых кислот. Полное выпадение гуминовых кислот в осадок наблюдалось только в опытах, поставленных в сильнощелочной среде (опыты 1029^a и 1030^a). Растворы в остальных опытах и через 570 суток выдержки имели слабо-желтую окраску.

Результаты анализа жидких фаз опытов 1023^a — 1030^a.
(Система: медьгуминовые комплексы — NaOH(H₂SO₄) —
— морская вода нормальной солености)

№ опыта	Выдержка, сутки	pH	Eh, мВ	Cu	
				мг/л	10 ⁻⁴ моль/л
1023 ^a	0	3,50	505	27,55	4,33
	60	3,05	504	20,00	3,15
	180	3,71	625	23,50	3,70
	570	3,70	513	22,50	3,54
1024 ^a	0	5,32	515	27,55	4,33
	60	6,10	500	5,60	0,88
	180	6,38	563	6,20	0,98
	570	6,40	462	2,75	0,43
1027 ^a	0	7,55	430	27,55	4,33
	60	8,16	461	1,00	0,16
	180	8,21	465	1,20	0,19
	570	8,12	461	1,25	0,20
1029 ^a	0	9,05	390	27,55	4,33
	60	8,26	441	0,80	0,13
	180	8,36	443	1,40	0,22
	570	8,14	465	1,25	0,20
1030 ^a	0	10,20	358	27,55	4,33
	60	8,26	435	0,51	0,08
	180	8,28	443	0,73	0,12
	570	8,14	455	1,00	0,16

Исходные величины pH растворов устанавливались с течением времени в пределах pH 6,40—8,14. Величины окислительно-восстановительных потенциалов жидких фаз также изменялись: наблюдалась тенденция к возрастанию Eh растворов по сравнению с исходными.

На рис. 4 представлена зависимость концентрации меди в растворе от исходных величин pH. Начало осаждения меди, как и в опытах с дистиллированной водой, относится к кислой среде (опыт 1023^a, а исходное pH 3,50). Медь выпадает в осадок в виде труднорастворимых гуматов, минеральный осадок отсутствует. Дальнейшее повышение исходных значений pH приводит к резкому снижению остаточных концентраций меди в растворе (опыты 1024^a—1030^a). Наибольшее разрушение раство-

риных комплексов меди с гуминовыми кислотами происходит при рН около 7,55, т. е. в более щелочной среде по сравнению с опытами в дистиллированной воде, что обусловлено большим насыщением гуминовых кислот Са и Mg в щелочной среде, чем в кислой.

В интервале исходных значений рН 7,55—10,20 остаточные концентрации меди в морской воде в 5—8 раз меньше, чем в

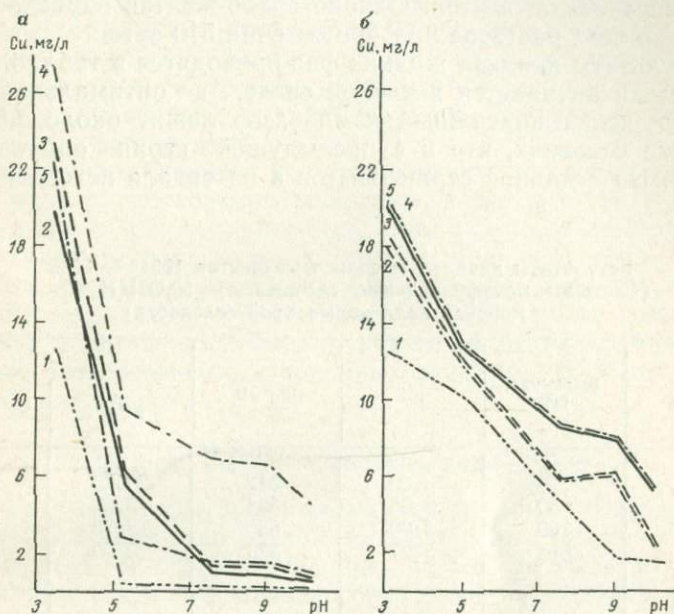


Рис. 4. Зависимость концентрации меди от исходных величин рН растворов в присутствии гумусовых кислот в опытах на фоне морской воды.

a — комплексы меди с гуминовыми кислотами: 1 — 30 суток, 2 — 60 суток, 3 — 180 суток, 4 — 210 суток, 5 — 510 суток; *b* — комплексы меди с фульвокислотами: 1 — 30 суток, 2 — 120 суток, 3 — 150 суток, 4 — 450 суток, 5 — 510 суток

дистиллированной, и составляют 0,15—0,06 мг/л (0,50—0,2% от исходного содержания меди в растворе).

При исследовании осадков было установлено, что состав осадков меняется в зависимости от исходных рН раствора. В наиболее широкой области значений рН (от 3,50 до 10,20) выпадают труднорастворимые гуматы меди. В осадке опыта 1023^a, поставленного в кислой среде, обнаружена только органическая фракция. В опытах, поставленных в слабокислой, нейтральной и щелочной средах (опыты 1024^a—1030^a), наряду с гуматами меди в осадках присутствует основной хлорид меди — атакамит ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$), что подтверждается данными исследований осадков под микроскопом и рентгеновским анали-

зом. В сильнощелочных средах (опыты 1029^a и 1030^a) наблюдалось еще и осаждение карбоната кальция (арагонита). Резкое изменение концентрации меди в опыте 1030^a вызвано, по-видимому, осаждением меди с арагонитом.

Аналогичные опыты на фоне морской воды, но с исходными растворами, содержащими медьфульватные комплексы, показали, что частичная коагуляция фульвокислот наблюдалась сразу после постановки опытов. Однако слабо-желтая окраска сохранялась во всех растворах на протяжении 510 суток.

Результаты анализа жидких фаз приводятся в табл. 6. Осаждение меди начинается в кислой среде, а оптимальная зона рН-разрушения подвижных комплексов лежит около 7,5, т. е. в тех же условиях, что и в предыдущей серии опытов (см. рис. 4). Но в данной серии опытов в интервале исходных вели-

Таблица 6

Результаты анализа жидких фаз опытов 1031^a — 1038^a
(Система: медьфульватные комплексы — $\text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4$ —
— морская вода нормальной солености)

№ опыта	Выдержка, сутки	рН	Ен, мВ	Cu	
				мг/л	10 ⁻⁴ моль/л
1031 ^a	0	3,00	+542	20,75	3,26
	30	3,05	504	12,60	1,99
	150	3,00	536	18,70	2,94
	510	3,27	523	20,50	3,23
1034 ^a	0	5,12	+540	20,75	3,26
	30	6,27	500	10,00	1,58
	150	6,60	496	12,00	1,89
	510	6,60	495	12,80	2,02
1036 ^a	0	7,55	+465	20,75	3,26
	30	8,02	472	4,66	0,73
	150	8,40	429	6,00	0,94
	510	8,02	465	8,70	1,37
1037 ^a	0	9,05	+430	20,75	3,26
	30	8,23	451	1,92	0,30
	150	8,54	416	6,30	1,00
	510	8,14	440	8,11	1,28
1038 ^a	0	10,05	+348	20,75	3,26
	30	8,42	442	1,73	0,27
	150	8,66	405	2,70	0,43
	510	8,37	435	5,50	0,87

чин pH 7,55—10,05 остаточные концентрации меди выше, чем в опытах с гуминовыми кислотами, где осаждение меди протекает полнее. По-видимому, комплексы меди с фульвокислотами, насыщенные основаниями (Ca, Mg), более растворимы, чем аналогичные соединения с гуминовыми кислотами. Осадки из этих опытов представлены в кислой среде труднорастворимыми фульватами меди; в слабокислой, нейтральной и щелочной средах, кроме фульватов меди, небольшим количеством атакамита; а в сильнощелочных средах наблюдалось осаждение арагонита из морской воды. Так же как и в опытах, поставленных в дистиллированной воде, концентрация меди в морской воде периодически уменьшается или увеличивается. Причины этого явления уже рассматривались.

В заключение отметим, что устойчивость растворимых комплексов меди с гумусовыми кислотами в морской воде резко меньше, чем в дистиллированной. Это подтверждается и данными электрофореза: на фореграммах медь присутствует и в виде органических комплексов, и в ионной форме (причем последняя преобладает). Несмотря на это остаточные концентрации меди в растворах данных опытов выше, по сравнению с опытами, поставленными в подобных условиях, но в отсутствии органических кислот.

Система CuSO_4 — морская вода — H_2S

Сульфид меди осаждался из растворов CuSO_4 , содержащих 30 мг/л Cu и соли нормальной морской воды. Исходные величины pH этих растворов изменялись от 1,96 до 10,14. pH после пропускания H_2S наименьшие в первоначально кислых растворах и наибольшие — в щелочных (табл. 7).

Таблица 7

Результаты анализа жидких фаз опытов по осаждению сульфида меди
(Исходная концентрация Cu^{2+} 30 мг/л)

№ опыта	Исходная величина pH	Равновесные величины		H_2S		Cu		
		pH	Eh, мВ	мг/л	10^{-2} моль/л	мг/л	10^{-7} моль/л	$-\lg [\text{Cu}]$
800	1,96	1,92	+77	2000	5,88	0,045	7,10	6,15
801	2,60	2,60	+45	1791	5,26	0,035	5,50	6,26
802	3,64	3,12	+7	1790	5,26	0,030	4,72	6,33
803	4,70	3,24	+3	2008	5,90	0,030	4,72	6,33
804	6,0	4,50	-73	2005	5,90	0,035	5,50	6,26
805	6,76	5,14	-107	1830	5,38	0,050	7,88	6,10
806	7,30	5,30	-115	2005	5,90	0,046	7,24	6,14
807	7,88	5,32	-125	1840	5,41	0,030	4,72	6,33
808	9,02	5,60	-141	1650	4,85	0,025	3,93	6,40
809	10,14	5,80	165	1606	4,72	0,010	1,57	6,80

Разделение жидкой и твердой фаз произведено через 48 ч после пропускания сероводорода, при обратном токе H_2S , когда наступало относительно равновесное состояние между растворами и осадками. В жидкой фазе определялась сумма сульфидных соединений, физико-химические показатели рН и Eh и концентрация меди.

Равновесные величины рН были ниже исходных; снижение их наименьшее в сильноокислой среде и наибольшее в самой щелочной. Величины Eh, измеренные в растворах, удовлетворительно согласуются с рассчитанными для равновесия $\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{S}^0 + 2e$ по методу, принятому для природных вод, содержащих сероводород (Левченко, 1950; Скопинцев, Раменская, Смирнов, 1966).

Во всех опытах отмечались небольшие выделения элементарной серы в виде плавающей пленки на растворе; контрольные определения в растворах других продуктов окисления сероводорода — тиосульфат и сульфит-ионов, а также полиотионовых кислот дали отрицательный результат. Таким образом, подометрически определявшаяся в растворе сумма сульфидных соединений H_2S показывает количество сероводорода и продуктов его диссоциации. Данные анализа жидкой фазы описываемой системы через 48 ч отстаивания жидкости свидетельствуют о том, что остаточные концентрации меди в растворах лежат в пределах от 0,05 до 0,01 мг/л ($7,88 \cdot 10^{-7}$ — $1,57 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л) с максимумом в опыте с исходной реакцией среды, близкой к нейтральной, несколько меньшей концентрацией в самой кислой среде и минимумом в опыте с самым высоким значением рН.

Произведения растворимости сульфидов меди весьма малы. В наших опытах осаждался CuS (ковеллин), для которого в работе И. Л. Ходаковского (1966) приводится величина произведения растворимости $\text{Pr} = 10^{-34,8}$. В работе Р. П. Рафальского для той же температуры приводится величина $\text{Pr}_{\text{CuS}} = 6,9 \cdot 10^{-37}$, рассчитанная с использованием нескольких отличных исходных термодинамических данных; на этом основании Р. П. Рафальским (1966) получена следующая растворимость сульфида меди: при рН 3— $7 \cdot 10^{-12}$, при рН 7— $1 \cdot 10^{-15}$ моль/л Cu . Несмотря на некоторое расхождение приводимых в литературе величин произведений растворимости сульфидов, а следовательно, и их растворимостей, эти величины в любом случае чрезвычайно низки и не объясняют полученных в опытах остаточных концентраций меди в растворах.

Морская вода представляет собой достаточно концентрированный раствор, который термодинамически не может рассматриваться как разбавленный. Присутствие нейтральных солей может увеличивать растворимость вследствие межйонного взаимодействия или «солевого эффекта». Считая вычисление коэффициентов активности ионов по уравнениям Дебая — Гюккеля для морской воды невозможным, некоторые исследователи и,

в частности, К. Б. Краускопф (1963), предлагают находить поправку к произведению растворимости того или иного соединения в морской воде по среднесолевному методу. При ионной силе морской воды около 0,7 для CuS эта поправка оценивается, как коэффициент, равный 70 (Латимер, 1954). Однако и эта поправка не дает результата, который можно было бы сравнивать с экспериментальными концентрациями. Растворимость CuS в морской воде, содержащей H_2S , увеличивается также и вследствие комплексообразования.

Зависимость остаточных концентраций меди в растворах от исходных значений pH может быть объяснена с точки зрения принятых в настоящее время представлений о комплексообразовании иона меди с продуктами диссоциации сероводорода — гидросульфид-ионами. В водном растворе, содержащем H_2S , возможно образование различных гидросульфидных комплексов типа $\text{Me}^{x+}(\text{HS}^-)^{x-n}$, где n — может принимать значение 1, 2, 3... до максимального координационного числа.

В определенной области pH раствора должно наблюдаться преобладание того или иного типа комплексов, так как концентрация иона HS^- зависит от кислотности раствора. С повышением щелочности раствора концентрация гидросульфидных ионов возрастает, и, следовательно, должна возрастать концентрация комплексов, содержащих все большее количество групп HS^- , что выражается в определенной зависимости растворимости сульфидов от кислотности растворов.

Колебания концентраций меди с изменением pH в наших опытах не были резко выражены вследствие того, что начальные величины pH при пропускании сероводорода уменьшались. Можно отметить падение концентрации меди в растворе при изменении исходных pH от ∞ 2 до 3,6, что соответствует преобладанию в растворах простых ионов Cu^{2+} . Далее выделяется область pH (от 3 до 4,5), где концентрация металла в растворе почти не изменяется. Это связывается обычно с преобладанием в растворе недиссоциированных частиц $\text{Me}(\text{HS})_2$. Увеличение содержания меди в растворе с дальнейшим ростом pH до 7 связано, согласно принятым представлениям, с возрастанием концентрации ионизированных комплексов $\text{Me}(\text{HS})_3^-$. Теоретические кривые для различных гидросульфидных комплексов металлов проходят через максимум при pH 7; в более щелочной области их концентрация падает. Вместе с тем в этой области может возрастать роль полисульфидных и гидрооксокомплексов металлов. В экспериментальных растворах концентрация меди при $\text{pH} > 7$ уменьшается; последние два вида комплексов не могут, по-видимому, играть существенной роли, поскольку начально высокие pH в опытах снижались.

Растворимость CuS в морской воде повышается, несомненно, не только вследствие образования гидросульфидных комплексов меди, но и других видов комплексных соединений. Медь в хло-

ристом растворе образует кроме ионов Cu^{2+} также CuCl^+ , CuCl_3^- и CuCl_4^{2-} , а также недиссоциированное соединение CuCl_2 . К. Б. Краускопф (1963) приходит к заключению, что при рН нормальной морской воды в растворах основную роль должны играть ионы Cu^{2+} и CuCl^+ , возможно также образование $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Осадки опытов 800—809 представлены ковеллином с небольшой примесью элементарной серы. Ковеллин, окрашенный в густой индигово-синий цвет, образует землистые тонкозернистые агрегаты, в которых даже при больших увеличениях невозможно различить отдельные зерна. Рентгенограммы осадков подтверждают образование ковеллина во всех опытах данной серии.

Система Cu — гумусовые кислоты — H_2S — морская вода

При насыщении морской воды, содержащей растворимые комплексы меди с фульвокислотами, сероводородом, происходило разрушение последних с образованием в осадке сульфидов металлов.

Серия из семи опытов была поставлена на морской воде нормальной солености в интервалах исходных рН от 3,5 до 10,12 и Eh от 540 до 340 мВ. Исходная концентрация меди в растворе равнялась 20,67 мг/л, концентрация H_2S — 0,04—0,06 моль/л. При пропускании сероводорода происходила частичная коагуляция фульвокислот. Данные анализа жидкой фазы (табл. 8) показывают, что остаточные концентрации меди

Таблица 8

Результаты анализа жидких фаз опытов 1031^b — 1038^b
(Система: медьфульватные комплексы — $\text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ — H_2S — морская вода нормальной солености)

№ опыта	Выдержка, сутки	рН	Eh, мВ	Cu		H_2S	
				мг/л	10^{-5} моль/л	г/л	10^{-2} моль/л
1031 ^b	0	3,50	+540	20,67	32,5	—	—
	1	3,20	—30	0,40	0,52	2,30	6,75
1032 ^b	0	4,20	+520	20,67	32,5	—	—
	1	3,42	—25	0,67	1,05	2,16	6,34
1034 ^b	0	5,50	+515	20,67	32,5	—	—
	1	4,45	—50	0,60	0,94	1,65	4,85
1035 ^b	0	6,00	+500	20,67	32,5	—	—
	1	4,85	—55	0,80	1,26	1,42	4,20
1036 ^b	0	7,65	+465	20,67	32,5	—	—
	1	5,12	—57	0,46	0,72	2,03	5,96
1037 ^b	0	9,20	+430	20,67	32,5	—	—
	1	5,35	—72	0,43	0,68	2,31	6,80
1038 ^b	0	10,12	+340	20,67	32,5	—	—
	1	5,50	—72	0,42	0,66	2,13	6,25

в растворах лежат в пределах от 0,4 до 0,8 мг/л ($1,05 \cdot 10^{-5}$ — $0,66 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Наибольшее количество меди отмечалось в жидкой фазе опытов, поставленных в слабокислой среде (рН 4,20; 5,5; 6,0); в жидкой фазе остальных опытов (рН 7,65—10,12) наблюдалась более низкая концентрация. Остаточные концентрации меди в растворе (в данной системе) зависят от многих факторов, главными из которых являются: осаждающее действие H_2S , соосаждение металлов с выпадающей элементарной серой; комплексообразование с гидросульфид-ионами, анионами солей морской воды, фульвокислотами; коагуляции последних под влиянием катионов морской воды. Таким образом, протекавшие в сероводородной среде процессы были сложны и разнообразны.

Сопоставляя остаточные концентрации меди в растворах наших опытов и опытов, поставленных в тех же условиях, но без фульвокислот, можно видеть, что присутствие фульвокислот тормозит осаждение сульфида меди. Абсолютные величины концентраций в наших опытах намного выше (табл. 9). Осадки

Таблица 9

Равновесные концентрации ионов меди в растворе (моль/л) в присутствии осадков сульфидов

Опыты с фульвокислотами		Опыты без фульвокислот	
Исходная величина рН	10^{-5} моль/л	Исходная величина рН	10^{-7} моль/л
3,50	6,29	3,64	4,72
4,20	10,50	4,70	4,72
6,00	12,60	6,00	5,50
7,65	7,24	7,30	7,24
9,20	6,80	9,02	3,93
10,12	6,61	10,14	1,57

данных опытов представлены ковелином с примесью элементарной серы и хлопьями фульвокислот. Сульфид меди не образует скоплений, а находится в виде мелких включений в хлопьях фульвокислот.

СВИНЕЦ

Система $PbSO_4 - NaOH(H_2SO_4)$ — дистиллированная вода

Исходный раствор $PbSO_4$, содержавший 27,5 мг/л Pb, имел величину рН 6,25, Eh 527 мВ. Концентрация сульфат-ионов в растворах составляла 12,75 мг/л ($10^{-3,88}$ моль/л) и оставалась неизменной в течение всего времени выдержки опытов. Количество растворенной углекислоты определяло общую сумму кар-

бонатных компонентов растворов и зависело от парциального давления CO_2 в атмосфере (P_{CO_2}). Общее содержание карбонатов приблизительно соответствует сумме концентраций H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} , причем соотношение этих форм определяется величиной pH раствора. Результаты анализа жидких фаз представлены в табл. 10.

Таблица 10

Результаты анализа жидких фаз опытов 523—528
(Система $\text{PbSO}_4 - \text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4) - \text{H}_2\text{O}$)

№ опыта	Выдержка, сутки	pH	Ен, мВ	Pb^{2+}	
				мг/л	моль/л
524	0	7,15	445	27,5	$1,33 \cdot 10^{-4}$
	30	6,44	510	16,0	$7,7 \cdot 10^{-5}$
	120	6,40	523	13,6	$6,57 \cdot 10^{-5}$
	240	6,38	523	12,6	$6,08 \cdot 10^{-5}$
	330	6,42	526	11,5	$5,55 \cdot 10^{-5}$
525	0	8,35	428	27,5	$1,33 \cdot 10^{-4}$
	30	6,80	470	7,00	$3,41 \cdot 10^{-5}$
	120	6,75	470	6,20	$3,00 \cdot 10^{-5}$
	240	6,62	491	1,36	$2,10 \cdot 10^{-5}$
	330	6,45	511	1,08	$5,22 \cdot 10^{-6}$
526	0	9,40	356	27,5	$1,33 \cdot 10^{-4}$
	30	6,82	470	2,33	$1,12 \cdot 10^{-5}$
	120	6,87	460	0,67	$3,23 \cdot 10^{-6}$
	240	6,92	455	0,26	$1,25 \cdot 10^{-6}$
	330	6,88	461	0,18	$8,5 \cdot 10^{-7}$
527	0	9,90	333	27,5	$1,33 \cdot 10^{-4}$
	30	7,20	448	0,25	$1,21 \cdot 10^{-6}$
	120	7,10	450	0,22	$1,06 \cdot 10^{-7}$
	240	7,12	450	0,15	$7,24 \cdot 10^{-7}$
	330	7,02	457	0,05	$2,41 \cdot 10^{-7}$
528	0	10,15	312	27,5	$1,33 \cdot 10^{-4}$
	30	7,40	430	0,14	$6,76 \cdot 10^{-7}$
	120	7,30	440	0,11	$5,31 \cdot 10^{-7}$
	240	7,26	445	0,09	$4,34 \cdot 10^{-7}$
	330	7,22	451	0,01	$1,64 \cdot 10^{-7}$

Изменение концентрации свинца в зависимости от исходных pH представлено на рис. 5.

В опытах 524 и 525 с исходными значениями pH 7,15 и 8,35 наблюдалось осаждение основного карбоната свинца — гидроцеруссита; в опытах 526—528 с более высокими исходными значениями pH в осадках обнаруживается гидроцеруссит и церуссит. Начало осаждения основного карбоната свинца, следова-

тельно, относится к величине рН 7,15. Известно, что гидроокись свинца при наиболее обычных значениях рН природных сред неустойчива и в присутствии даже небольших количеств карбонат-иона, которое обуславливается поглощением CO_2 атмосферы, образуется карбонат свинца. Этим объясняется его распространенность в природе и редкость окислов свинца.

Основной карбонат свинца — гидроцеруссит $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, согласно диаграммам Гаррельса (1962; Гаррельс, Крайст, 1968), устойчив лишь в сильнощелочной среде ($\text{pH} > 10$), при более вы-

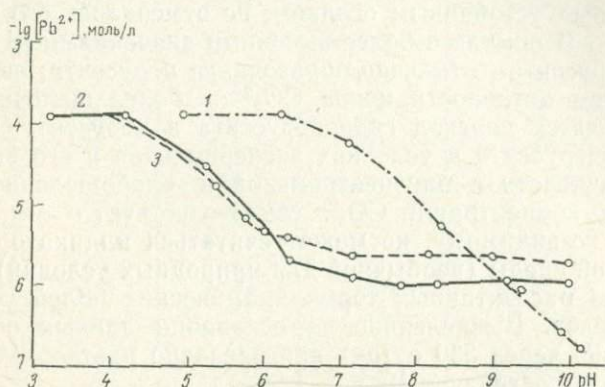


Рис. 5. Зависимость концентрации свинца от исходных величин рН растворов.

1 — в дистиллированной воде; 2 — в морской воде нормальной солености; 3 — в морской воде удвоенной солености

соком содержании карбонатных компонентов в растворе ($\epsilon\text{CO}_2 = 10^{-1,5}$), чем это обусловлено контактом с CO_2 атмосферы. При наиболее обычных значениях рН природных вод термодинамически устойчивым в присутствии CO_2 атмосферы является церуссит. Это следует также из данных Такахаси (Takahashi, 1960). Результаты опытов, однако, показывают, что как первичный осадок в средах щелочной и близкой к нейтральной образуется гидроцеруссит.

Анализируя исходные условия осаждения в опыте 524, можно видеть, что ионное произведение $\text{PbCO}_3 = [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ составляет величину $[10^{-3,88}] \cdot [10^{-8,44}] = 10^{-12,32}$. Концентрация иона CO_3^{2-} была вычислена исходя из условий опыта: величины рН, суммы карбонатных компонентов, происходящих от поглощения CO_2 атмосферы, с учетом первой и второй констант диссоциации угольной кислоты. Метод расчета приводится в работах Р. М. Гаррельса (1962, Гаррельс, Крайст, 1968) и других.

Вычисленное ионное произведение ($10^{-12,82}$) составляет величину несколько большую, чем произведение растворимости церуссита ($10^{-12,82}$ по Латимеру, 1954). В то же время ионное

произведение гидроцеруссита здесь составляет $[Pb^{2+}][OH^-]^2 \times [CO_3^{2-}]^2 = [10^{-3,88}]^3 [10^{-6,85}] [10^{-8,44}]^2 = 10^{-42,22}$. Вычисленная из значения свободной энергии образования гидроцеруссита (Гаррельс, 1960) величина константы его диссоциации составляет $10^{-44,7}$. Таким образом, в рассматриваемом опыте 524 имеется пересыщение как в отношении церуссита, так и гидроцеруссита. Образование последнего за пределами области его термодинамической стабильности связано, по-видимому, с большей скоростью его кристаллизации.

В течение всего времени выдержки опытов 524 и 525 гидроцеруссит был устойчивым осадком, не отмечалось его перехода в церуссит. В опытах с более высокими значениями pH, наряду с гидроцерусситом отмечено образование церуссита; вероятно, с повышением активности ионов CO_3^{2-} в более щелочной среде осуществляется переход гидроцеруссита в церуссит. Образование гидроцеруссита в условиях экспериментов и его значительная устойчивость в близонейтральной и слабощелочной среде при малой концентрации CO_3^{2-} свидетельствует о том, что этот минерал, по-видимому, не может считаться индикатором сильнощелочной среды (необычной для природных условий), как это следует из рассчитанных термодинамических полей устойчивости Гаррельса. Вычисленное на основании данных опыта 524 (равновесие через 330 суток) произведение растворимости гидроцеруссита составляет $10^{-46,96}$.

Образование гидроцеруссита и церуссита в опытах данной серии подтверждается исследованиями под микроскопом и данными рентгеновского анализа.

Система Pb — гумусовые кислоты — дистиллированная вода

В табл. 11 приведены данные, характеризующие устойчивость растворимых комплексов свинца с гуминовыми кислотами в интервале pH 3,18—10,03. Исходная концентрация свинца в системах с гуминовыми кислотами составляет 26,80 мг/л, в системах с фульвокислотами — 12,14 мг/л; форма нахождения металла в растворе — комплексы с гумусовыми кислотами.

Первоначальная реакция среды в опытах с течением времени изменяется, что связано с выпадением осадков из растворов и, возможно, с перестройкой структуры комплекса. Величины окислительно-восстановительных потенциалов растворов возрастают, это говорит об окислительных процессах, протекающих в системе. Часть полученных результатов представлена на рис. 6. Первоначальные анализы через 30 суток показали, что свинец осаждается только из растворов с исходными значениями pH 3,18—7,08, скорость осаждения в этом интервале pH приблизительно та же. Через 120 суток осаждение свинца наблюдалось из всех растворов, вместе с тем выявляется различие остаточных концентраций свинца в опытах при разных ис-

Результаты анализа жидких фаз опытов 1042—1049
(Система: свинецгуминовые комплексы — $\text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4) - \text{H}_2\text{O}$)

№ опыта	Выдержка, сутки	рН	Ен, мВ	Рв	
				мг/л	10^{-5} моль/л
1042	0	3,18	430	26,80	12,93
	30	3,0	460	13,75	6,83
	120	3,17	640	10,00	4,82
	510	3,00	516	16,20	7,82
1043	0	4,10	400	26,80	12,93
	30	3,83	453	10,63	5,13
	120	4,24	593	5,83	2,81
	510	4,48	475	9,00	4,34
1044	0	5,30	352	26,80	12,93
	30	5,73	380	20,00	9,65
	120	6,40	527	14,05	6,75
	510	6,60	440	20,00	9,65
1045	0	6,55	306	26,80	12,93
	30	7,22	350	15,28	7,37
	120	7,58	467	13,16	6,66
	510	7,40	429	20,00	9,65
1046	0	7,08	290	26,80	12,93
	30	7,55	332	18,75	9,04
	120	7,86	443	14,58	7,04
	510	7,60	411	26,40	12,75
1047	0	8,18	268	26,80	12,93
	30	7,75	315	26,00	12,54
	120	8,02	438	14,58	7,04
	510	7,82	401	20,00	9,65
1048	0	9,50	172	26,80	12,93
	30	7,90	315	26,00	12,54
	120	8,10	413	14,57	7,03
	510	7,81	391	20,00	9,65
1049	0	10,03	140	26,80	12,93
	30	7,90	300	26,00	12,54
	120	8,17	413	14,06	6,79
	510	7,88	390	20,00	9,65

ходных значениях pH. Наибольшее количество свинца (около 70—80% от первоначального содержания) перешло в осадок в опытах, поставленных в кислой среде (pH 3,18—4,01). Это объясняется почти полной коагуляцией гуминовых кислот. В кислой среде свинец с гуминовыми кислотами образует в основном труднорастворимые гуматы свинца. С уменьшением кислотности (опыты 1044—1045, pH 5,30—6,55) коагуляция гуминовых кислот уменьшается, остаточные концентрации свинца в

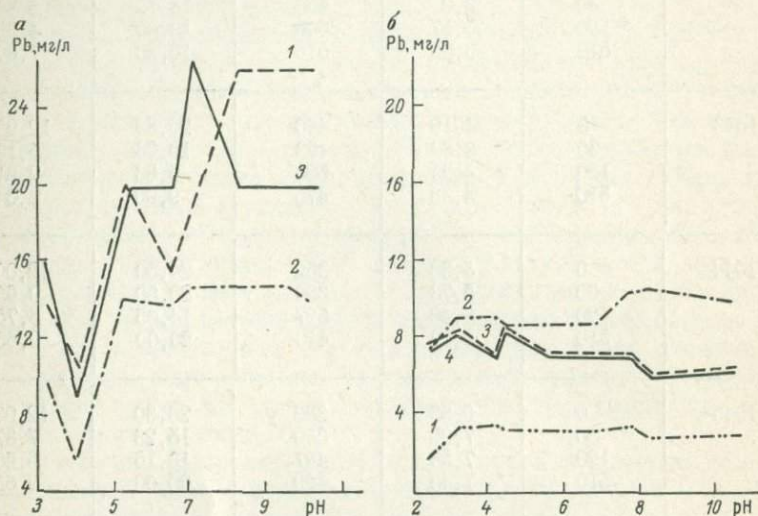


Рис. 6. Зависимость концентрации свинца от исходных величин pH растворов в присутствии гумусовых кислот.

а — комплексы свинца с гуминовыми кислотами: 1 — 30 суток, 2 — 120 суток, 3 — 510 суток; б — комплексы свинца с фульвокислотами: 1 — 30 суток, 2 — 60 суток, 3 — 340 суток, 4 — 420 суток

растворе составляют 57—74% от исходного содержания. При исходном pH 7,0 и выше большая часть свинца (74—97% от первоначального содержания) остается в растворе. Обычного при таких высоких значениях pH гидролитического осаждения свинца не происходит.

Следовательно, свинец с гуминовыми кислотами (подобно меди) в этих условиях образует очень устойчивые растворимые комплексы. Возможно, в нейтральной и щелочной области происходит изменение состава комплекса с переменной заряда. Учитывая, что гуминовые кислоты содержат кроме карбоксильных и спиртовых группы, можно предположить, что в растворе в этом случае образуются гидроксоацидокомплексы — очень устойчивые в данной среде.

Данные потенциометрического титрования и электрофореза на бумаге подтверждают наличие комплексов свинца с гуминовыми кислотами в растворе в слабокислой, нейтральной и ще-

Результаты анализа жидких фаз опытов 1010—1017
(Система: свинецфульватные комплексы — $\text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4) - \text{H}_2\text{O}$)

№ опыта	Выдержка, сутки	рН	Еh, мВ	Рb	
				мг/л	10^{-5} моль/л
1010	0	2,36	681	12,14	6,58
	30	2,40	646	1,88	0,91
	60	2,52	631	7,55	3,62
	420	2,40	556	7,25	3,50
1011	0	3,17	662	12,14	6,58
	30	3,25	631	3,34	1,61
	60	3,29	591	9,02	4,35
	420	3,23	538	8,32	4,02
1012	0	4,24	597	12,14	6,58
	30	4,16	599	3,50	1,69
	60	4,26	549	9,02	4,35
	420	4,60	501	7,00	3,38
1013	0	4,41	597	12,14	6,58
	30	4,54	589	3,34	1,61
	60	6,70	517	8,75	4,22
	420	5,15	498	8,70	4,20
1014	0	5,50	556	12,14	6,58
	30	6,10	499	3,21	1,55
	60	6,42	417	8,75	4,22
	420	6,60	440	7,00	3,38
1015	0	6,72	496	12,14	6,58
	30	7,28	438	3,21	1,55
	60	7,40	402	8,75	4,24
	420	7,40	400	7,00	3,38
1016	0	7,78	429	12,14	6,58
	30	7,60	431	3,34	1,61
	60	7,52	402	10,30	4,83
	420	7,50	400	7,00	3,38
1017	0	8,28	417	12,14	6,58
	30	7,60	431	2,92	1,41
	60	7,63	393	10,62	8,16
	420	7,58	400	6,15	2,97

лочной среде через 510 суток выдержки опытов. Исследования под микроскопом и рентгеновский анализ осадков показали, что минеральная фракция в осадках всех опытов отсутствует. Количество осадка очень велико в опытах 1042—1044 и постепенно убывает в опытах 1048—1049. Отсутствие минерального осадка в опытах свидетельствует о высокой прочности комплексов свинца с гуминовыми кислотами.

В отличие от комплексов свинца с гуминовыми кислотами устойчивость растворимых комплексов свинца с фульвокислотами, мало зависит от исходных значений pH растворов, как видно из представленных данных (табл. 12, см. рис. 6). Изменения исходных pH в данной серии опытов аналогичны опытам с гуминовыми кислотами. Окислительно-восстановительный потенциал системы в первые 30 суток выдержки опытов мало изменяется, в последующие 400 суток отмечается большое понижение Eh. Остаточные концентрации свинца в растворах примерно одинаковы в диапазоне значений pH 2—10 и составляют 50—70% от исходного содержания свинца в растворе (6,0—9,0 мг/л). Исследование под микроскопом и рентгеновский анализ показали отсутствие минеральной фракции. Осадки представлены труднорастворимыми фульватами свинца.

Система $\text{PbSO}_4 - \text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4) - \text{морская вода}$

Опыты на фоне морской воды нормальной солености. В опыте 502 первоначально кислая среда (pH 4,20) становится через 320 суток почти нейтральной. В опытах с исходными величинами pH, близкими к pH морской воды (7,70), наблюдались небольшие изменения в сторону приближения к pH несколько большему, чем в морской воде (8,0—8,24). Увеличение концентрации сульфат-иона в кислой среде не приводило к выпадению сульфата свинца, т. е. область кристаллизации англезита полностью отсутствовала. Начальная концентрация сульфат-ионов в каждом опыте оставалась неизменной в течение 320 суток. Причиной этого следует считать закомплексованность свинца в среде морской воды. Ряд исследователей (Gucker, Garrels, 1949; Краускопф, 1963) считают, что свинец в морской воде присутствует главным образом в виде комплекса PbCl^+ с константой диссоциации $3,0 \cdot 10^{-2}$.

Роль основных комплексных соединений свинца, возможных для морской воды, можно приблизительно оценить, зная концентрации аддендов и константы нестойкости комплексов. Проведенные расчеты показывают, что наибольшее значение в морской воде имеют хлоридные и гидрокомплексы свинца (роль последних с возрастанием pH увеличивается). Свободных ионов свинца в морской воде меньше, чем комплексных в $10^{1,3}$ раза.

Начиная с опыта 503 (табл. 13) отмечается убыль концентрации свинца в растворе и образование в осадке его карбонат-

Результаты анализа жидких фаз опытов 503—508
(Система $\text{PbSO}_4 - \text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ — морская вода нормальной солености)

№ опыта	Время выдержки, сутки	pH	Еh, мВ	Pb^{2+}	
				мг/л	моль/л
503	0	5,25	530	27,5	$1,33 \cdot 10^{-4}$
	30	6,85	465	6,9	$3,33 \cdot 10^{-5}$
	140	6,90	465	6,18	$2,98 \cdot 10^{-5}$
	200	6,98	460	6,18	$2,98 \cdot 10^{-5}$
	320	7,26	448	5,55	$2,7 \cdot 10^{-5}$
503 ^a	0	6,95	510	27,5	$1,33 \cdot 10^{-4}$
	30	7,30	505	1,6	$7,73 \cdot 10^{-6}$
	140	7,35	445	1,35	$6,52 \cdot 10^{-6}$
	200	7,68	430	1,30	$6,28 \cdot 10^{-6}$
	320	7,74	422	1,25	$6,04 \cdot 10^{-6}$
503 ^b	0	6,10	508	27,5	$1,33 \cdot 10^{-4}$
	30	7,40	435	1,20	$5,8 \cdot 10^{-6}$
	140	7,52	430	1,14	$5,5 \cdot 10^{-6}$
	200	7,83	424	1,03	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	320	7,83	424	0,96	$4,63 \cdot 10^{-6}$
504	0	6,30	500	27,5	$1,33 \cdot 10^{-4}$
	30	7,78	422	0,45	$2,17 \cdot 10^{-6}$
	140	7,85	420	0,43	$2,08 \cdot 10^{-6}$
	200	8,00	401	0,41	$1,98 \cdot 10^{-6}$
	320	7,98	402	0,35	$1,69 \cdot 10^{-6}$
504 ^a	0	6,35	490	27,5	$1,33 \cdot 10^{-4}$
	30	7,65	425	0,50	$2,41 \cdot 10^{-6}$
	140	7,85	420	0,47	$2,27 \cdot 10^{-6}$
	200	8,04	415	0,44	$2,10 \cdot 10^{-6}$
	320	8,02	415	0,33	$1,60 \cdot 10^{-6}$
505	0	7,20	450	27,5	$1,33 \cdot 10^{-4}$
	30	8,05	410	0,37	$1,79 \cdot 10^{-6}$
	140	7,98	410	0,32	$1,54 \cdot 10^{-6}$
	200	8,10	410	0,31	$1,50 \cdot 10^{-6}$
	320	8,13	407	0,26	$1,26 \cdot 10^{-6}$
505 ^b	0	7,85	425	27,5	$1,33 \cdot 10^{-4}$
	30	8,00	400	0,25	$1,21 \cdot 10^{-6}$
	140	8,00	402	0,22	$1,06 \cdot 10^{-6}$
	200	8,22	403	0,22	$1,06 \cdot 10^{-6}$
	320	8,24	403	0,22	$1,06 \cdot 10^{-6}$
506	0	8,30	400	27,5	$1,33 \cdot 10^{-4}$
	30	8,15	405	0,37	$1,79 \cdot 10^{-6}$
	140	8,03	410	0,36	$1,94 \cdot 10^{-6}$
	200	8,22	398	0,36	$1,74 \cdot 10^{-6}$
	320	8,23	399	0,23	$1,11 \cdot 10^{-6}$

№ опыта	Время выдержки, сутки	рН	Ен, мВ	Pb ²⁺	
				мг/л	моль/л
507	0	9,20	355	27,5	$1,33 \cdot 10^{-4}$
	30	8,25	406	0,43	$2,08 \cdot 10^{-6}$
	140	8,28	400	0,33	$1,60 \cdot 10^{-6}$
	200	8,80	398	0,32	$1,54 \cdot 10^{-6}$
	320	8,28	400	0,23	$1,11 \cdot 10^{-6}$
508	0	10,0	320	27,5	$1,33 \cdot 10^{-4}$
	30	8,30	390	0,31	$1,50 \cdot 10^{-6}$
	140	8,13	401	0,25	$1,21 \cdot 10^{-6}$
	200	8,22	399	0,23	$1,11 \cdot 10^{-6}$
	320	8,21	399	0,21	$1,01 \cdot 10^{-6}$

ных соединений. Наибольшая скорость осаждения отмечена в течение первых 30 суток, в последующий период она значительно снижается.

Осадки из опытов 503 и 503^a представлены гидроцерусситом.

Из данных табл. 13 видим, что при высоких исходных рН остаточные концентрации свинца в морской воде не падают так низко, как в дистиллированной и остаются на уровне 0,22—0,21 мг/л, что является результатом увеличения ионной силы раствора и комплексообразования. Эффект совместного действия этих двух факторов можно приблизительно оценить, сравнив остаточные концентрации свинца в морской и дистиллированной воде не при исходных, а при равновесных значениях рН (через 320—330 суток, рис. 7). При рН 7 соотношение концентраций свинца равно $\frac{10^{-4,35}}{10^{-6,62}} = 10^{2,27}$, т. е. остаточная концентрация металла увеличивается в морской воде более чем в 100 раз. Изменяется также произведение растворимости гидроцеруссита. По данным опыта 503^a, для равновесного состояния через 320 суток оно составляет $[Pb^{2+}]^3[OH^-]^2[CO_3^{2-}]^2 = [10^{-5,22}]^3 \times [10^{-6,26}]^2 [10^{-5,27}]^2 = 10^{-38,72}$. Для опыта 503 такой же расчет дает величина $10^{-38,86}$. Таким образом, увеличение растворимости этого соединения в морской воде весьма значительно.

Экспериментальные данные, полученные К. Б. Краускопфом (1963), носящие, как он указывает, полуколичественный характер, дали величину остаточной концентрации Pb²⁺ в морской воде в равновесии с осадком его карбоната при рН 8, равную 0,3—0,7 мг/л. Наименьшая величина близка к полученным нами результатам (0,23 мг/л при рН 8,3 и $CO_3^{2-} = 10^{-4,81}$).

В опыте 503^b с исходным значением рН 6,10 в осадке имеется и гидроцеруссит и церуссит. Наиболее характерным для морской воды соединением свинца является церуссит, образующий-

ся в опытах 503^б—506 при более вероятных для морских вод исходных значениях рН. Произведение растворимости церуссита, вычисленное из данных равновесного состояния через 320 суток в опыте 504, составляет $[Pb^{2+}][CO_3^{2-}] = [10^{-5,77}][10^{-5,01}] = 10^{-10,78}$; в опыте 504^а — $10^{-10,80}$; в опыте 505 — $10^{-10,81}$; в опыте 505^б — $10^{-10,82}$. Данные из этих опытов очень хорошо сходятся между собой; средняя величина составляет $10^{-10,8}$.

По Латимеру (1954) произведение растворимости церуссита $Pb_3(PO_4)_2$ равно $10^{-12,82}$. Следовательно, в морской воде оно увеличивается в 100 раз ($\frac{10^{-10,8}}{10^{-12,82}} = 10^{2,02}$).

В опыте 508, поставленном при рН 10,00, кроме осаждения свинца наблюдалось также выпадение из раствора кальция. Оптическое исследование осадка из этого опыта, приводимое ниже, показывает, что только незначительная часть осевшего свинца образует самостоятельный минерал — церуссит, основное же его количество входит в состав свинецсодержащего арагонита. Арагонит представлен мелкими рисовидными зернышками, одинаковыми по форме и размерам. В длину они не превышают 0,01—0,02 мм. На фоне церуссита они резко выделяются по значительно более низкому двупреломлению и показателям

преломления. Замерами в иммерсионных жидкостях были определены $n_p \sim 1,543—1,546$; $n_m \sim 1,694$; $n_g \sim 1,702—1,706$. Полученные величины не соответствуют приводимым в справочниках для чистого арагонита. Изменения показателей преломления связаны с присутствием в арагоните Рb. У А. Н. Винчелл и Г. Винчелл (1953) приводятся оптические данные для арагонита, содержащего 3,12 и 4,53% Рb. У последнего показатели преломления совпадают с полученными цифрами. Е. Ларсен и Г. Берман (1965) тоже указывают на Рb-содержащий арагонит, имеющий самостоятельное название тарновитцит. Рентгеновский анализ осадка из опыта 508 фиксирует линии двух минералов: арагонита и церуссита, причем линии церуссита очень слабые, а линии арагонита четкие и частично перекрывающие линии церуссита. Все линии арагонита отлично совпадают с эталонными, т. е. наличие Рb никак не изменило решетку минерала. В противоречии с таким выводом может находиться факт увеличения показателей преломления данного арагонита.

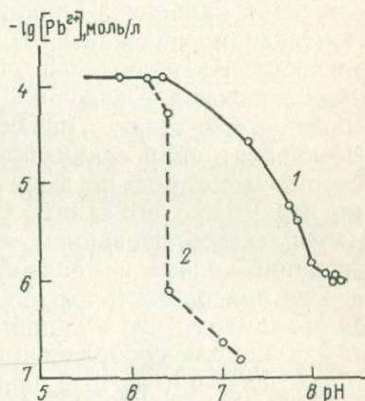


Рис. 7. Зависимость концентрации свинца от равновесных значений рН растворов.

1 — в морской воде; 2 — в дистиллированной воде

Термограмма осадка из опыта 508 также фиксирует присутствие в нем церуссита и арагонита (в более значительном количестве). Максимум эндотермического эффекта арагонита при t 895° С немного смещен по сравнению с чистым арагонитом в более низкотемпературную область. Причина смещения не совсем ясна. Церуссит дает на термограмме два слабых эндотермических эффекта с максимумом при t 382 и 425°.

Образование в других осадках данной серии опытов гидроцеруссита и церуссита подтверждается данными исследований под микроскопом, рентгеновского и химического анализов.

Опыты на фоне морской воды удвоенной солености. Начало осаждения карбоната свинца относится приблизительно к тому же исходному значению рН, как и в морской воде нормальной солености. Из данных рис. 5 можно видеть, что кривые осаждения в интервале исходных величин рН от 5,0 до 6,0 почти совершенно совпадают. При более высоких исходных рН остаточные концентрации свинца на фоне морской воды удвоенной солености выше, чем на фоне морской воды нормальной солености, что можно объяснить увеличением ионной силы раствора и комплексообразованием. Однако сравнение остаточных концентраций свинца в морской воде нормальной и удвоенной солености при одних и тех же равновесных значениях рН растворов показывает, что в данном случае эффект увеличения ионной силы и комплексообразования не особенно значителен. Он несколько снижается из-за повышения карбонатности раствора и процесса соосаждения свинца с арагонитом, особенно в самой щелочной среде, где осаждается больше CaCO_3 .

Скорость осаждения свинца наибольшая в течение первых 30 суток выдержки опытов, в последующий период она значительно снижается. При осаждении свинца в опыте 511 с исходным значением рН 5,40 образуется гидроцеруссит, что подтверждается данными исследований под микроскопом и рентгеновского анализа осадка. Как и в предыдущей серии опытов, этот осадок образуется при недостатке CO_3^{2-} . С повышением исходных величин рН в опытах 512—514 и увеличением активности CO_3^{2-} в осадках образуется хорошо выраженный церуссит. В опыте 515 при исходном значении рН 7,20 и в последующих опытах с более высокими исходными значениями рН отмечалось осаждение не только свинца, но и кальция. С удалением карбоната кальция из морской воды в данной серии опытов связано то, что равновесные величины рН в опытах несколько меньше (8,0—8,08), чем в опытах на фоне морской воды нормальной солености, поставленных при таких же исходных значениях рН (опыты 505—507, равновесные рН 8,13—8,28), в которых осаждения Са не происходило.

При значениях рН, обычных для природных морских вод, свинец в основном осаждается не в форме самостоятельного минерала — церуссита, а в виде свинецсодержащего арагонита.

Образование последнего соединения, наряду с обычным церусситом, прослеживается в опытах, поставленных в интервале исходных значений pH от 7,20 до 10,0. Осаждение кальция увеличивается в этих опытах по мере роста величин pH вместе с возрастанием активности карбонатного иона. Если в опыте 515 при исходном значении pH 7,20 расчетную концентрацию карбонатного иона принять равной $10^{-5,6}$, то ионное произведение $\text{CaCO}_3 = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = [10^{-2,04}] \cdot [10^{-5,6}] = 10^{-7,64}$, т. е. составляет величину, несколько превышающую произведение растворимости CaCO_3 ($\text{Pr}_{\text{CaCO}_3} = 10^{-8,32}$), а с поправкой на ионную силу раствора, которая может быть оценена как коэффициент, равный 70, пересыщения раствора по CaCO_3 при исходных условиях постановки опыта не имелось. В этом случае происходит осаждение свинецсодержащего арагонита, причем первично образовавшиеся кристаллики церуссита служили центрами его кристаллизации. При исследовании осадка отмечаются включения церуссита в кристалликах свинецсодержащего арагонита.

В опытах с более высокими значениями pH такие включения церуссита также отмечаются и они подобным же образом могут быть объяснены тем, что при наблюдавшихся значениях pH пересыщение растворов по PbCO_3 было больше, чем по CaCO_3 или $(\text{Pb}, \text{Ca})\text{CO}_3$, и частицы первого соединения служили центрами кристаллизации арагонита или свинецсодержащего арагонита.

Многофазность некоторых осадков связана, по-видимому, с изменяющимися с течением времени величинами pH экспериментальных растворов; вследствие этого в различные периоды времени создавались наиболее благоприятные условия для кристаллизации того или иного карбоната (PbCO_3 , $(\text{Ca}, \text{Pb})\text{CO}_3$ и CaCO_3).

Для природных растворов процесс соосаждения свинца с карбонатами кальция, носящий изоморфный характер, по-видимому, играет большую роль. Этот процесс может происходить при обычных значениях pH морской воды не только в случае ее удвоенной солёности, как это наблюдалось в описываемой серии опытов, но и в случае пересыщения обычной морской воды по CaCO_3 .

В опытах на фоне морской воды нормальной и удвоенной солёности соосаждение свинца с арагонитом носит, по-видимому, в основном изоморфный характер. Определенный интерес в этом отношении может представлять следующий опыт. Свинецсодержащий арагонит (тарновицит) в виде расщепленных сферолитов, полученный в опыте, помещался в колбу с дистиллированной водой, и через раствор пропусклся сероводород в течение нескольких минут. Величина pH раствора после этого была равна 6,60. Осадок сейчас же просматривался под микроскопом, причем обнаружилось следующее. Арагонит частично растворился, при этом образовались небольшие скопления га-

ленита и кристаллики гидроцеруссита в виде хороших гексагональных пластинок размером до 0,05 мм, побуревших. Основная часть арагонита, сохранив еще форму сферолитов и снопи-ков, приобрела бурю окраску. Побурение часто зональное, чередующееся со светлыми зонами. Иногда периферические зоны окрашены темнее. Много сферолитов, окрашенных равномерно в бурый цвет. Окрашивание арагонита говорит о том, что в нем содержится свинец и распределен он равномерно внутри сферолитов. Такое распределение может указывать на изоморфное вхождение Pb в арагонит. К тому же выводу приходит Г. Даниэль (O'Daniel, 1930), проделавший подобный эксперимент с природным тарновитцитом. В наших опытах изоморфное вхождение свинца в решетку арагонита подтверждается также и оптическими константами, характерными для тарновитцита.

Через две недели в сероводородной среде свинецсодержащий арагонит полностью разлагается; в осадке образуются галенит и гидроцеруссит. Образование последнего объясняется, по-видимому, недостатком ионов S^{2-} в растворе при небольшом количестве сероводорода; вместе с тем при растворении арагонита освобождаются ионы CO_3^{2-} , связывающиеся со свинцом. Однако наблюдавшееся побурение гидроцеруссита говорит о его постепенном переходе в галенит как наименее растворимое соединение. Сферолиты арагонита, не содержащего свинец, обработанные сероводородом, имеют совершенно другой вид. Они растворяются, постепенно теряя внутреннее радиально-лучистое строение, но остаются при этом светлыми, прозрачными.

Система Pb — гумусовые кислоты — морская вода

Как и в опытах с медью, в присутствии солей морской воды растворимость свинецгуминовых комплексов в зависимости от исходных pH раствора меняется по сравнению с растворимостью их в дистиллированной воде; меняется и характер осадков. Серия из семи опытов была поставлена в интервалах исходных pH от 3,20 до 9,20 и Eh от 470 до 310 мВ. Сразу после добавления солей морской воды началась коагуляция гуминовых кислот во всех опытах, однако полная коагуляция наблюдалась только в опытах, поставленных в сильнощелочной среде (опыты 1047^a—1048^a).

Результаты анализа жидких фаз представлены в табл. 14. Исходные величины pH слабокислых и щелочных растворов с течением времени устанавливаются в пределах pH 7,70—8,40 вследствие наличия в растворах карбонатно-бикарбонатной буферной системы. Первоначальные значения Eh в опытах возрастают. Как и в предыдущей серии опытов начало осаждения свинца относится к кислой среде (опыт 1042^a, pH 3,20), но наибольшее разрушение комплексов происходит при pH 8,50, тогда как в дистиллированной воде — при pH 4,0.

Результаты анализа жидких фаз опытов 1042^a — 1048^a
 (Система: свинецгуминовые комплексы — NaOH(H₂SO₄) —
 — морская вода нормальной солености)

№ опыта	Выдержка, сутки	рН	Еh, мВ	Pb	
				мг/л	10 ⁻⁵ моль/л
1042 ^a	0	3,20	470	26,80	12,93
	30	3,22	492	18,75	9,05
	120	3,48	543	14,28	6,89
	510	3,55	483	17,00	8,20
1043 ^a	0	4,05	450	26,80	12,93
	30	4,12	490	18,33	8,85
	120	4,50	501	12,50	7,04
	510	5,10	477	16,30	7,87
1044 ^a	0	5,35	448	26,80	12,93
	30	6,48	455	13,84	6,68
	120	6,68	471	7,69	3,71
	510	6,62	472	8,40	4,06
1045 ^a	0	6,35	430	26,80	12,93
	30	7,72	452	10,00	4,83
	120	7,77	414	5,28	2,55
	510	7,70	461	5,90	2,85
1046 ^a	0	7,08	430	26,80	12,93
	30	8,05	372	7,61	3,67
	120	8,14	408	3,00	1,45
	510	8,00	454	5,90	2,85
1047 ^a	0	8,50	355	26,80	12,93
	30	8,18	372	5,55	2,68
	120	8,30	408	2,19	1,06
	510	8,00	421	2,50	1,21
1048 ^a	0	9,20	310	26,80	12,93
	30	8,32	370	3,70	1,79
	120	8,44	404	1,80	0,89
	510	8,07	437	2,50	1,21

На рис. 8 представлены кривые изменения содержания свинца в растворах в зависимости от исходных значений рН.

В кислой области рН высокое содержание свинца в растворах (8,16—18,7 мг/л) связано с наличием растворимых свинец-гуминовых и хлоридных комплексов. При повышенном содержании Cl^- -ионов в растворе (как это имеет место в морской воде нормальной солености) хлоридные комплексы свинца (PbCl_2^-) достаточно устойчивы и могут существовать вместе со свинец-

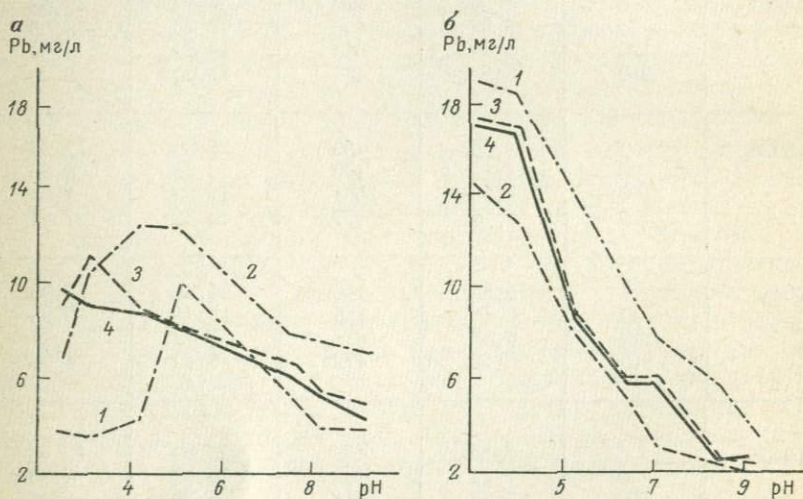


Рис. 8. Зависимость концентрации свинца от исходных величин рН растворов в присутствии гумусовых кислот в опытах на фоне морской воды.

а — комплексы свинца с гуминовыми кислотами: 1 — 30 суток, 2 — 60 суток, 3 — 340 суток, 4 — 420 суток; б — комплексы свинца с фульвокислотами: 1 — 30 суток, 2 — 120 суток, 3 — 450 суток, 4 — 510 суток

гуминовыми комплексами. Наличием тех и других комплексных соединений следует объяснить отсутствие в осадке англезита, несмотря на повышенную концентрацию сульфат-ионов в растворе. При исходных $\text{pH} > 5,35$ (опыты 1046^а—1048^а) остаточные концентрации свинца в растворах уменьшаются. При этих значениях рН ускоряется процесс обмена водорода функциональных групп комплексов на двухвалентные катионы морских солей, что приводит к образованию нерастворимых свинецгуминовых комплексов. С повышением рН растворов имеет место также гидролитическое расщепление свинецгуминовых комплексов с образованием в осадке гидроцеруссита.

Наибольшая скорость осаждения свинца во всех опытах отмечена в первые 120 суток, в последующий период она значительно снижается. Через 510 суток в жидкой фазе опытов, поставленных в нейтральной и щелочной средах, остается 5,9—2,5 мг/л Pb, что в 10 раз меньше остаточной концентрации свин-

ца в дистиллированной воде при тех же исходных значениях рН растворов.

По данным К. Б. Краускопфа (1963), остаточная концентрация Pb^{2+} в морской воде в равновесии с осадком карбоната свинца (рН 8,0) равна 0,3—0,7 мг/л, что в несколько раз меньше, чем в наших опытах, т. е. наличие растворимых органических кислот намного повышает устойчивость свинца в растворе.

К аналогичному выводу можно прийти, если сопоставить данные табл. 14 с данными по осаждению свинца из морской воды нормальной солености в отсутствии гуминовых кислот (см. табл. 13). При исследовании осадков было установлено, что в наиболее широкой области значений рН (3,20—9,20) выпадают гуминовые кислоты и гуматы свинца. В осадках опытов, поставленных в кислой среде (опыты 1042^a—1043^a), обнаружена только органическая фракция. В опытах, поставленных в слабокислой, нейтральной и щелочной средах (опыты 1044^a—1043^a), наряду с гуматами свинца в осадках присутствует гидроцеруссит. В нейтральной и щелочной средах преобладающим минералом в осадке является арагонит. Резкое изменение концентрации свинца в опытах, поставленных в щелочной среде, вызвано, вероятно, соосаждением свинца с арагонитом.

В аналогичных опытах на фоне морской воды, но с исходными растворами, содержащими комплексы свинца с фульвокислотами, наблюдалась частичная коагуляция фульвокислот сразу после постановки опытов, особенно интенсивно протекал этот процесс в опытах с исходными щелочными значениями рН. Осаждение свинца начинается в кислой среде, а оптимальная зона рН разрушения свинецфульватных комплексов лежит около 8,2, т. е. примерно в тех же условиях, как и в предыдущей серии опытов (см. рис. 6, табл. 15). Однако в данной системе в щелочном интервале рН остаточные концентрации свинца несколько выше, чем в опытах с гуминовыми кислотами.

Скорость осаждения свинца наибольшая в течение первых тридцати суток, в дальнейшем идет растворение перешедших в осадок соединений свинца (см. рис. 8). Объяснение этому явлению дано выше.

В опытах, поставленных в кислой среде (рН 2,47—5,13), остаточная концентрация свинца в растворе составляет 10,2—8,6 мг/л. В более щелочной среде (рН > 7,0) длительное время сохраняется в растворе концентрация порядка 6,60—4,28 мг/л свинца, что в 12—10 раз превышает остаточную концентрацию свинца в морской воде в равновесии с осадком карбоната свинца. Это говорит о том, что свинец в форме органических комплексных анионов более устойчив в растворе, менее подвержен гидролизу и тем самым миграционная способность его резко повышается.

Осадки из этих опытов представлены в кислой среде — труднорастворимыми фульватами свинца. В осадках, выпавших при

Результаты анализа жидких фаз опытов 1010^а — 1016^а
 (Система: свинецфульватные комплексы — NaOH(H₂SO₄) —
 — морская вода нормальной солености)

№ опыта	Выдержка, сутки	pH	Eh, мВ	Pb	
				мг/л	10 ⁻⁵ моль/л
1010 ^а	0	2,47	593	12,14	6,58
	30	2,65	593	3,75	1,81
	60	2,52	541	6,80	3,28
	420	2,30	528	9,70	4,64
1011 ^а	0	3,22	585	12,14	6,58
	30	3,38	575	3,66	1,77
	60	3,26	539	10,29	4,97
	420	3,15	519	8,82	4,26
1012 ^а	0	4,18	559	12,14	6,58
	30	4,53	534	4,25	2,05
	60	4,55	501	12,14	5,86
	420	5,44	500	8,66	4,18
1013 ^а	0	5,13	515	12,14	6,58
	30	6,50	487	10,00	4,83
	60	6,54	473	12,10	5,84
	420	6,73	480	8,00	3,86
1014 ^а	0	7,64	435	12,14	6,58
	30	8,22	423	5,25	2,58
	60	8,23	421	7,89	2,58
	420	8,12	450	6,60	3,19
1015 ^а	0	8,24	413	12,14	6,58
	30	8,32	413	4,00	1,93
	60	8,27	416	7,62	3,68
	420	8,12	440	5,16	2,49
1016 ^а	0	9,20	373	12,14	6,58
	30	8,57	414	4,00	1,93
	60	8,48	416	7,00	3,38
	420	8,30	430	4,28	2,07

исходных рН 7,64—9,20, кроме фульватов свинца, обнаружен арагонит. Осаждение свинца в виде минералов не наблюдалось, в отличие от подобной серии опытов с гуминовыми кислотами, где образуется гидроцеруссит. Причина этого — большая устойчивость комплексов свинца с фульвокислотами в среде морской воды, чем с гуминовыми кислотами. Осаждение арагонита увеличивается по мере роста исходных величин рН.

Сопоставляя устойчивость данных комплексов в дистиллированной воде и в морской воде нормальной солености, можно сделать вывод, что в природе растворимость металлгумусовых комплексов (в том числе и свинцовых), их способность к миграции или аккумуляции в осадочных породах будет зависеть не только от реакции среды, но и от природы катиона, замещающего водород свободных функциональных групп. Замещение этих групп на Na и K определяет растворимость комплекса, замещение на двухвалентные катионы приводит к осаждению этих соединений.

Система $PbSO_4$ — морская вода — H_2S

Приготавливалась серия растворов $PbSO_4$, содержавших 27,5 мг/л Pb и соли нормальной морской воды, величины рН которых изменялись от 1,15 до 10,12. После насыщения сероводородом растворы были мутными; в кислой среде цвет растворов темно-серый или стальной, довольно быстро здесь начинается коагуляция осадка и раствор светлеет. В растворах, имевших первоначально близейтральную или щелочную среду, наблюдалась темно-коричневая окраска; осаждение проходило значительно медленнее. Однако через 24 ч после пропускания H_2S все растворы становятся прозрачными, осадки полностью коагулируют. Остаточные концентрации свинца в растворах, равновесных с осадком PbS , лежали в пределах от 0,7 до 0,026 мг/л (табл. 16). Они значительно выше, чем рассчитанные из произведения растворимости PbS в дистиллированной воде.

В работе Р. П. Рафальского (1966) приводятся новые расчетные величины растворимостей сульфидов в дистиллированной воде, основанные на полученных за последнее время термодинамических данных; расчеты сделаны с учетом возможности образования металлами гидросульфидных комплексов. Для PbS в этой работе приводится величина ПР, равная $6,7 \cdot 10^{-29}$. Равновесная концентрация свинца ($25^\circ C$) при рН 3 найдена равной $7 \cdot 10^{-8}$ моль/л, а при рН 7— $1 \cdot 10^{-11}$ моль/л. Остаточные концентрации свинца в описываемых экспериментах значительно выше. Особенно велико расхождение с расчетными данными в опытах с исходными значениями рН, близкими к 7. Если в кислой среде расхождение составляет приблизительно один порядок величин, то в близейтральной — 4 порядка. Очевидно, увеличение растворимости Pb (так же, как это отмечалось и для

Результаты анализа жидких фаз опытов по осаждению сульфида свинца
(Исходная концентрация Pb^{2+} 27,5 мг/л)

№ опыта	Исходная величина рН	Равновесные величины		H_2S		Pb^{2+}		
		рН	Eh, мВ	мг/л	10^{-2} моль/л	мг/л	10^{-7} моль/л	$-\lg [Pb^{2+}]$
700	1,15	0,85	+130	1700	5,0	0,70	33,8	5,47
701	2,34	2,32	+41	1955	5,75	0,30	14,5	5,84
702	2,80	2,55	+25	1629	4,79	0,055	2,6	6,58
703	3,68	3,30	+2	1886	5,58	0,055	2,6	6,58
704	4,12	3,54	-3	1690	4,97	0,050	2,4	6,62
705	5,10	3,82	-37	1777	5,21	0,070	3,4	6,47
706	6,04	4,10	-44	1850	5,44	0,080	3,9	6,41
707	6,76	5,42	-123	1920	5,64	0,113	5,5	6,26
708	7,05	5,32	-125	1760	5,17	0,122	5,9	6,23
709	7,32	5,36	-130	1990	5,85	0,070	3,4	6,47
710	8,10	5,36	-132	1683	4,95	0,050	2,4	6,62
711	8,22	5,49	-140	1830	5,38	0,042	2,0	6,70
712	9,32	6,20	-165	1860	5,47	0,032	1,5	6,82
713	10,12	6,24	-168	1632	4,80	0,026	1,2	6,92

CuS) связано с образованием комплексных соединений свинца не только с ионами (HS^-), но и другими анионами, входящими в состав солей морской воды.

Зависимость концентрации свинца в растворах от начальных величин рН почти аналогична таковой для меди. Отличием является более высокая концентрация свинца в сильноокислой среде. Характер изменения равновесных концентраций свинца в растворах, в зависимости от рН, находит объяснение с точки зрения принятых в настоящее время представлений о равновесии ионов металлов с осадками его сульфида в растворах, насыщенных сероводородом. Несмотря на то, что в наших опытах исходные величины рН изменялись после пропускания сероводорода, влияние их на остаточные концентрации свинца проявлялось отчетливо.

Вместе с тем экспериментальные остаточные концентрации свинца в опытах не отражают, очевидно, термодинамическую растворимость сульфидов в системах, потенциал которых определяется равновесием $S^{2-} \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 8e^-$.

Все осадки данной серии опытов имеют один и тот же вещественный состав. Они сложены галенитом с незначительной примесью элементарной серы. Различия наблюдаются в облике галенита. По мере возрастания исходных значений рН растворов черный цвет осадков изменяется на бурый. Это связано с изменением цвета самого галенита. В осадках опытов 700—701 галенит черного цвета, мелкозернистый и, помимо скоплений,

наблюдается в виде отдельных мелких зерен размером 0,01 мм и меньше. При очень больших увеличениях под микроскопом хорошо видна изометричная, похожая на кубическую, форма. В этих осадках галенит кристаллический и образует мелкие ограненные кристаллы.

В опытах 702—705 осадки окрашены в темно-бурые цвета, а сам галенит образует плотные агрегаты, просвечивающие коричневым. Отдельных зерен уже не видно. Судя по всему, эти осадки хуже раскристаллизованы. Галенит из опытов 707—713 приобретает своеобразный вид. Он также коричневый, но более светлый и просвечивающий по краям. Отдельные индивиды размером до 0,03 мм имеют вид плоских круглых листов. В опыте 712 форма более неправильная, приближающаяся к четырехугольной и шестиугольной. Такие образования похожи на коллоидные стяжения. Возможно, что галенит здесь аморфный.

Таким образом, с повышением щелочности исходного раствора из него выпадают менее раскристаллизованные, а возможно, и коллоидные образования галенита.

Система Pb — гумусовые кислоты — H_2S — морская вода

Осаждение сульфида свинца несколько замедляется при наличии в исходных растворах комплексных соединений этого металла с гуминовыми кислотами. Серия из семи опытов была поставлена на фоне морской воды нормальной солености в интервалах исходных pH от 3,45 до 9,98 и Eh от 470 до 345 мВ.

Исходная концентрация свинца в растворе равнялась 26,80 мг/л, концентрация H_2S — 0,04—0,06 моль/л. При пропускании сероводорода происходила частичная коагуляция гуминовых кислот. В присутствии H_2S среда сильно подкисляется, особенно в опытах, имевших первоначально щелочные значения pH (табл. 17). Окислительно-восстановительный потенциал также изменяется, в системе преобладает сильновосстановительная среда. Часть сероводорода окислялась с выделением элементарной серы, так как морская вода не подвергалась предварительной дегазации и содержала кислород воздуха. Других продуктов окисления сероводорода не обнаружено.

В табл. 18 приводятся данные анализа жидкой фазы опытов. Равновесные остаточные концентрации свинца в растворах лежат в пределах от 0,06 до 1,32 мг/л ($2,80 \cdot 10^{-7}$ — $6,38 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Наиболее высокая остаточная концентрация свинца (1,32 мг/л Pb) наблюдалась в кислой среде (исходный pH 3,45). С повышением исходных pH до 5,10 происходит резкое снижение содержания свинца до 0,18 мг/л, при изменении исходных pH от 5,10 до 9,90 концентрация свинца в растворе остается почти постоянной и составляет 0,11 мг/л—0,06 мг/л. Кривая зависимости остаточных концентраций свинца от pH раствора говорит о том, что имеются различия в осаждении

Результаты анализа жидких фаз опытов 1042^б — 1048^б
 (Система: свинецгуминовые комплексы — NaOH(H₂SO₄) —
 — морская вода нормальной солености — H₂S)

№ опыта	Выдержка, сутки	pH	Eh, мВ	Pb		H ₂ S	
				мг/л	моль/л	г/л	10 ⁻² моль/л
1042 ^б	0	3,45	470	26,80	1,29·10 ⁻⁴	1,60	4,70
	1	3,22	—11	1,32	6,38·10 ⁻⁶		
1043 ^б	0	4,00	469	26,80	1,29·10 ⁻⁴	1,84	5,40
	1	3,42	—20	0,55	2,6·10 ⁻⁶		
1044 ^б	0	5,10	450	26,80	1,29·10 ⁻⁴	2,17	6,37
	1	4,08	—57	0,18	8,7·10 ⁻⁷		
1045 ^б	0	7,08	438	26,80	1,29·10 ⁻⁴	1,78	5,23
	1	5,25	—125	0,17	8,2·10 ⁻⁷		
1046 ^б	0	8,22	406	26,80	1,29·10 ⁻⁴	1,73	5,10
	1	5,37	—128	0,14	6,7·10 ⁻⁷		
1047 ^б	0	9,02	382	26,80	1,29·10 ⁻⁴	1,87	5,50
	1	5,50	—147	0,11	5,3·10 ⁻⁷		
1048 ^б	0	9,98	345	26,80	1,29·10 ⁻⁴	1,58	4,68
	1	5,77	—147	0,06	2,8·10 ⁻⁷		

сульфида свинца в кислой, нейтральной и щелочной средах. Но это различие выражено менее резко, чем в опытах, поставленных в отсутствии гуминовых кислот.

Причина этого — наличие в растворах, кроме гидросульфидных комплексов, комплексов свинца с гуминовыми кислотами, задерживающих осаждение сульфида свинца.

Таблица 18

Равновесные концентрации ионов свинца в растворе
 (моль/л) в присутствии осадков сульфидов

Опыты с гуминовыми кислотами		Опыты без гуминовых кислот	
Исходная величина pH	Pb	Исходная величина pH	Pb
3,45	6,38·10 ⁻⁶	3,68	2,6·10 ⁻⁷
4,00	2,60·10 ⁻⁶	4,12	2,4·10 ⁻⁷
5,10	8,70·10 ⁻⁷	5,10	3,4·10 ⁻⁷
7,08	8,20·10 ⁻⁷	7,05	5,9·10 ⁻⁷
8,22	6,70·10 ⁻⁷	8,22	—
9,02	5,30·10 ⁻⁷	9,30	1,5·10 ⁻⁷
9,98	2,80·10 ⁻⁷	10,12	1,2·10 ⁻⁷

Сопоставляя равновесные концентрации свинца в растворах наших опытов и опытов, поставленных в тех же условиях, но не содержащих гуминовых кислот, можно видеть, что абсолютные величины концентраций свинца в наших опытах выше (табл. 18). Осадки данных опытов представлены галенитом с примесью элементарной серы и хлопьями гуминовых кислот. Данные рентгеновского анализа подтверждают результаты оптических исследований.

ЦИНК

Система $\text{ZnSO}_4 - \text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4) - \text{дистиллированная вода}$

Результаты анализов жидких фаз опытов данной серии приводятся в табл. 19. Слабокислая среда характеризуется отсутствием каких-либо изменений в растворе, исключая небольшие

Таблица 19

Результаты анализа жидких фаз опытов 624—628
(Система: $\text{ZnSO}_4 - \text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4) - \text{H}_2\text{O}$)

№ опыта	Выдержка, сутки	pH	Eh, мВ	Zn^{2+}		Расчетная величина $[\text{CO}_3^{2-}]$, моль/л
				мг/л	моль/л	
624	0	7,70	420	50,0	$7,64 \cdot 10^{-4}$	$10^{-7,23}$
	30	6,85	448	46,25	$7,07 \cdot 10^{-4}$	—
	120	6,85	450	45,00	$6,90 \cdot 10^{-4}$	—
	240	6,75	455	44,00	$6,72 \cdot 10^{-4}$	—
	320	6,85	456	43,75	$6,69 \cdot 10^{-4}$	$10^{-9,09}$
625	0	7,95	408	50,0	$7,64 \cdot 10^{-4}$	$10^{-7,55}$
	30	6,81	432	26,8	$4,10 \cdot 10^{-4}$	—
	120	6,89	465	26,5	$4,06 \cdot 10^{-4}$	—
	240	6,88	465	26,1	$3,99 \cdot 10^{-4}$	—
	320	6,90	465	26,07	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$10^{-8,86}$
626	0	8,25	395	50,0	$7,64 \cdot 10^{-4}$	$10^{-7,25}$
	30	7,30	435	10,71	$1,64 \cdot 10^{-4}$	—
	120	7,30	441	10,37	$1,58 \cdot 10^{-4}$	—
	240	7,20	463	8,27	$1,26 \cdot 10^{-4}$	—
	320	7,20	463	8,23	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$10^{-8,4}$
627	0	9,15	370	50,0	$7,64 \cdot 10^{-4}$	$10^{-6,35}$
	30	7,58	440	2,93	$4,48 \cdot 10^{-5}$	—
	120	7,54	415	2,83	$4,33 \cdot 10^{-5}$	—
	240	7,52	420	1,30	$1,99 \cdot 10^{-5}$	—
	320	7,52	420	0,66	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$10^{-7,98}$
628	0	10,10	351	50,0	$7,64 \cdot 10^{-4}$	$10^{-5,5}$
	30	7,68	435	1,74	$2,66 \cdot 10^{-5}$	—
	120	7,68	435	1,40	$2,14 \cdot 10^{-5}$	—
	240	7,66	440	0,52	$7,95 \cdot 10^{-6}$	—
	320	7,60	439	0,30	$4,59 \cdot 10^{-6}$	$10^{-8,08}$

колебания рН, обусловленные допустимыми погрешностями изменений. Осаждение цинка отмечено в опыте 624 с исходным значением рН 7,70, причем осадок появляется только через три дня выдержки. Через 320 суток осаждается лишь 6,25 мг/л Zn; остаточная концентрация цинка остается высокой (рис. 9). Начало осаждения гидроокиси цинка из сантимолярного раствора относят к величине рН 6,8 (Шарло, 1965). В рассматриваемых растворах концентрация цинка значительно ниже (более чем в 10 раз) и осаждение начинается в более щелочной среде.

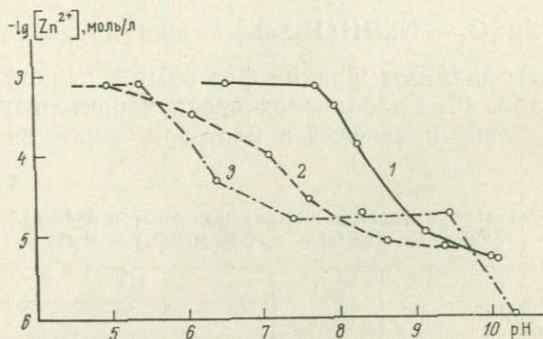


Рис. 9. Зависимость концентрации цинка от исходных величин рН растворов.

1 — в дистиллированной воде, 2 — в морской воде нормальной солености, 3 — в морской воде удвоенной солености

Процесс осаждения цинка во всех опытах сопровождается снижением первоначальных величин рН, что способствует сохранению в растворах существенных концентраций цинка в течение длительного времени. Исследование осадков показало, что цинк осаждается в виде гидроцинкита $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$.

Диссоциация гидроцинкита в растворе может быть выражена следующим уравнением: $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 = 5\text{Zn}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \cdot 6\text{OH}^-$. Константа диссоциации этой реакции равна

$$K = \frac{a^5_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a^2_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot a^6_{\text{OH}^-}}{a_{\text{гидроцинкита}}}$$
, где a — активности ионов. Предположив активность гидроцинкита (твердого вещества) равной единице, получим $K = a^5_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a^2_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot a^6_{\text{OH}^-}$. Из этого уравнения может быть вычислена константа равновесия диссоциации гидроцинкита. Для расчетов мы пользовались г-ионными концентрациями, а не активностями ионов, так как растворы сильно разбавлены и поправка на ионную силу мало отражается на результатах вычислений.

Вычисления на основании данных, полученных в опытах 624, 625 и 626, дали значения $\lg K$ —76,93; —76,97 и —77,10 соответственно. Таким образом, эти величины весьма близки между собой; средняя величина K равна $10^{-77,0}$. В работе Т. Та-

кахаси (Takahashi, 1960) приводится средняя экспериментальная величина K гидроцинкита, равная $10^{-75,8}$. Учитывая различные методик определения этой константы, совпадение данных весьма удовлетворительное. Образование в условиях экспериментов гидроцинкита, а не гидроокиси цинка или среднего карбоната — смитсонита, является закономерным (Takahashi, 1960).

С. И. Смирнов (1964), изучив насыщение гипергенных растворов относительно карбонатных соединений цинка, приходит к выводу о том, что природные растворы могут быть пересыщены и относительно гидроокиси или основной соли и относительно карбоната (в зависимости от условий). Однако для быстрого образования кристаллической карбонатной фазы требуется значительная степень пересыщения растворов, тогда как для образования основной соли степень пересыщения может быть значительно меньше. Поэтому осаждение цинка из гипергенных растворов вероятнее всего является гидролитическим, ведущим к быстрому осаждению тонкодисперсных осадков, имеющих состав основных солей. Смитсонит является, по-видимому, продуктом изменения гидроцинкита, когда он находится в контакте с раствором, обогащенным ионами HCO_3^- . Подтверждением этих положений является то, что среди современных карбонатных новообразований цинка преобладает гидроцинкит, среди более поздних образований — смитсонит.

Полученные экспериментальные данные, которые могут представлять интерес с точки зрения генетической минералогии, подтверждают первичное образование не смитсонита, а гидроцинкита в растворах при pH 7,7—10,0 и содержании карбонатов, обусловленном равновесием с CO_2 воздуха.

Гидроцинкит под микроскопом прозрачен, бесцветен, образует тонкие агрегаты, изотропные в скрещенных николях. Средний показатель преломления агрегата 1,654—1,656. Гидроцинкит, выпадающий в осадок из растворов с исходным pH 8,25 и больше, имеет вид бесформенных однородных обломков с тем же показателем преломления и тоже изотропный. Размер обломков 0,01 мм. Эндотермический эффект, свойственный гидроцинкиту, на термограмме осадка опыта 627 значительно смещен в низкотемпературную область и имеет максимум при t 245°С. Наблюдается небольшой эндотермический эффект при t 100°С за счет удаления адсорбированной воды. Рентгенограмма осадка опыта 628 фиксирует гидроцинкит, но, судя по слабым размытым линиям, он плохо раскристаллизован.

Система Zn — гумусовые кислоты — дистиллированная вода

Исходная концентрация цинка в системах с гуминовыми кислотами равнялась 3,03 мг/л; в системах с фульвокислотами — 1,81 мг/л. По данным электрофореза цинк в растворе находил-

ся как в форме комплексов с гумусовыми кислотами, так и в виде ионов. Таким образом, цинк, в отличие от меди и свинца, образует с гумусовыми кислотами менее стабильные комплексы. Данные потенциометрического титрования также свидетельствуют о слабой реакции цинка с гумат- и фульват-ионами. Наши наблюдения согласуются с данными других исследователей. Так, Н. Рандхава и Ф. Бродбент (Randhawa, Broadbent, 1965), изучая образование комплексов цинка с гуминовыми кислотами, установили, что только 59% цинка из добавленного связывается в комплекс с гуминовыми кислотами, остальной цинк удерживается в растворе в виде ионов.

Данные по устойчивости растворимых комплексов цинка с гуминовыми кислотами в дистиллированной воде в интервале рН от 3,10 до 10,20 и Eh от 470 до 260 мВ представлены в табл. 20. В опытах, поставленных в кислой и слабокислой средах, в первые же сутки наблюдалась частичная коагуляция гуминовых кислот. В опытах, поставленных в щелочном интервале значений рН, на протяжении всего срока выдержки осадков не было обнаружено.

Реакция среды во всех опытах постепенно изменялась. Выравнивание величин рН с течением времени объясняется установлением метастабильного равновесия между раствором и осадком. Характер изменения окислительно-восстановительных потенциалов в данной системе сложен. Наблюдается тенденция к повышению Eh растворов, по сравнению с исходными данными, что отражает процесс медленного разрушения и окисления находящихся в растворе цинкгуминовых комплексов. Изменение содержания цинка в растворе в зависимости от исходных величин рН представлено на рис. 10. Наибольшее количество цинка перешло в осадок в опыте, поставленном при исходном рН 3,55. В зоне рН 3,10—5,40 происходит оптимальное образование нерастворимых гуматов цинка. Наибольшее количество цинка, связанного в нерастворимый комплекс с гуминовыми кислотами, в опытах соответствовало приблизительно 55% при рН 3,55. При смещении рН в кислую (рН 3,10) и слабокислую сторону (5,40) большая часть цинка остается в растворе (82—91%).

Второй пик максимального количества цинка, связанного гуминовыми кислотами в нерастворимый комплекс, находится при исходном рН 7,15. Минеральные формы цинка в осадке отсутствуют. При рН выше 8,0 растворы, содержащие комплексы цинка с гуминовыми кислотами, устойчивы, осадок не выпадает даже при длительном стоянии (через 510 суток). Осаждение цинка начинается одновременно с коагуляцией гуминовых кислот (примерно на следующие сутки после постановки опытов). Скорость осаждения наибольшая в первые 120 суток выдержки, в последующий период начинается растворение перешедших в осадок соединений. Подробно на причинах этого явления мы

Результаты анализа жидких фаз опытов 1060—1067
(Система: цинкгуминовые комплексы — $\text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4) - \text{H}_2\text{O}$)

№ опыта	Выдержка, сутки	pH	Ен, мВ	Zn	
				мг/л	10^{-3} моль/л
1060	0	3,10	470	3,03	46,00
	120	3,15	639	2,75	43,00
	420	3,40	565	3,00	46,00
	510	3,00	525	3,00	46,00
1061	0	3,55	455	3,03	46,00
	120	3,70	641	2,64	40,40
	420	3,56	562	3,00	46,00
	510	3,55	525	3,00	46,00
1062	0	5,40	425	3,03	46,00
	120	6,27	510	2,33	35,7
	420	6,37	497	3,00	46,00
	510	6,43	469	3,00	46,00
1063	0	6,18	415	3,03	46,00
	120	7,17	495	3,03	46,00
	420	7,14	451	3,03	46,00
	510	7,13	435	3,03	46,00
1064	0	7,15	310	3,03	46,00
	120	7,78	441	2,75	41,30
	420	7,70	418	3,00	46,00
	510	7,65	413	3,00	46,00
1065	0	8,72	376	3,03	46,00
	120	7,68	463	3,00	46,00
	420	7,70	418	3,00	46,00
	510	7,65	410	3,03	46,00
1066	0	9,55	370	3,03	46,00
	120	7,84	441	3,00	46,00
	420	7,78	407	3,00	46,00
	510	7,65	402	3,03	46,00
1067	0	10,20	260	3,03	46,00
	120	8,14	428	3,00	46,00
	420	8,00	401	3,00	46,00
	510	7,94	394	3,03	46,00

останавливались, когда разбирали системы с медью и свинцом. В данном случае причины аналогичны.

Если сравнить остаточные концентрации цинка при одних и тех же конечных рН раствора в наших опытах (см. табл. 20) и в опытах, поставленных в отсутствие гуминовых кислот (см. табл. 19), то можно видеть, что наличие гуминовых кислот повышает устойчивость цинка в растворе, в интервале исходных значений рН 8—12.

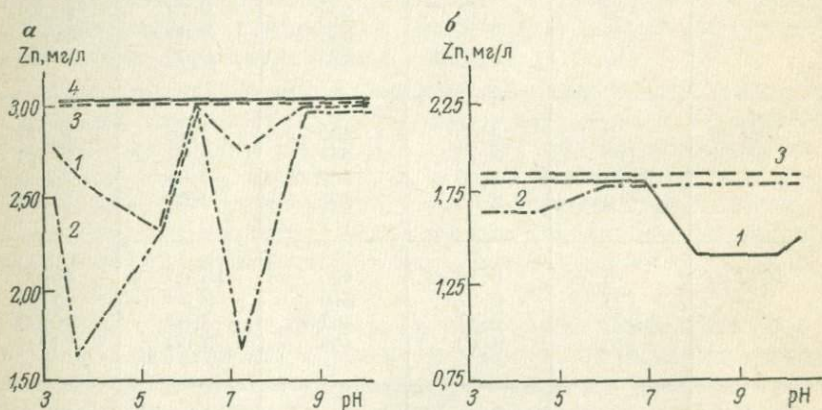


Рис. 10. Зависимость концентрации цинка от исходных величин рН растворов в присутствии гумусовых кислот.

а — комплексы цинка с гуминовыми кислотами: 1 — 120 суток, 2 — 150 суток, 3 — 420 суток, 4 — 510 суток; *б* — комплексы цинка с фульвокислотами: 1 — 30 суток, 2 — 330 суток, 3 — 400 суток

Цинкгуминовые комплексы, вероятно, могут быть одной из возможных форм переноса цинка пресными водами на значительные расстояния. Исследования под микроскопом показали, что осадки обнаружены только в опытах, поставленных в кислой и слабокислой средах. В опытах 1064—1067 осадки отсутствуют. Это говорит о высокой устойчивости растворимых цинкгуминовых комплексов в щелочных разбавленных растворах.

Растворимые комплексы цинка с фульвокислотами в подобных условиях более стабильны. В интервале рН от 3,26 до 10,12 через 400 суток выдержки в растворах всех опытов концентрация Zn цинка остается 1,81 мг/л цинка, что составляет 100% от первоначального содержания его в жидкой фазе. Таким образом, при данном соотношении цинка и фульвокислот цинк образует с фульвокислотами устойчивые растворимые комплексы.

Система $ZnSO_4 - NaOH(H_2SO_4) -$ морская вода

Опыты на фоне морской воды нормальной солености. Результаты анализа жидких фаз опытов 601—608 приводятся в табл. 21. Начало осаждения цинка в опытах на фоне морской

Анализ жидких фаз опытов 601—608
(Система $\text{ZnSO}_4 - \text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ —
морская вода нормальной солености)

№ опыта	Выдержка, сутки	pH	Eh, мВ	Zn^{2+}		Расчетная величина $[\text{CO}_3^{2-}]$, моль/л
				мг/л	моль/л	
602	0	6,10	502	50,0	$7,64 \cdot 10^{-4}$	$10^{-7,01}$
	30	5,50	476	36,3	$5,56 \cdot 10^{-4}$	—
	120	6,62	460	27,3	$4,17 \cdot 10^{-4}$	—
	200	7,05	451	27,5	$4,21 \cdot 10^{-4}$	—
	320	7,25	443	21,1	$3,23 \cdot 10^{-4}$	—
603	0	7,10	445	50,0	$6,64 \cdot 10^{-4}$	$10^{-6,01}$
	30	7,20	440	22,2	$3,39 \cdot 10^{-4}$	—
	120	7,25	435	10,14	$1,54 \cdot 10^{-4}$	—
	200	7,35	425	9,14	$1,40 \cdot 10^{-4}$	—
	320	7,50	420	6,43	$9,91 \cdot 10^{-5}$	—
604	0	7,12	440	50,0	$7,64 \cdot 10^{-4}$	$10^{-5,99}$
	30	7,35	424	16,7	$2,55 \cdot 10^{-4}$	—
	120	7,48	415	6,0	$9,17 \cdot 10^{-5}$	—
	200	7,55	421	5,7	$8,71 \cdot 10^{-5}$	—
	320	7,60	408	4,0	$6,11 \cdot 10^{-5}$	—
605	0	7,60	420	50,0	$7,64 \cdot 10^{-4}$	$10^{-5,51}$
	30	7,65	420	8,5	$1,30 \cdot 10^{-4}$	—
	120	7,68	418	2,7	$4,13 \cdot 10^{-5}$	—
	200	7,70	418	2,6	$3,98 \cdot 10^{-5}$	—
	320	7,70	420	1,72	$2,63 \cdot 10^{-5}$	—
606	0	8,65	380	50,0	$7,64 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4,48}$
	30	8,15	390	1,6	$2,44 \cdot 10^{-5}$	—
	120	8,06	400	0,9	$1,38 \cdot 10^{-5}$	—
	200	8,02	401	0,74	$1,13 \cdot 10^{-5}$	—
	320	8,04	400	0,51	$7,87 \cdot 10^{-6}$	—
607	0	9,40	345	50,0	$7,64 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3,71}$
	30	8,35	390	0,60	$9,17 \cdot 10^{-6}$	—
	120	8,33	392	0,58	$8,86 \cdot 10^{-6}$	—
	200	8,33	392	0,52	$7,95 \cdot 10^{-6}$	—
	320	8,12	385	0,40	$6,12 \cdot 10^{-6}$	—
608	0	10,03	325	50,0	$7,64 \cdot 10^{-4}$	$10^{-2,08}$
	30	8,40	390	0,55	$8,41 \cdot 10^{-6}$	—
	120	8,40	390	0,53	$8,10 \cdot 10^{-6}$	—
	200	8,40	385	0,45	$6,88 \cdot 10^{-6}$	—
	320	8,20	395	0,30	$4,59 \cdot 10^{-6}$	—

воды нормальной солености относится к более низким значениям рН, чем это наблюдалось в предыдущей серии опытов (см. рис. 9), что обусловлено повышенной концентрацией карбонатных компонентов раствора и постепенным повышением начальных значений рН. Осаждение в опытах с морской водой при начале этого процесса более полное. Однако при одинаковых равновесных значениях рН остаточные концентрации цинка в морской воде выше, чем в дистиллированной воде (рис. 11), что связано с увеличением ионной силы раствора и комплексообразованием.

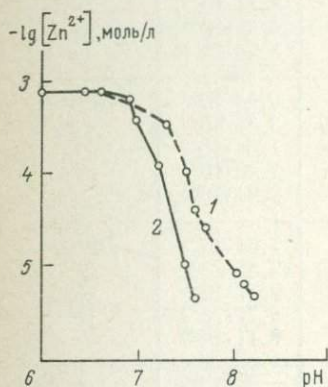


Рис. 11. Зависимость концентрации цинка от равновесных значений рН растворов.

1 — в морской воде, 2 — в дистиллированной воде

Из трех рассматриваемых металлов цинк дает с большинством анионов наименее прочные комплексные соединения. Его комплекс с хлоридом менее устойчив, чем аналогичный комплекс свинца и поэтому различие остаточных концентраций в морской и дистиллированной воде меньше, чем для свинца.

В морской воде, так же как и в дистиллированной, цинк осаждается в виде гидроцинкита. Произведение растворимости этого соединения, вычисленное по данным равновесия через 320 суток в опытах 602, 603 и 604, составляет $10^{-69,75}$, $10^{-69,90}$ и $10^{-71,37}$; средняя величина равна $10^{-70,4}$. В дистиллированной воде ПР гидроцинкита было найдено равным 10^{-77} , таким образом, растворимость этого соединения в морской воде значительно больше, что является суммарным эффектом

увеличения ионной силы раствора и комплексообразования. По данным К. Б. Краускопфа (1963), при осаждении цинка в морской воде (рН 7,8—8,2) остаточные концентрации металла лежали в пределах 1,2—2,5 мг/л. Полученные нами данные в опытах с морской водой нормальной солености согласуются с данными К. Б. Краускопфа. Однако эти результаты свидетельствуют о равновесии раствора не с $ZnCO_3$, а с основной солью — гидроцинкитом, который первично образуется в среде морской воды.

В опытах 607 и 608 в осадок переходит также кальций морской воды в виде арагонита. В опыте 607 осаждается из раствора 16,8 мг/л Са, в опыте 608 — 72,26 мг/л Са. При исследовании под микроскопом можно видеть, что в опытах с 602 по 604 гидроцинкит выпадает в виде мелких сферолитов размером до 0,05 мм, соединяющихся в цепочки и образующих кустистые агрегаты. Отдельные сферолиты имеют гладкую поверхность и совершенно правильную форму. Они бесцветны, прозрачны, с

низким двупреломлением (не больше 0,010) и с показателем преломления n_{cp} 1,650. На термограмме осадка 604 имеется сильный эндотермический эффект с максимумом при t 280° С. Такой эффект характерен для современных образований гидроцинкита (Смирнов, 1967). Рентгеновский анализ подтверждает присутствие в осадке гидроцинкита, сходного с гидроцинкитом, описываемым С. И. Павлович (1960) и В. В. Могаровским и др. (1965).

В осадках из опытов 605 и 606 гидроцинкит представлен плохо раскристаллизованной разностью — бесформенные прозрачные пластины, совершенно изотропные с показателем преломления $n_{cp} \approx 1,646—1,650$. В осадках из опытов 607 и 608 вместе с гидроцинкитом появляется карбонат кальция — арагонит. По оптическим константам это чистый арагонит: n_p 1,530 и n_g 1,682; $n_g - n_p$ 1,152. Осадок из опыта 608 содержит те же минералы, что и осадок из опыта 607.

Дж. Л. Джембер (Jamber, 1964) выделяет самостоятельный «Dorchester type» гидроцинкитов, содержащих дополнительную по сравнению с обычным молекулу воды. Термограммы таких гидроцинкитов природных и синтетических отличаются смещением эндотермического эффекта в более низкотемпературную область с максимумом 270—290°. Обычно природные гидроцинкиты с формулой $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ имеют один эндотермический эффект с максимумом при t 330—340°. Гидроцинкиты «Dorchester type» содержат, по данным Дж. Л. Джембера, одну молекулу адсорбированной воды, которая при нагревании удаляется при t 100—110°. Исследуемые нами гидроцинкиты тоже можно отнести к этому типу. К нему же, вероятно, относятся и современные новообразования гидроцинкитов, описываемые в работах С. И. Смирнова (1964) и Ф. В. Чухрова (1945).

В настоящее время имеются данные тонких исследований инфракрасных спектров гидроцинкитов, на основании которых можно прийти к выводу, что природные и синтетические гидроцинкиты различаются упорядоченностью структуры. Может существовать множество переходных разностей, отличающихся степенью упорядоченности структуры. Наибольшей степенью неупорядоченности отличаются современные новообразования и синтетические гидроцинкиты, которые в дальнейшем могут перейти в более упорядоченные модификации.

Таким образом, все наши синтетические гидроцинкиты можно отнести к гидроцинкитам с неупорядоченной структурой.

Опыты на фоне морской воды удвоенной солености. Начало осаждения цинка сопровождается более резкой убылью его концентрации, чем в системе с морской водой нормальной солености (см. рис. 9) при несколько более сильном подщелачивании среды, связанном с большей буферной емкостью морской воды удвоенной солености. При исходном рН 7,40 начинается осаждение также и кальция. При этом, как и в аналогичной се-

рии опытов со свинцом, равновесные значения рН несколько ниже, чем в опытах с морской водой нормальной солености, в которых кальций не осаждался.

Остаточные концентрации цинка в опытах с высокими исходными значениями рН (8,32 и 9,45) выше, чем при таких же исходных величинах рН в морской воде нормальной солености, что связано с более низкими равновесными значениями рН и увеличением ионной силы раствора. Не исключено также, что на нижний предел величины остаточных концентраций цинка в этих опытах оказывает влияние соосаждение цинка с карбонатом кальция, носящее адсорбционный характер. Из-за совместного влияния нескольких факторов (более низких равновесных величин рН, увеличения ионной силы раствора) выявить эффект соосаждения в этих опытах затруднительно; по-видимому, он невелик. Но соосаждение цинка с карбонатом кальция (арагонитом) отчетливо проявляется в опыте, поставленном при рН 10,3, в котором осаждается из раствора большое количество CaCO_3 . На кривой осаднения цинка в морской воде удвоенной солености (см. рис. 9) видно резкое падение его концентрации в этом опыте, которое не может быть объяснено только несколько более высокой равновесной величиной рН в этом опыте.

Подтверждением тому, что в опыте 617 на понижение остаточной концентрации цинка влияет адсорбционное соосаждение, служит вычисление ионного произведения гидроцинкита в опытах по равновесным данным. В опыте 613, где CaCO_3 еще не осаждается, ионное произведение $[\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-]^6 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^2$ равно $10^{-70,47}$; в опыте 614 — $10^{-71,32}$, в опыте 616 — $10^{-71,71}$. В опыте 617 оно резко падает до $10^{-71,28}$, а следовательно, уменьшение концентрации цинка не соответствует возрастанию равновесной величины рН раствора.

Сильнощелочная среда, вызывающая интенсивное осаждение CaCO_3 , необычна для природных морских вод. Однако пересыщение по CaCO_3 в морской воде возникает в силу различных причин, часто при более низких значениях рН. В этих случаях при интенсивном осаднении карбоната кальция соосаждение цинка с CaCO_3 может служить причиной первичного обогащения осадка этим металлом.

Система Zn — гумусовые кислоты — морская вода

Как и в подобных системах с медью и свинцом, введение солей морской воды вызвало частичную коагуляцию гуминовых кислот.

Исходные слабокислые и щелочные величины рН растворов устанавливаются с течением времени в пределах рН 6,03—8,30. Изменения окислительно-восстановительных потенциалов характеризуют среду как окислительную. Из данных табл. 22 и

Результаты анализа жидких фаз опытов 1060^a — 1067^a
 (Система: цинкгуминовые комплексы — $\text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ —
 — морская вода нормальной солености)

№ опыта	Выдержка, сутки	рН	Еh, мВ	Zn	
				мг/л	10 ⁻⁶ моль/л
1060 ^a	0	3,20	467	3,03	46,60
	120	3,48	547	3,00	46,60
	420	3,40	505	3,03	46,60
	510	3,35	500	3,03	46,60
1061 ^a	0	4,42	458	3,03	46,60
	120	5,50	493	2,33	35,70
	420	5,90	484	2,00	30,60
	510	6,03	485	2,00	30,60
1062 ^a	0	5,24	452	3,03	46,60
	120	7,04	465	2,17	33,20
	420	6,98	474	1,00	15,30
	510	7,02	478	1,00	15,30
1063 ^a	0	6,55	430	3,03	46,60
	120	8,10	417	1,25	19,20
	420	7,93	451	0,50	7,70
	510	7,98	460	0,44	6,80
1064 ^a	0	7,62	430	3,33	46,60
	120	8,28	405	1,00	15,30
	420	8,17	441	0,40	6,12
	510	8,16	433	0,40	6,12
1065 ^a	0	8,22	380	3,03	46,60
	120	8,34	405	0,66	1,01
	420	8,20	412	0,28	4,30
	510	8,16	413	0,28	4,30
1066 ^a	0	9,20	360	3,03	46,60
	120	8,51	391	0,03	0,46
	420	8,38	412	0,12	1,84
	510	8,37	416	0,10	1,53
1067 ^a	0	9,70	350	3,03	46,60
	120	8,51	391	0,01	0,15
	420	8,38	412	0,04	0,61
	510	8,37	416	0,02	0,31

рис. 12 отчетливо видна зависимость содержания цинка в растворах от исходных величин рН. Наибольшее количество цинка остается в растворе опытов с первоначально низкими значениями рН; почти полностью цинк осаждается из щелочных растворов.

Начало осаждения цинка относится к кислой среде (опыт 1061^а, исходный рН 4,42); цинк выпадает в виде труднораство-

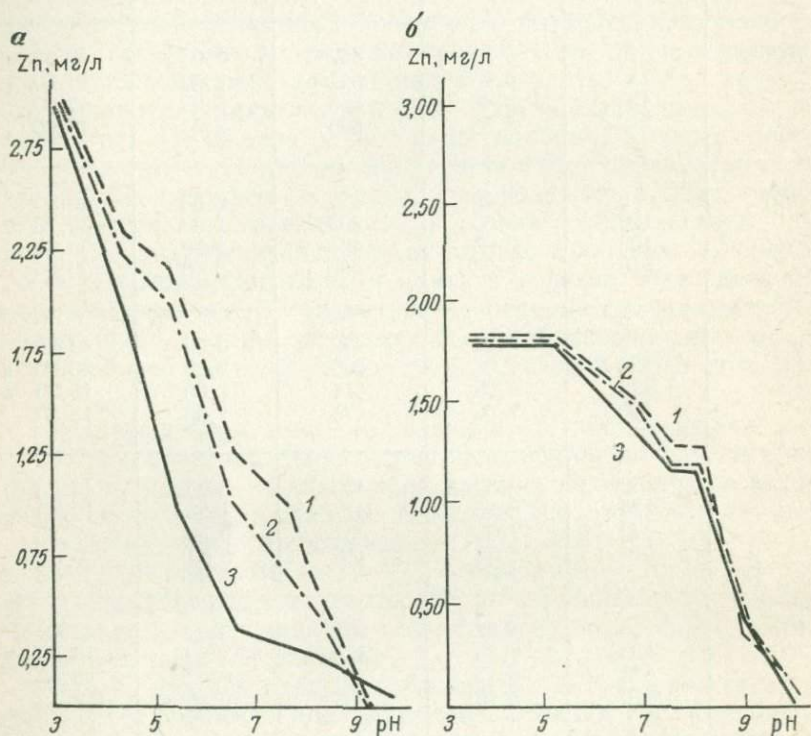


Рис. 12. Зависимость концентрации цинка от исходных величин рН растворов в присутствии гумусовых кислот (опыты на фоне морской воды). а — комплексы цинка с гуминовыми кислотами: 1 — 120 суток, 2 — 150 суток, 3 — 510 суток; б — комплексы цинка с фульвокислотами: 1 — 30 суток, 2 — 330 суток, 3 — 400 суток

римых гуматов. Дальнейшее повышение исходных значений рН приводит к резкому снижению остаточных концентраций цинка в растворе (опыты 1065^а—1067^а). Оптимальная зона рН разрушения растворимых комплексов цинка с гуминовыми кислотами лежит около рН 9,20, т. е. сдвинута в более щелочную область по сравнению с опытами в дистиллированной воде.

В осадках опытов 1064^а—1067^а, поставленных в слабощелочных и щелочных средах, наряду с нерастворимыми гуматами цинка обнаружены гидроцинкит и арагонит.

Результаты анализа жидких фаз опытов 1001^a — 1008^a
 (Система: цинкфульватные комплексы — NaOH(H₂SO₄) —
 — морская вода нормальной солености)

№ опыта	Выдержка, сутки	pH	Eh, мВ	Zn	
				мг/л	10 ⁻⁶ моль/л
1001 ^a	0	3,36	589	1,81	27,60
	30	3,40	561	1,81	27,60
	400	3,38	510	1,81	27,60
1002 ^a	0	4,40	549	1,81	27,60
	30	4,74	534	1,81	27,60
	400	5,35	491	1,81	27,60
1003 ^a	0	5,18	536	1,81	27,60
	30	6,78	501	1,81	27,60
	400	6,60	482	1,81	27,60
1004 ^a	0	6,90	489	1,81	27,60
	30	7,92	441	1,50	23,00
	400	7,90	466	1,33	20,40
1005 ^a	0	7,56	439	1,81	27,60
	30	8,23	419	1,30	19,9
	400	8,16	450	1,20	18,5
1006 ^a	0	8,21	401	1,81	27,60
	30	8,32	411	1,28	19,60
	400	8,25	450	1,20	18,50
1007 ^a	0	9,02	365	1,81	27,60
	30	8,48	401	0,38	5,90
	400	8,20	437	0,44	6,70
1008 ^a	0	10,02	327	1,81	27,60
	30	8,61	395	0,10	1,53
	400	8,60	435	0,01	0,15

Подобные опыты, но с исходными растворами, содержащими цинкфульватные комплексы, показали следующее (табл. 23). Осаждение цинка в данных системах и в системах с гуминовыми кислотами происходит примерно одинаково, только в щелочном интервале значений рН остаточные концентрации цинка в системах с фульвокислотами выше, чем в системах с гуминовыми кислотами. Это вызвано, по-видимому, тем, что гуминовые кислоты, как менее дисперсные соединения, легче осаждаются катионами Са и Mg, входящими в состав солей морской воды, чем более дисперсные фульвокислоты.

Скорость осаждения цинка наибольшая в течение первых тридцати суток, в дальнейшем она снижается. Из табл. 23 видно, что в сильноокислой среде весь исходный цинк остается в растворе. При смещении рН в нейтральную и щелочную сторону значительная часть цинка переходит в осадок в виде малодиссоциированных щелочноземельных фульватов цинка. Наибольшее количество цинка, перешедшего в осадок (около 95% от исходного содержания Zn), наблюдалось в опыте 1008^a, поставленном в сильнощелочной среде. Остаточная концентрация цинка в растворе этого опыта составляет 0,01 мг/л Zn. В остальных опытах в растворах длительное время сохраняется концентрация 1,3—0,44 мг/л Zn (опыты 1004^a—1007^a).

В отличие от подобных опытов с гуминовыми кислотами, в осадке всех опытов данной системы обнаружены только фульваты цинка и арагонит. Минеральные формы соединений цинка в осадках отсутствуют.

Таким образом, при замене гуминовых кислот фульвокислотами увеличивается устойчивость цинка в среде морской воды.

Система $ZnSO_4$ — морская вода — H_2S

Условия проведения опытов по осаждению сульфида цинка на фоне морской воды нормальной солености соответствовали аналогичным опытам по осаждению сульфидов меди и свинца. Результаты опытов приводятся в табл. 24. Характер изменений концентраций цинка в растворах в зависимости от исходной реакции среды в области рН до 7,3 (рис. 13) в общих чертах сходен с изменениями концентрации свинца и меди при осаждении их сульфидов. Отмечается падение концентрации металла по мере роста величин рН от 1,5 до ~3,0, что соответствует преобладанию в растворе простых ионов Zn^{2+} . Далее выделяется область рН (от 3,0 до 4,5), где концентрация цинка остается почти неизменной. Это связывается, согласно принятым в настоящее время представлениям (Б. Н. Мелентьев, В. В. Иваненко, Л. А. Памфилова, 1963, 1965; Р. П. Рафальский, 1966 и др.), с преобладанием в растворах недиссоциированных частиц $Zn(HS)_2$. Увеличение содержания металла с дальнейшим ростом рН до 7,0 связывается обычно с возрастанием концен-

трации ионизированных комплексов $Zn(HS)_3^-$. После pH 7 концентрации в растворах различных гидросульфидных комплексов металла уменьшаются и концентрация его в растворе падает.

В опытах рассматриваемой серии с исходными значениями $pH > 7,30$, изменения остаточной концентрации цинка не совсем ясны. Можно предположить, что для этого металла существенную роль играет образование гидроксокомплексов в щелочной среде, чем и объясняется увеличение концентрации при $pH > 7,3$.

В кислой среде преобладают простые некомплексные ионы Zn^{2+} , в связи с чем концентрация цинка здесь близка к расчетной. Р. П. Рафальский (1966) для pH3 приводит величину расчетной концентрации цинка, равную $2,10 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В опыте 903 при pH, изменяющемся в пределах от 3,50 до 2,96, концентрация цинка составляла $1,07 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Для pH 7

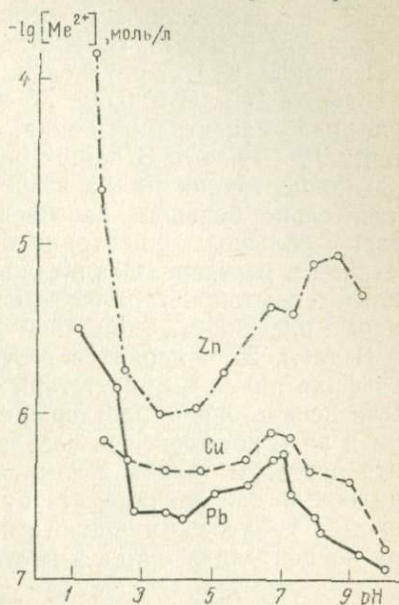


Рис. 13. Соотношение между концентрациями металлов в растворах и величинами pH в системах металл (Me^{2+}) — H_2S — морская вода

Таблица 24

Результаты анализа жидких фаз опытов по осаждению сульфида цинка

№ опыта	Исходная величина pH	Равновесные величины		H_2S		Zn		
		pH	Eh, мВ	мг/л	10^{-2} моль/л	мг/л	моль/л	$-lg [Zn^{2+}]$
900	1,54	1,50	+85	1697	4,99	10,0	$1,53 \cdot 10^{-4}$	3,81
901	1,80	1,74	+70	1759	5,17	1,45	$2,22 \cdot 10^{-5}$	4,65
902	2,52	3,44	+45	1596	4,70	0,12	$1,83 \cdot 10^{-6}$	5,74
903	3,50	2,96	+17	1975	5,80	0,07	$1,07 \cdot 10^{-6}$	5,97
904	4,50	3,06	-17	2008	5,90	0,085	$1,3 \cdot 10^{-6}$	5,88
905	5,32	3,26	-21	1678	4,93	0,12	$1,83 \cdot 10^{-6}$	5,74
906	6,68	4,78	-98	1657	4,87	0,30	$4,59 \cdot 10^{-6}$	5,33
907	7,30	5,04	-105	1945	5,72	0,27	$4,13 \cdot 10^{-6}$	5,38
908	6,90	5,36	-125	1679	4,93	0,54	$8,24 \cdot 10^{-6}$	5,08
909	8,64	5,54	-157	1638	4,80	0,60	$9,17 \cdot 10^{-6}$	5,04
910	9,40	5,72	-175	1675	4,93	0,37	$5,65 \cdot 10^{-6}$	5,25

расчетная концентрация цинка составляет $3 \cdot 10^{-10}$ моль/л. В опыте 907 с исходной величиной рН 7,30 остаточная концентрация цинка равна $4,13 \cdot 10^{-6}$ моль/л, т. е. уже значительно отличалась от расчетной вследствие образования, как и в опытах со свинцом и медью, гидросульфидных комплексов металла.

В опытах К. Б. Краускофа (1963) для морской воды с рН 7 и содержанием H_2S 0,005 М получена равновесная с осадком сульфида концентрация цинка, лежащая в пределах от $1,07 \cdot 10^{-6}$ до $1,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л. В наших опытах при исходной величине рН 7,30 концентрация цинка выше, что, по-видимому, объясняется значительно большим насыщением сероводородом и, следовательно, большей концентрацией гидросульфидных комплексов металла в растворе. Осадки данной серии опытов представлены белым скрытокристаллическим сульфидом, образующим прозрачные пластинки обломочной формы.

В табл. 25 приводятся результаты опытов по осаждению сульфида цинка в присутствии фульвокислот. В данных опытах были использованы растворы, содержащие цинк главным образом в виде комплексных соединений с фульвокислотами. Получить растворы только с комплексными соединениями цинка не удалось по той причине, что цинк дает менее стабильные комплексы с гумусовыми кислотами, чем медь или свинец. Исходная концентрация цинка в растворах составляла 1,81 мг/л.

Таблица 25

Результаты анализа жидких фаз опытов 1001^б — 1008^б
(Система: цинкфульватные комплексы — NaOH (H_2SO_4) — H_2S —
— морская вода нормальной солености)

№ опыта	Вы- держка, сутки	рН	Еh, мВ	Zn			H_2S		
				мг/л	10^{-7} моль/л	$-\lg[\text{Zn}^{2+}]$	г/л	10^{-2} моль/л	$-\lg[\text{H}_2\text{S}]$
1001 ^б	0	3,56	571	1,81	276,00				
	1	3,47	11	0,20	30,60	5,51	2,72	7,99	1,10
1002 ^б	0	4,82	555	1,81	276,00				
	1	4,04	13	0,08	12,30	5,91	2,67	7,84	1,11
1003 ^б	0	5,41	517	1,81	276,00				
	1	4,20	20	0,08	12,30	5,91	2,58	7,59	1,12
1004 ^б	0	6,44	495	1,81	276,00				
	1	5,04	—12	0,05	7,70	6,11	2,46	7,20	1,14
1005 ^б	0	7,48	441	1,81	276,00				
	1	5,20	—24	0,03	4,60	6,34	2,81	8,25	1,08
1006 ^б	0	8,20	401	1,81	276,00				
	1	5,30	—31	0,012	1,84	6,74	2,28	6,70	1,17
1008 ^б	0	10,02	321	1,81	276,00				
	1	5,78	—73	0,01	1,53	6,82	2,52	7,37	1,13

Результаты опытов показывают (см. табл. 25), что увеличение исходных значений рН раствора способствует резкому снижению в нем остаточных концентраций цинка. Наблюдается уменьшение концентраций цинка в растворе. В осадках опытов 1004^б—1008^б обнаружено большое количество элементарной серы, которая, вероятно, частично сорбирует цинк. Присутствие фульвокислот также накладывает отпечаток на ход кривой, о чем говорят данные об остаточной концентрации цинка в растворах наших опытов и опытов, поставленных в тех же условиях, но в отсутствии фульвокислот (табл. 26).

Таблица 26

Равновесные концентрации ионов цинка в растворе
(моль/л) в присутствии осадков сульфидов

Опыты с фульвокислотами		Опыты без фульвокислот	
Исходная величина рН	Zn	Исходная величина рН	Zn
3,56	$3,06 \cdot 10^{-6}$	3,50	$1,07 \cdot 10^{-6}$
4,82	$1,23 \cdot 10^{-6}$	4,50	$1,30 \cdot 10^{-6}$
5,41	$1,23 \cdot 10^{-6}$	5,54	$3,36 \cdot 10^{-6}$
6,44	$7,70 \cdot 10^{-7}$	6,18	$2,14 \cdot 10^{-6}$
7,48	$4,60 \cdot 10^{-7}$	7,10	$3,75 \cdot 10^{-6}$
8,20	$1,84 \cdot 10^{-7}$	7,32	$1,15 \cdot 10^{-6}$
9,10	$1,53 \cdot 10^{-7}$	8,18	$4,17 \cdot 10^{-6}$
10,02	$1,53 \cdot 10^{-7}$	9,64	$5,19 \cdot 10^{-6}$

Из табл. 26 видно, что содержание цинка в кислой среде одинаково и в тех и в других опытах; что касается слабощелочных и щелочных растворов, то в присутствии фульвокислот концентрация цинка ниже на целый порядок.

Низкая концентрация цинка в щелочных растворах объясняется, по-видимому, адсорбцией цинка на сере. В щелочной среде процесс окисления S^{2-} сероводорода до S^0 идет очень быстро; фульвокислота, как сильный окислитель, ускоряет этот процесс, в результате образуется так много серы, что в процессе осаждения она захватывает часть цинка из раствора. Осадки данных опытов представлены сфалеритом с примесью элементарной серы и хлопьями фульвокислот. Сульфид цинка не образует сплошных скоплений, а находится в виде мелких включений в хлопьях фульвокислот.

Данные рентгеновского анализа подтверждают результаты оптических исследований. В осадках всех опытов обнаружены сера и сульфид цинка.

Сравним далее осаждение сульфидов трех изучаемых металлов в морской воде. Остаточные концентрации металлов различаются более всего в сильноокислой среде (см. рис. 13). В опы-

те 700 с исходной величиной рН 1,15 остаточная концентрация свинца составляла $3,38 \cdot 10^{-6}$ моль/л ($10^{-5,47}$); в опыте 800 при рН 1,96 концентрация меди — $7 \cdot 10^{-7}$ моль/л ($10^{-6,15}$); в опыте 900 при рН 1,54 концентрация цинка равна $1,53 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($10^{-3,81}$). Несмотря на то, что приведенные величины рН не совсем точно совпадают с величинами рН в опытах со свинцом, цинком и медью, очевидно, что в самой кислой среде остаточные концентрации металлов располагаются в ряд, соответствующий произведениям растворимости их сульфидов, т. е. так же, как $PR_{ZnS} 7 \cdot 10^{-26} > PR_{PbS} 6,7 \cdot 10^{-29} > PR_{CuS} 6,9 \cdot 10^{-37}$. Но различие концентраций металлов значительно менее существенно, чем это следует из величин произведений растворимости.

В исходной слабокислой и нейтральной средах концентрации металлов в равновесии с их сульфидами различаются меньше, чем в кислой среде. Причем отличие расчетной концентрации меди от фактически наблюдавшейся в растворах в близкой нейтральной среде значительно больше, чем для свинца и цинка (составляет около 8 порядков величин), и объясняется большей устойчивостью ее комплексных соединений, образующихся в растворах $K 10^{-26}$ или 10^{-27} , тогда как порядок величин констант диссоциации гидросульфидных комплексов свинца и цинка типа $Me(HS)_3^-$ приблизительно одинаков (10^{-15} — 10^{-17}), в зависимости от ионной силы раствора (по И. Л. Ходаковскому, 1966). Соответственно этому наблюдавшиеся в растворах концентрации свинца и цинка отклоняются от расчетных в близкой нейтральной среде приблизительно одинаково (отклонение составляет около 4 порядков величин).

Отметим также, что в исходной слабокислой, нейтральной и щелочной средах, т. е. там, где комплексообразование более всего проявляется, концентрация меди в растворах даже несколько выше, чем свинца, хотя соотношение произведений растворимости их сульфидов обратное. Таким образом, несмотря на значительное различие произведений растворимости сульфидов свинца, цинка и меди и расчетных растворимостей этих металлов, остаточные концентрации их при осаждении сульфидов в морской воде мало различаются между собой. Различие наибольшее в сильноокислой среде, где преобладают некомплексные ионы Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , а эффект комплексообразования с гидросульфид-ионами невелик. В этом случае для цинка, способность к комплексообразованию которого наименьшая, концентрация близка к расчетной. В слабокислой и близкой нейтральной средах, где комплексообразование проявляется больше, различие концентраций металлов уменьшается.

Рассмотренные соотношения концентраций металлов при осаждении их сульфидов являются следствием известного общего правила: чем больше величина рН (или $-lg PR$) для произведения растворимости ковалентного соединения, тем больше величина рН (или $-lg K_{дисс}$) для константы диссоциации ана-

логичного ему растворенного комплекса. Поэтому при возрастании ионной силы раствора наблюдается тенденция не только к увеличению растворимости соединений, но также и к выравниванию их растворимостей (Гаррельс, Крайст, 1968).

Следует отметить также следующий процесс, наблюдавшийся для всех трех изучаемых металлов. Некоторые из экспериментальных растворов, насыщенных сероводородом (после их анализа), оставались на медленное окисление при слабом доступе кислорода воздуха. При этом в первый период окисления происходило выделение значительных количеств элементарной серы и падение остаточной концентрации металлов в растворе ниже уровня, отмечавшегося в сероводородной среде (до тысячных долей мг/л). Очевидно, происходило адсорбционное соосаждение металлов с выпадающей серой.

В природных условиях этот процесс соосаждения при протекании окислительно-восстановительной реакции $S^{2-} \rightarrow S^0 + 2e$ может являться одним из возможных способов извлечения металлов из растворов весьма малых концентраций. В иловых, а иногда и придонных водах существует определенная область перехода сероводородных условий в окислительные, где начинается смена газового режима, характеризующаяся несколько более высокими значениями Eh , чем среда, насыщенная сероводородом. В этой области должно происходить интенсивное образование элементарной серы при окислении H_2S и соосаждение металлов. Осаждающаяся сера в дальнейшем в толще осадков снова попадает в сильновосстановительную среду, где связь между ионами металлов и серой может переходить в химическую с образованием сульфидов.

Таким образом, возникновение упомянутой зоны переходных условий может быть эффективным фактором перехода даже следов растворенных металлических ионов в осадок.

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ $\text{CuSO}_4 - \text{PbSO}_4 - \text{ZnSO}_4$

Система $\text{CuSO}_4 - \text{PbSO}_4 - \text{ZnSO}_4$ — дистиллированная вода

Результаты опытов при постоянных величинах pH приводят-ся в табл. 27. Осаждение меди из смеси сульфатных растворов трех металлов, контактировавших с кислородом атмосферы, на-чиналось в опыте 37 при pH 6,3. С повышением pH в опытах 38—41 осаждение меди более интенсивное, а остаточные кон-центрации ее через 300 суток значительно падают. Некоторое возрастание содержания меди в растворе наблюдалось в щелоч-ной среде опытов 42 и 43 при pH 9,10 и 10,0. В таких щелочных средах основной формой существования меди в растворах явля-ются карбонатные комплексы, главным образом нейтральные CuCO_3^0 . Их образование повышает устойчивость меди в рас-творе.

Отличительной особенностью осаждения меди в данной серии опытов по сравнению с осаждением из однокомпонентного рас-твора CuSO_4 является отсутствие перехода с течением времени осадка ее основных сульфатов (брошантита и познякита) в бу-рую окись меди — тенорит. Этот переход наблюдался авторами в близейшей нейтральной и щелочной средах при осаждении меди из однокомпонентного раствора CuSO_4 . Он известен также по ли-тературным данным (Керн, Вайсброд, 1966). В рассматривае-мой серии опытов образовались основные карбонаты меди. При этом соотноше- . концентраций Cu^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и H^+ не по-зволяло предположить прямую кристаллизацию из растворов основных карбонатов меди. Следует допустить, что они образо-вались путем замещения основных сульфатов или путем раз-ложения и перекристаллизации первоначально образовавшихся метастабильных соединений, возможно сложных карбонатов меди и свинца, меди и цинка.

Свинец в данной серии опытов начинает осаждаться, так же как и медь, при pH 6,3. При этом его остаточная концентрация через 300 суток составляла 5,25 мг/л и мало превышала оста-точную концентрацию меди (4,80 мг/л). Невелико различие остаточных концентраций свинца и меди и в других опытах дан-ной серии (рис. 14).

Предыдущие экспериментальные работы показали, что на-чало осаждения свинца из раствора PbSO_4 с концентрацией

Результаты анализа жидких фаз опытов 36—43 при постоянных рН, мг/л
(Система $\text{CuSO}_4 - \text{PbSO}_4 - \text{ZnSO}_4$ — дистиллированная вода)

№ опыта	Время выдержки, сутки	рН	Eh, мВ	Cu	Pb	Zn
36	0 300	5,70	530	10	10 Без изменений	10
37	0 60 180 300	6,30	495	10 5,8 4,88 4,80	10 6,33 5,68 5,25	10 10 10 10
38	0 60 180 300	6,44	490	10 5,7 3,3 4,3	10 4,17 4,03 4,57	10 10 10 10
39	0 60 180 300	7,10	450	10 0,36 0,28 0,29	10 0,04 0,03 0,20	10 10 10 10
40	0 60 180 300	7,80	408	10 0,02 0,02 0,02	10 0,04 0,02 0,03	10 0,07 0,03 0,03
41	0 60 180 300	8,20	390	10 0,22 0,017 0,015	10 0,03 0,03 0,04	10 0,05 0,01 0,01
42	0 60 180 300	910	370	10 0,41 0,14 0,30	10 0,14 0,41 0,54	10 0,04 0,09 0,16
43	0 60 180 300	10,0	350	10 0,15 0,50 0,82	10 0,55 1,45 1,55	10 0,10 0,41 0,46

Pb 27,5 мг/л относилось к рН 7,15. В рассматриваемой серии опытов исходная концентрация свинца меньше 10 мг/л, что должно было повысить величину рН начала осаждения. Однако наблюдалось обратное — осаждение свинца начиналось в более кислой среде вместе с медью. Рассмотрим, как происходит осаждение свинца в опыте 37 при рН 6,3. Известно, что свинец в опытах на фоне дистиллированной воды в близонейтральной среде осаждается в виде основного карбоната — гидроцеруссита $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$. Расчет

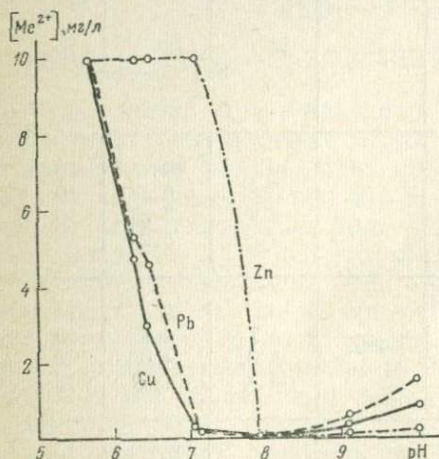


Рис. 14. Зависимость концентрации металлов от величины рН растворов в опытах на фоне дистиллированной воды

показывает, что ионное произведение гидроцеруссита для условий опыта 37 составляет величину более низкую, чем произведение растворимости гидроцеруссита по Р. М. Гаррельсу ($10^{-44,7}$), следовательно, пересыщения в растворе относительно этого соединения не имелось, и образование его путем кристаллизации из раствора не было возможным. Величина произведения растворимости гидроцеруссита достигается лишь в опыте 39 при рН 7,10, где ионное произведение $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ составляет $10^{-43,56}$. Фактиче-

ски и в опытах 37 и 38 наблюдалось значительное осаждение свинца. Эта особенность поведения свинца по сравнению с его осаждением из однокомпонентного моносолевого раствора $PbSO_4$ может быть объяснена соосаждением свинца с тонкодисперсным осадком основных солей меди. Процесс соосаждения весьма сложен. По существу он представляет совокупность обратимых многостадийных процессов, причем отдельные стадии соосаждения проявляются в различной степени, зависящей от природы компонентов и условий сокристаллизации.

Свинец, имеющий большой атомный вес, обладает значительной способностью сорбироваться на различных осадках (Рожкова, Щербак, 1956). Значительная часть свинца в данной серии опытов соосаждается адсорбционно, причем обратимо, о чем говорит рассмотрение процесса его осаждения с течением времени. В опыте 38, где еще не достигается величина произведения растворимости основного карбоната свинца — гидроцеруссита, в течение 180 суток концентрация свинца в растворе уменьшается; в последующий период времени, через 300 суток, обнаруживается некоторое повышение его концентрации от 4,03

до 4,57 мг/л. Контрольный анализ показал, что это повышение продолжается и далее (через 480 суток до 5,36 мг/л). В опытах 39 и 40 при рН 7,10 и 7,80 за 180 суток концентрации свинца падают, очевидно, ниже предела, обусловленного его химическим осаждением, а через 300 суток снова несколько повышаются. Контрольные анализы через 480 суток показывают также и дальнейшее повышение в опытах 39 и 40 — до 0,33 мг/л.

Для процесса химического осаждения характерно определенное уменьшение концентрации компонента в единицу времени. Описанный выше ход изменения концентрации свинца в растворах может быть объяснен адсорбционным соосаждением с последующим переходом части свинца снова в раствор, по мере раскристаллизации и укрупнения частиц осадков. При этом другая часть адсорбционно осажденного свинца остается в осадке, так как возникают более прочные химические связи. В осадках образуются сложные карбонатные соединения меди и свинца, часть из них с течением времени распадается с образованием чаще встречающихся в природе (в силу большей термодинамической устойчивости) карбонатов — церуссита, азурита или малахита.

В опытах 42 и 43, в щелочной среде, концентрация свинца через 300 суток в растворах также несколько выше, чем через 180. В этих опытах таким же образом изменяется и концентрация меди, что может быть обеспечено частичным захватом ионов меди из раствора осадком при быстром осаждении в среде с высокими величинами рН.

В опыте 37, в отличие от вышеописанных опытов, за период от 180 до 300 суток увеличения концентрации свинца не наблюдалось. Кроме других возможных причин, это может быть объяснено весьма медленным образованием осадка при низком рН, причем продолжающееся соосаждение свинца количественно преобладало над процессом его десорбции в течение всего времени выдержки опыта (300 суток).

Из изложенного видно, что когда растворы достигали величины рН, необходимой для осаждения меди, происходило также и осаждение свинца и, таким образом, даже в слабокислой среде разделения этих двух металлов не происходило; различие их остаточных концентраций в растворах было невелико и устойчивая дифференциация при таких условиях осаждения маловероятна.

Рассмотрим далее осаждение цинка. Начало осаждения относится к опыту 40 с величиной рН жидкой фазы 7,80, т. е. приблизительно к той же среде, что и при осаждении цинка из моносолевого раствора $ZnSO_4$. Остаточные концентрации цинка в опытах 40 и 41 (при рН 7,80 и 8,20) весьма малы и лежат ниже уровня, обусловленного растворимостью образующегося в осадке гидроцинкита. Так, из ранее проведенных экспериментов следует, что в дистиллированной воде в равновесии с гидро-

цинкитом при рН 7,52 оставалось 0,66 мг/л Zn, а при рН 7,60 — 0,30 мг/л. В рассматриваемой серии опытов часть цинка, по-видимому, удаляется из раствора путем адсорбционного соосаждения. Влияние адсорбции на осаждение цинка не так велико, как на осаждение свинца, поскольку при одинаковой валентности цинк обладает меньшим атомным весом.

В щелочной среде при рН 9,1 и 10,0 остаточные концентрации цинка несколько повышаются вследствие образования гидроксокомплексов. На рис. 14 можно видеть, что в щелочной среде остаточные концентрации металлов располагаются в ряд, соответствующий прочности образующихся в этих условиях гидрокомплексных соединений (Pb, Cu, Zn). В интервале рН от 6,3 до 7,80 цинк не осаждался; медь и свинец при этом почти удалялись из раствора. Таким образом, в указанном интервале рН образуются медные и свинцовые осадки, не содержащие цинка.

Отличительной особенностью осадков, полученных в данных сериях опытов, является отсутствие перехода в близнейтральной и щелочной средах основных сульфатов меди в ее окись — тенорит. Медь присутствовала в осадках, полученных в этих условиях, в виде основных карбонатов — малахита и азурита.

Вышеописанное поведение металлов в системе на фоне дистиллированной воды подтверждается серией опытов с изменяющимися (в процессе гидролитического осаждения) величинами рН и серией опытов с более низкими исходными концентрациями металлов (2 мг/л).

Рассмотрим далее, как изменяется поведение металлов в той же системе в случае присутствия их в форме растворимых комплексных соединений с гуминовыми и фульвокислотами. Так же как и в однокомпонентных системах, в поликомпонентной системе с участием гуминовой кислоты осаждение металлов наблюдается в слабокислой среде. Небольшое количество осадка, состоящего из гуматов меди и цинка, образуется приблизительно через 180 суток выдержки опыта. Минеральный осадок отсутствовал. В близкой к нейтральной и щелочной средах (рН 6,26) осаждения металлов в течение 420 суток не наблюдалось. Отсутствие в этих условиях осадка и эффекта Тиндаля в растворе, движение на электрофореграммах гуминовых кислот с металлами в виде единой зоны — все это свидетельствует о сохранении в растворах в течение длительного времени комплексных соединений металлов и, следовательно, о том, что их гидролитического осаждения не происходит. Такие же результаты были получены и в опытах с фульвокислотами.

Таким образом, при постепенной эволюции щелочно-кислотных свойств среды в сторону повышения рН, в опытах на фоне дистиллированной воды в течение длительного времени в присутствии органических компонентов не происходит отделения меди от свинца. В то же время при условии отсутствия орга-

ических компонентов, имелся определенный интервал значений pH, вполне обычных для природных вод, в котором образовывались осадки меди и свинца, не содержащие цинка. Образование в растворах комплексных соединений металлов с гумусовыми кислотами приводило к отсутствию осаджений в среде, близкой к нейтральной и щелочной.

Система $\text{CuSO}_4 - \text{PbSO}_4 - \text{ZnSO}_4$ — морская вода

Опыты на фоне морской воды нормальной солености. Морская вода пониженной солености уменьшала соосаждение свинца с основным хлоридом меди, но наиболее отчетливое разделение осадков было достигнуто в опытах на фоне морской воды нормальной и повышенной солености.

Морская вода нормальной солености, использованная в опытах, характеризовалась величиной pH 7,80, Eh 480 мВ. Результаты опытов при постоянных pH приводятся в табл. 28. При pH 5,80 в опыте 29 начинается осаждение меди и свинца. Понижение концентраций наибольшее через 70 суток; в последующий период времени они снова увеличиваются. Через 300 суток убыль концентраций свинца и меди в этом опыте весьма невелика. Такой же ход изменения концентраций этих двух металлов в зависимости от времени выдержки опытов наблюдается во всех слабокислых растворах вследствие влияния процессов соосаждения. Но через 300 суток выдержки в этих растворах, а также в нейтральной среде (опыт 31, pH 7,08) остаточная концентрация свинца значительно выше, чем меди. Процессы соосаждения в данной серии опытов не играли такой существенной роли, как это наблюдалось в дистиллированной воде. Катионы морской воды Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , присутствующие в значительно больших концентрациях по сравнению со свинцом, способны насыщать емкость поглощения образующегося тонкодисперсного медного состава, поэтому сорбционное соосаждение свинца на этом осадке уменьшалось, вследствие чего могло сохраняться различие, свойственное процессам химического осаждения свинца и меди. Кроме того, определенное влияние на осаждение этих металлов может иметь присутствие ионов хлора в растворе. Ионы хлора способны легко вытеснять молекулы воды из гидратных оболочек аквакатионов и образовывать хлоридные ацидокомплексы и ионы различного заряда — от катионов типа $[\text{MCl}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]^+$ до анионов типа $[\text{MCl}_m]^{-z}$ (Шляпников, 1970; Колонин, Аксенова, 1970 и др.). При тех концентрациях ионов хлора, которые имеются в морской воде, согласно имеющимся в литературе данным и проведенным расчетам, медь может образовывать главным образом катионные комплексы типа $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ или $[\text{CuCl}]^+$, а также нейтральный комплекс CuCl_2^0 , свинец в свою очередь $[\text{PbCl}(\text{H}_2\text{O}_5)]^+$ или $[\text{PbCl}]^+$, $[\text{PbCl}_2]^0$ и в меньшей степени $[\text{PbCl}_3]$. Однако со-

Результаты анализа жидких фаз опытов 28—35, мг/л
(Система $\text{CuSO}_4 - \text{PbSO}_4 - \text{ZnSO}_4$ — морская вода
нормальной солености при постоянных рН)

№ опыта	Время выдержки, сутки	рН	Eh, мВ	Cu	Pb	Zn
28	0 } 300 }	5,28	530	10 10	10 10	10 10
29	0 } 70 } 200 } 300 }	5,80	510	10 5,83 8,50 9,50	10 7,0 9,71 9,70	10 10 10 10
30	0 } 70 } 200 } 300 }	6,40	495	10 0,75 1,03 0,91	10 5,0 9,38 9,29	10 10 10 10
31	0 } 70 } 200 } 300 }	7,08	490	10 0,41 0,20 0,20	10 0,38 2,2 4,5	10 10 10 10
32	0 } 70 } 200 } 300 }	7,80	455	10 0,34 0,12 0,10	10 0,24 0,22 0,22	10 1,1 0,68 0,66
33	0 } 70 } 200 } 300 }	8,20	410	10 0,35 0,09 0,09	10 0,25 0,23 0,21	10 0,57 0,50 0,43
34	0 } 300 }	9,0	375	10 0,10	10 0,10	10 0,023
35	0 } 300 }	10,0	350	10 0,017	10 0,01	10 0,01

гласно данным Г. Р. Колонина, А. Б. Птицына (1974) процент закомплексованности свинца при этом значительно больше, чем меди. Кроме того, медь при достижении определенного уровня рН способна образовывать малорастворимый основной хлорид — атакамит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, причем зародышеобразование атакамита, очевидно, связано с комплексом CuCl^+ в растворе (Sharkey, Lewin, 1971). Образование атакамита устанавливается в осадках данной серии опытов, и растворимость его, согласно «гомоинному эффекту», уменьшается с ростом концентрации ионов хлора в растворе. Вместе с тем увеличение концентрации ионов хлора повышает устойчивость свинца в растворе в виде хлорокомплексов, и, таким образом, различие в устойчивости меди и свинца в определенном интервале рН становится более отчетливым. Очевидно, роль описанных процессов комплексообразования должна увеличиваться с ростом солености морской воды, поскольку при этом увеличивается концентрация хлоридов. Этот факт способствует более четкому проявлению различных свойств меди и свинца.

Характер осаждения цинка, по сравнению с предыдущими сериями опытов, не изменяется, т. е. поведение цинка весьма стабильно при всех вариантах изменения состава среды. В области рН от 5,8 до 7,5—7,8 образовывались медь и свинец-содержащие осадки, свободные от цинка. В сильнощелочной среде (опыты 34 и 35, рН 9,0 и 10,0) происходит интенсивное осаждение CaCO_3 из морской воды в виде арагонита. Вследствие соосаждения металлов с CaCO_3 концентрации их падают ниже 0,01 мг/л (рис. 15).

Серия опытов с исходными концентрациями металлов по 2 мг/л показала, что система при малых исходных концентрациях характеризуется более медленным достижением относительно равновесного состояния, особенно в слабокислой области рН. Обращает на себя внимание тот факт, что остаточные концентрации свинца в системах с исходными концентрациями 10 и 2 мг/л при одних и тех же рН неодинаковы. По-видимому, эти концентрации не являются термодинамически равновесными, поскольку на поведение металлов в известной мере влия-

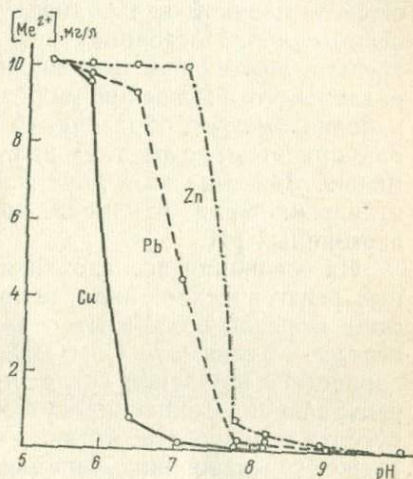


Рис. 15. Зависимость концентрации металлов от величин рН растворов в опытах на фоне морской воды нормальной солености

ют процессы соосаждения, хотя в морской воде это влияние уменьшается по сравнению с дистиллированной.

Следует отметить, что при исходных концентрациях металлов 2 мг/л различие концентраций меди и свинца в слабокислой и близнеутральной средах меньше, чем в опытах с исходными концентрациями 10 мг/л, а следовательно, возможность разделения этих двух металлов несколько уменьшается.

В том случае, если начальные величины рН растворов не сохраняются постоянными, а изменяются в силу буферных свойств морской воды, дифференциация металлов выражена очень слабо. Постоянная нейтрализация начально слабокислой среды в опытах при изменяющихся рН уменьшает возможности раздельного осаждения меди и свинца. Этому же способствует и более быстрое образование осадков при увеличении рН, так как при этом возрастает роль процесса соосаждения свинца с медью. Действие этих двух факторов приводит к менее четкому отделению меди от свинца, по сравнению с серией опытов при постоянных рН.

На основании исследования осадков под микроскопом и данных рентгеновского анализа можно заключить, что в опытах на фоне морской воды медь осаждается в виде только одного минерала — атакамита $\text{Cu}_2(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. Степень его раскристаллизованности в щелочной среде меньше, чем в слабокислой и близнеутральной. Свинец присутствовал в осадках в виде гидроцеруссита и церуссита, а цинк — гидроцинкита. Установлено было также, что в осадках наиболее щелочной среды (опыты 33,34) присутствует CaCO_3 в виде арагонита.

Опыты на фоне морской воды удвоенной солености. Нами отмечалось, что отчетливая дифференциация металлов в среде морской воды, которая не наблюдалась в дистиллированной и речной воде, определяется, по-видимому, в основном двумя факторами. Первый — присутствие катионов солей морской воды в значительных концентрациях, которые способны насыщать емкость поглощения образующихся осадков и препятствовать тем самым адсорбционному соосаждению свинца. Второй — присутствие хлор-иона способствует быстрейшему осаждению меди в виде основного хлорида — атакамита (как только концентрация ионов OH^- достигает необходимой для этого величины). В то же время свинец при большой концентрации Cl^- становится в известной мере устойчивее в растворе, вследствие образования хлоридных комплексов. В морской воде удвоенной солености действие этих факторов, очевидно, усиливается при условии, если карбонатность этой среды невысока, поскольку рост концентрации растворенных карбонатов несомненно вызывает более быстрое осаждение свинца, образующего осадки только карбонатного состава — церуссита и гидроцеруссита. Для проверки этого положения была поставлена серия опытов на фоне морской воды удвоенной солености.

Опыты показали, что увеличение солености морской воды при невысокой карбонатности, обуславливающей величины рН в пределах 6,5—7,3, приводит к еще более отчетливому отделению меди от свинца и цинка по сравнению с морской водой нормальной солености. Так, в последнем случае при рН 7,08 в растворе оставалось Рb 4,5 мг/л, а при удвоенной солености — 7,0 мг/л Рb. Значительно различие концентраций свинца и меди

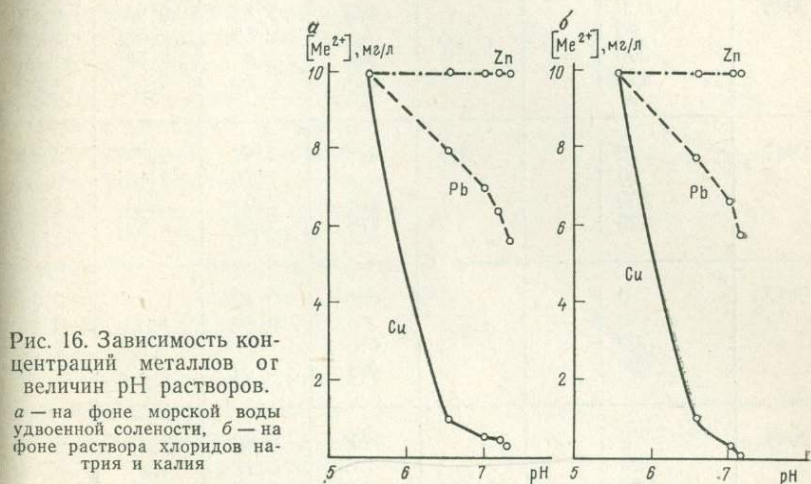


Рис. 16. Зависимость концентраций металлов от величин рН растворов.

а — на фоне морской воды удвоенной солености, б — на фоне раствора хлоридов натрия и калия

в морской воде удвоенной солености и в слабощелочной среде при рН 7,32. Цинк в исследованном интервале рН не осаждался (рис. 16).

Система Cu—Pb—Zn — гуминовые кислоты — мореная вода

Рассмотрим далее, как изменяется процесс осаждения и дифференциации металлов на фоне морской воды в том случае, когда они присутствуют в растворах в форме комплексных соединений с гуминовыми и фульвокислотами.

Серия опытов при постоянных рН (табл. 29) показала, что в среде морской воды в широком интервале рН наблюдалась коагуляция гуминовых кислот. Однако полное осаждение гуминовых кислот наблюдалось только в сильнощелочной среде. Объясняется это тем, что насыщение гуминовых кислот катионами Ca и Mg морской воды, вызывающее их коагуляцию, резко возрастает только в сильнощелочной среде (Кононова, 1963).

При всех значениях рН растворов остаточные концентрации свинца в 1,5—3 раза выше, чем меди. Таким образом, медь переходит в осадок быстрее и в больших количествах, чем свинец. Разделение меди и свинца при осаждении их из растворов гуминовых кислот в морской воде нормальной солености

Результаты анализа жидких фаз опытов 2040—2044 при постоянных рН, мг/л
(Исходное содержание Cu 4,54, Pb 6,85, Zn 1,10)

№ опыта	Выдержка, сутки	рН	Eh, мВ	Cu	Pb	Zn
2040	0	6,68	493	1,83	0,93	0,83
	90		—	2,55	2,00	1,00
	300		498	2,86	4,50	1,00
	420		483	2,80	3,50	1,00
2041	0	6,32	483	1,17	0,83	0,71
	90		—	1,75	2,66	0,75
	300		488	2,65	3,00	1,00
	420		476	2,16	3,50	1,00
2042	0	7,02	459	0,72	0,29	0,66
	90		—	0,86	1,37	0,66
	300		446	1,61	1,70	0,77
	420		460	1,10	2,00	0,66
2043	0	7,60	443	0,68	0,36	0,32
	90		—	0,47	1,25	0,42
	300		443	0,67	1,20	0,58
	420		445	0,65	1,80	0,60
2044	0	8,40	429	0,53	0,11	0,13
	90		—	0,50	0,72	0,12
	300		419	0,85	1,45	0,06
	420		425	0,70	1,30	0,05

Таблица 30

Равновесные концентрации ионов меди и свинца в морской воде
нормальной солености при постоянных рН, мг/л

Опыты с гуминовыми кислотами			Опыты без гуминовых кислот		
Исходная величина рН	Cu	Pb	Исходная величина рН	Cu	Pb
5,68	2,80	3,50	5,68	9,50	9,70
6,32	2,16	3,20	6,30	0,91	9,29
7,02	1,10	2,23	7,08	0,20	4,50
7,60	0,70	1,83	7,80	0,10	0,22
8,40	0,70	1,50	8,20	0,09	0,21

протекает так же, как и в опытах без участия гуминовых кислот. Однако следует отметить более высокую остаточную концентрацию меди и свинца в опытах в присутствии гуминовых кислот в щелочном интервале значений рН, а для меди — и в слабокислой среде (табл. 30).

Таким образом, экспериментально подтверждается, что при прочих равных условиях медь и свинец, вступая в комплекс с гуминовыми кислотами, становятся более устойчивыми в растворе, менее подвержены гидролизу. Тем самым повышается их миграционная способность даже в морской воде нормальной солености.

Наблюдение над процессом осаждения металлов во времени в системах с гуминовыми кислотами показало, что большую роль играют явления адсорбции, соосаждения, коагуляции. Как видно из данных рис. 17, в первые часы осаждения остаточные концентрации меди и свинца во всем исследованном интервале рН находятся в минимуме. Дальнейшая судьба металлов различна. Свинец и медь в разной степени десорбируются и снова возвращаются в раствор. Часть из них связывается оставшимися в растворе гуминовыми кислотами в растворимый комплекс, часть находится в другой форме.

Полученные в морской воде осадки в данной серии опытов имеют темно-коричневый цвет и состоят из двух фракций: органической и минеральной. Темно-коричневая окраска осадков объясняется наличием гуминовых кислот. Последние присутствуют в осадках всех опытов. При рН 5,60 и более в осадках

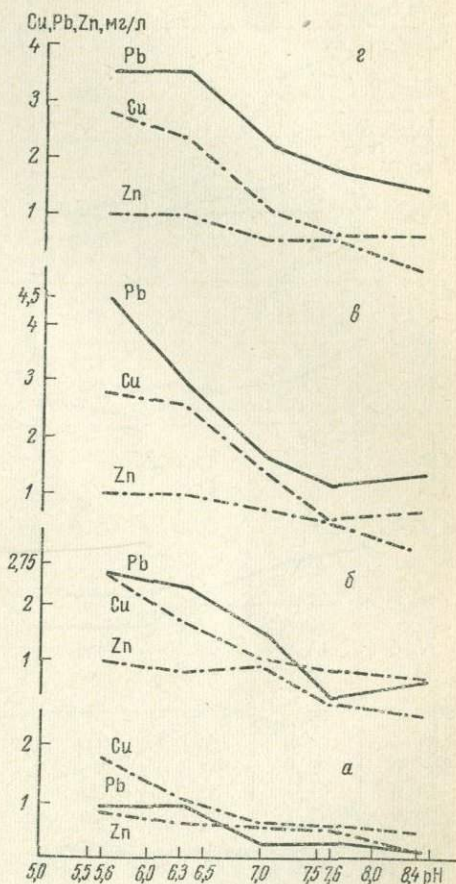


Рис. 17. Зависимость концентраций металлов от величин рН растворов в присутствии гуминовых кислот в опытах на фоне морской воды.

а — 2 ч, б — 180 суток, в — 300 суток, г — 360—400 суток

присутствовал также атакамит в виде мелких бесцветных кристалликов слегка удлиненной формы, образующих пластинчатые агрегаты. При $pH > 6,32$ в осадках обнаруживается, кроме того, церуссит. В опытах с более высокими pH присутствует также гидроцеруссит и арагонит.

Серия опытов при изменяющихся pH показала, что в силу повышения начально низких pH в морской воде осаждение металлов протекало полнее и их остаточные концентрации были ниже, чем при постоянных pH . Наибольшее разрушение комплексов происходило при исходной величине pH около 6,3. Как и при постоянных pH , осаждение меди протекало быстрее и в больших количествах по сравнению со свинцом.

Система $Cu - Pb - Zn -$ фульвокислоты — морская вода

Результаты опытов при постоянных величинах pH приводятся в табл. 31. Комплексы металлов с фульвокислотами, насыщенные основаниями (Ca, Mg морской воды), более растворимы, чем аналогичные соединения с гуминовыми кислотами. Поэтому остаточные концентрации металлов в рассматриваемой серии опытов выше. Кривые изменения

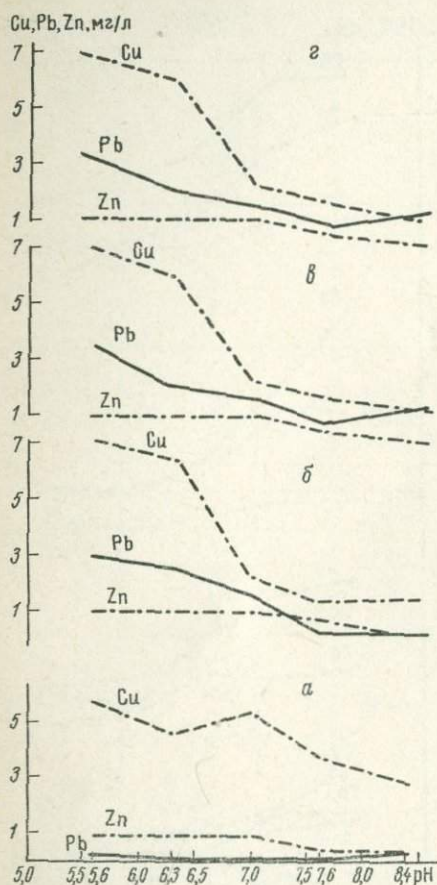


Рис. 18. Зависимость концентраций металлов от величин pH растворов в присутствии фульвокислот в опытах на фоне морской воды.

а — 2 ч, б — 180 суток, в — 300 суток, г — 360—400 суток

концентраций металлов в растворах в зависимости от pH представлены на рис. 18.

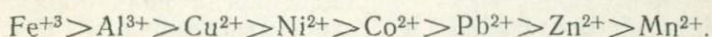
Особенностью системы с фульвокислотами является более высокая остаточная концентрация меди в растворах в слабокислой среде по сравнению со свинцом. В опытах, поставленных в нейтральной и слабощелочной средах, остаточные кон-

Результаты анализа жидких фаз опытов 2055—2059, мг/л

№ опыта	Выдержка, сутки	pH	Eh, мВ	Cu	Pb	Zn
Исходные		5,64	497	7,22	3,48	1,00
2055	0	5,64	—	5,75	0,25	1,00
	90		—	6,50	2,86	0,90
	300		501	7,00	3,48	1,00
	420		490	7,00	3,30	1,00
2056	0	6,35	487	4,58	0,09	1,00
	90		—	6,65	1,50	1,00
	300		483	6,00	2,00	1,00
	420		580	6,00	2,00	1,00
2057	0	7,05	469	5,37	0,09	1,00
	90		—	3,14	1,08	1,00
	300		461	2,40	1,60	1,00
	420		470	2,30	1,50	1,00
2058	0	7,60	437	3,92	0,08	0,50
	90		—	2,00	0,27	0,59
	300		441	1,66	0,73	0,53
	420		456	1,70	0,75	0,50
2059	0	8,40	411	2,93	0,37	0,17
	90		—	1,44	0,87	0,14
	300		420	1,25	1,15	0,10
	420		425	1,00	1,12	0,20

центрации этих металлов близки между собой. Объясняется это тем, что фульвокислоты с медью дают более устойчивые комплексы, чем со свинцом в слабокислой среде (Shnitzer, Hofman, 1967).

Полученные результаты хорошо согласуются и с данными Н. Лонга (Long, 1970). По этим данным фульвокислоты с металлами образуют многоядерные комплексы, константа устойчивости которых зависит от значений pH и ионной силы раствора. При постоянном pH и Eh раствора ряд устойчивости комплексов в слабокислой среде по Н. Лонгу следующий:



Таким образом, в присутствии фульвокислот в слабокислой среде изменяется порядок осаждения металлов: свинец осаждается полнее и быстрее по сравнению с медью.

Дифференциация меди и свинца наблюдается уже в опыте 2055. Через 2 ч после постановки опытов в растворе остается лишь 0,25 мг/л Pb (это составляет 7% от исходного содержания свинца), тогда как медь почти полностью (79,6% исходного содержания) удерживается в растворе. При равновесном состоянии системы (через 360 суток) в жидкой фазе этого опыта остается меди 7,00 мг/л, свинца 3,30 мг/л.

В опыте 2056 через 350 суток в жидкой фазе остается 6,0 мг/л меди и 2,00 мг/л свинца. В опыте 2057 при равновесном состоянии обнаружено 2,30 мг/л Cu и 1,50 мг/л Pb. Еще больший разрыв в осаждении меди и свинца наблюдается в опыте 2058, особенно в первые сутки выдержки опыта. Полного удаления из растворов меди или свинца не было достигнуто даже при pH 8,40. Напротив, остаточные концентрации меди и свинца, особенно меди, даже в сильнощелочной среде остаются довольно высокими.

Более высокая остаточная концентрация меди в растворах этих опытов объясняется большей прочностью растворимых комплексов меди с фульвокислотами. Анализ твердых фаз под микроскопом показал, что в осадках опытов 2055—2059 большую часть минерального осадка составляют церуссит, гидроцеруссит и арагонит, меньшую — атакамит. Исходная концентрация цинка в растворе была невелика (1 мг/л), минеральных соединений цинка в осадке не обнаружено, по-видимому, цинк соосаждается вместе с фульватами свинца и меди.

Подобно опытам с гуминовыми кислотами, концентрация металлов в морской воде, в зависимости от времени выдержки опытов, то уменьшается, то увеличивается. Причины этого явления уже рассматривались. В заключение отметим, что по сравнению с дистиллированной водой устойчивость меди и свинца с гумусовыми кислотами в морской воде резко падает.

Система $\text{CuSO}_4 - \text{PbSO}_4 - \text{ZnSO}_4 - \text{H}_2\text{S}$ на фоне морской воды

Основываясь на результатах экспериментальных работ, а также на данных, известных из литературы, можно прийти к выводу, что разделение металлов в процессе образования их сульфидов в морской воде, при достаточно больших концентрациях сероводорода в ней, вряд ли является возможным, поскольку остаточные концентрации металлов, равновесных с их сульфидами, весьма близки между собой, хотя величины произведений растворимостей сульфидов значительно различаются.

Вероятность дифференциации, очевидно, возрастает при малых концентрациях H_2S в растворе, когда роль образования комплексных соединений с гидросульфид-ионами невелика,

вследствие их малой концентрации, и различие растворимостей сульфидов больше. В этом случае могут происходить борьба за сульфидный ион, преимущественное осаждение наименее растворимого сульфида и дальнейшая миграция в растворах других металлов.

В. В. Щербина (1969) отмечает, что соответственно окислительно-восстановительным фациям земной коры могут быть выделены следующие окисно-сульфидные фации: 1) с близкими к норме сульфидно-окисными соотношениями, 2) с повышенной сульфидностью и 3) с пониженной сульфидностью (что является более частым случаем), когда у халькофильных элементов происходит интенсивная борьба за обладание сульфидным анионом, зависящая как от самих химических свойств элементов, так и от внешних условий: температуры, давления, величин рН и окислительно-восстановительных свойств среды.

В данной работе была сделана попытка уточнить возможность и условия дифференциации металлов при осаждении из растворов смеси их сульфатов на фоне морской воды, содержащей H_2S от 3 до 40 мг/л. В природных условиях водной среды осаждения, а также при диагенетических процессах в осадках, илах окислительно-восстановительная обстановка в большинстве случаев зависит от содержания кислорода в газовой и жидкой фазах или от соотношения кислорода и сероводорода, возникающего при процессах сульфатредукции. Количество кислорода в ряде случаев постоянно пополняется сверху при водообмене. Там, где кислород отсутствует, величина Eh определяется равновесной системой сероводород — сера: $S^{2-} \rightleftharpoons S^0 + 2\bar{e}$. Однако когда поступление сероводорода в растворы мало, остающийся кислород играет значительную роль и величины Eh определяются не только системой $S^{2-} \rightleftharpoons S^0 + 2\bar{e}$, а и соотношением концентраций сероводорода и кислорода. Такие условия создавались в проводившихся нами опытах. В этом случае существует значительное отклонение измеренных в экспериментальных растворах потенциалов от вычисленных для равновесной обратимой системы $S^{2-} \rightleftharpoons S^0 + 2\bar{e}$ в тех же условиях.

В табл. 32 приводятся результаты анализов жидких фаз проведенных опытов и краткая характеристика осадков. Остаточные концентрации металлов во всех экспериментальных растворах не отвечают термодинамической растворимости сульфидов. Исходные показатели рН и Eh измерялись в растворах, содержавших соли морской воды и растворенные сульфаты Cu, Pb и Zn, сразу после введения в них сероводорода. Это показатели растворов с неустановившимся еще равновесием и различной степенью осаждения сульфидов, поэтому в них часто не наблюдалось строго определенной корреляции между величинами рН и Eh. Через 48 ч устанавливалось относительно равновесное состояние между растворами и осадками, характе-

Результаты анализа жидких фаз опытов по осаждению сульфидов

№ опыта	Исходные показатели			При расфилтровке через 48 ч			В жидкой фазе, мг/л			Осадок
	H ₂ S, мг/л	pH	Eh, мВ	pH	Eh, мВ	Соединения серы, окисляемые иодом [ΣH ₂ S], мг/л	Cu	Pb	Zn	
110	3	3,06	456	3,14	517	Нет	7,22	10	10	Сульфиды меди
111	3	5,10	429	5,62	481	"	7,15	10	10	То же
112	3	7,10	397	6,96	461	0,68	1,05	2,25	10	Сульфиды меди, а также атакамит и гидроцеруссит
113	3	7,92	391	7,68	441	0,51	0,53	1,32	5,51	То же, и гидроцинкит
114	3	8,52	401	8,40	431	1,36	0,45	0,76	1,92	То же
105	5	3,0	401	3,10	503	Нет	2,50	10	10	Сульфиды меди
106	5	5,0	387	5,48	483	0,51	2,30	10	10	То же
107	5	7,0	421	7,10	451	1,19	1,46	3,30	10	То же, и гидроцеруссит
108	5	7,46	357	7,46	435	1,34	0,94	1,45	10	То же
109	5	8,30	363	7,90	429	1,53	0,74	1,25	1,7	Сульфиды меди и гидроцеруссит
100	10	3,0	411	2,78	490	Нет	1,15	10	10	Сульфиды меди и гидроцинкит
101	10	5,0	429	5,38	465	0,34	0,79	10	10	То же
102	10	7,0	420	7,0	421	1,23	0,49	1,25	10	То же, и гидроцеруссит
103	10	7,78	401	7,74	396	1,46	0,32	0,79	6,5	Сульфиды меди, гидроцеруссит и гидроцинкит
104	10	8,50	377	8,33	385	1,54	0,30	0,45	1,25	То же
115	20	3,02	158	3,10	473	Нет	0,06	2,86	7,21	Сульфиды меди, галенит и сфалерит
116	20	5,08	73	5,54	445	0,34	0,03	2,76	7,20	То же
117	20	6,50	-17	6,94	395	1,56	0,02	0,50	6,60	" "
118	20	7,50	-45	7,76	391	1,72	0,04	0,12	2,72	" "
119	20	8,50	-57	8,62	361	2,18	0,06	0,05	0,60	" "
120	40	3,08	133	3,06	151	Нет	0,004	0,04	0,47	Сульфиды меди, галенит, и сфалерит
121	40	5,06	31	4,08	169	2,02	0,004	0,003	0,48	То же
122	40	7,14	-83	7,40	201	2,56	0,004	0,003	0,30	" "
123	40	8,50	-102	8,64	50	3,14	0,004	0,003	0,50	" "

ризующееся, в силу связывания сульфид-ионов ионами металлов, более высокими величинами E_h по сравнению с исходным состоянием и по сравнению с морской водой, содержавшей такие же количества сероводорода, как и исходные экспериментальные растворы.

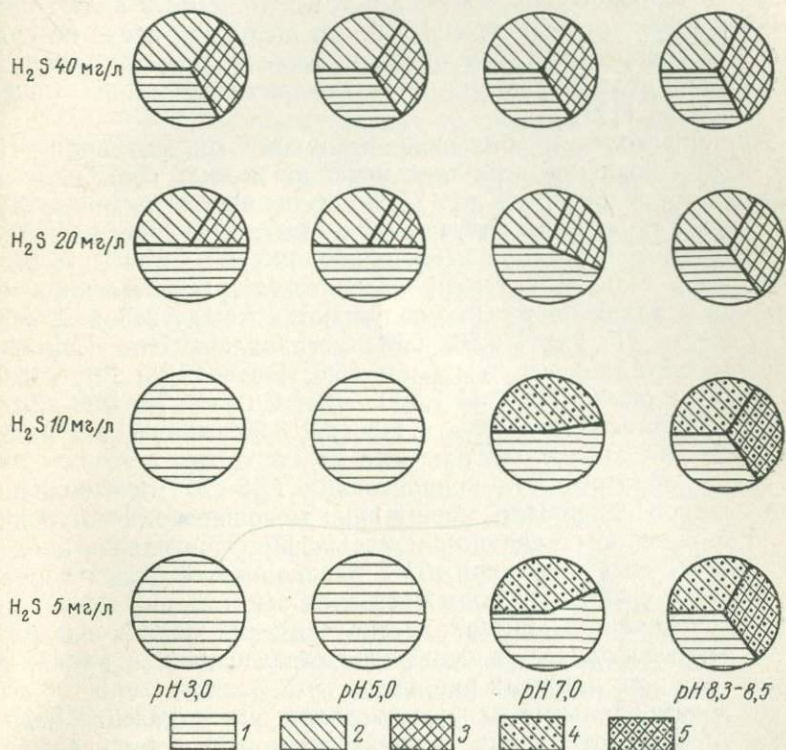


Рис. 19. Состав осадков при различных pH и концентрациях H_2S в морской воде.

1 — халькозин и ковеллин; 2 — галенит; 3 — сфалерит; 4 — церуссит и гидроцеруссит; 5 — гидроцинкит

Через 48 ч во всех опытах сульфид-ион не обнаружен, но имелись небольшие количества продуктов его окисления. Кислая среда при концентрации сероводорода 3 мг/л ($8,8 \cdot 10^{-5} M$) характеризовалась образованием чисто медных сульфидных осадков (ковеллина и халькозина). В осадках, образовавшихся в нейтральной и щелочной средах, наряду с сульфидами меди присутствовали свинец и цинк в виде карбонатных соединений (рис. 19). Несмотря на более значительную растворимость карбонатов и основных карбонатов по сравнению с сульфидами свинца и цинка, образование первых происходило вследствие более значительных концентраций CO_3^{2-} и OH^- в морской воде

по сравнению с концентрацией сульфид-иона, которая хотя и увеличивается с ростом pH, но недостаточна для связывания в виде сульфидных осадков не только меди, но также свинца и цинка.

В рассматриваемых опытах имеется различие в поведении свинца и цинка, выражающееся в том, что цинк в виде гидроцинкита начинает осаждаться в более щелочной среде по сравнению со свинцом и, таким образом, были получены осадки, содержавшие медь и свинец, но не содержавшие цинка (опыты 102, 107, 108, 112).

При переходе к большей исходной концентрации H_2S (20 мг/л) осаждение всех трех металлов в виде сульфидов начинается в кислой среде (pH 3), но степень их осаждения здесь различна. Так, осадок, полученный в опыте 115, содержал (если принять сумму металлов в осадке за 100%): Cu — 50,1; Pb — 33,96; Zn — 14,04%. По мере возрастания pH количества металлов в осадках постепенно сближаются между собой. В осадке из опыта 117 (pH 6,50—6,94) установлены следующие количества металлов (в %): Cu — 45,6; Pb — 43,35; Zn — 15,05; в осадке из опыта 118 (pH 7,50—7,76): Cu — 36,72; Pb — 36,43; Zn — 24,85; в осадке из опыта 119 (pH 8,50) количества металлов были приблизительно равными между собой.

Таким образом, при концентрации H_2S 20 мг/л большинство осадков содержало значительно меньшее количество цинка по сравнению со свинцом и медью. При повышении концентрации H_2S до 40 мг/л при pH 3 различие остаточных концентраций всех трех металлов в растворах значительно меньше; во всем исследованном интервале значений pH осадки содержат почти равные количества сульфидов меди, свинца и цинка, что иллюстрируется данными рис. 19.

Экспериментальные данные показали, что отделение меди в виде сульфида от свинца и цинка возможно в определенных ограниченных условиях среды, которые, по-видимому, недостаточно часто встречаются в природе. Однако процессу дифференциации сульфидов могут способствовать реакции замещения и электрохимического растворения. Образование сульфидного осадка, хотя бы в небольшом количестве, должно оказывать несомненно влияние на дальнейший процесс осаждения сульфидов. Кроме того, не исключается электрохимическое взаимодействие частиц осажденных сульфидов различных металлов между собой.

Замещение менее растворимыми сульфидами сульфидов других металлов в осадке при взаимодействии их с растворами, содержащими ионы металла, который образует менее растворимый сульфид, известно давно. Такие реакции, протекающие при нормальных условиях температуры и давления, изучены в природных условиях в зонах окисления и вторичного обогащения сульфидных месторождений. Представляется возможным, что

реакции замещения могут играть определенную роль в формировании преимущественно медных сульфидных осадков в морских бассейнах, особенно если условия осаждения изменяются от восстановительных, с достаточным для осаждения всех трех металлов количеством сульфидного иона, к менее восстановительным, с недостатком сероводорода.

Нами было поставлено несколько опытов, служащих еще одним подтверждением обогащения медью сульфидных осадков под влиянием свежих порций металлосодержащих растворов.

Исходные сульфидные осадки готовились из раствора смеси сульфатов Cu, Pb и Zn с добавлением 60 мг/л H_2S при pH 6,0 и Eh 41 мВ. Осадки промывались при изоляции от окисления водой, лишенной кислорода. Каждый осадок содержал по 20 мг Cu, Pb и Zn в сульфидной форме. К отфильтрованным и промытым осадкам приливались растворы смеси сульфатов трех металлов с добавлением солей морской воды, приготовленных на воде, лишенной кислорода (опыты 125—127), а в двух опытах (128 и 129) с добавлением 5 мг/л H_2S . Взаимодействие осадков с растворами продолжалось в течение 7 дней, после этого жидкие фазы отделялись от твердых и анализировались. Результаты анализов и исходные данные при постановке опытов приводятся в табл. 33.

В опытах 125—127 (без прибавления H_2S) наблюдалась зависимость степени осаждения меди и вытеснения в раствор свинца и цинка от pH среды: в самой кислой среде эти процессы выражены несколько слабее (опыт 127), чем при более высоких pH (опыт 126 и 125). Миллимолярное количество перешедшей в осадок меди во всех этих опытах не эквивалентно перешедшей в раствор сумме миллимолярных количеств свинца и цинка, которая более высока. Это заставляет предполагать, что кроме процесса замещения медью свинца и цинка в осадках в этих опытах имел место также процесс электрохимического растворения сульфидов, который может протекать в присутствии и отсутствии кислорода. Согласно работам ряда исследователей (Свешников, 1958; Свешников, Рысс, 1964), степень растворения более электроположительных минералов в смеси значительно уменьшается; эффект электрохимического растворения проявляется более четко в нейтральной и щелочной средах по сравнению с кислой средой.

Наиболее электроположительными минералами в наших опытах являлись сульфиды меди; процесс электрохимического растворения осадков имел ту же направленность, что и процесс замещения более растворимых сульфидов менее растворимыми путем взаимодействия осадка с растворами. Таким образом, осадки обеднялись свинцом и цинком, а содержание меди в них возрастало. Присутствие небольших количеств сероводорода в опытах 128—131 не изменило по существу полученных результатов. Содержание металлов в осадках приводится в табл. 34.

Результаты опытов по взаимодействию металлосодержащих растворов
с сульфидной твердой фазой

№ опыта	Исходный раствор						Раствор после осаждения в присутствии сульфидного осадка						Перешло в осадок Cu		Перешло в раствор из осадка			
	pH	Eh, мВ	В жидкой фазе, мг/л				pH	Eh, мВ	мг/л				мг/л	ммоль/л	Pb		Zn	
			Cu	Pb	Zn	H ₂ S			Cu	Pb	Zn	H ₂ S			мг/л	ммоль/л	мг/л	ммоль/л
125	5,46	421	10	10	10	—	5,86	412	0,5	20,56	27,0	—	9,50	0,15	10,56	0,051	17,0	0,26
126	5,10	415	10	10	10	—	5,98	402	1,10	20,33	25,33	—	8,90	0,14	10,33	0,050	15,33	0,23
127	3,10	435	10	10	10	—	3,44	457	3,60	17,22	20,5	—	6,40	0,10	7,22	0,034	10,50	0,16
127 ^a	3,50	430	10	10	10	—	3,62	440	2,80	18,42	22,8	—	7,20	0,11	8,42	0,041	12,8	0,20
128	6,40	401	10	10	10	5	6,70	431	0,02	20,7	22,0	Нет	9,98	0,15	10,7	0,050	12,0	0,18
129	5,80	421	10	10	10	5	5,90	441	0,02	21,6	28,0	.	9,98	0,15	11,6	0,056	18,0	0,27
130	3,20	400	10	10	10	10	3,40	448	0,01	19,56	21,2	.	9,99	0,16	9,56	0,046	11,2	0,17
131	5,0	430	10	10	10	10	5,30	440	0,01	20,40	21,8	.	9,99	0,16	10,4	0,05	11,8	0,18

Влияние величины рН исходного раствора на состав осадков показано на рис. 20. В присутствии сероводорода в морской воде растворимые комплексные соединения металлов с гумусовыми кислотами разрушаются с образованием осадка сульфидов металлов.

Проведенные исследования показывают, что при концентрациях H_2S 25—40 мг/л присутствие в исходных растворах металлов в виде комплексов с гуминовыми кислотами не изменяет их дифференциации. Порядок осаждения, соотношение остаточных концентраций металлов в растворе и формы соединения их в осадке остаются без изменений.

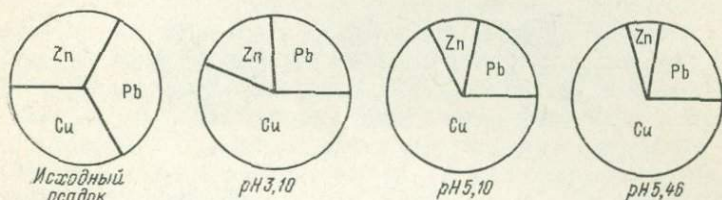


Рис. 20. Изменение состава сульфидного осадка при взаимодействии с металлосодержащими растворами

Замена в этих системах гуминовых кислот фульвокислотами не изменяла полученных ранее закономерностей. Отличие от систем с гуминовыми кислотами отмечается только в поведении цинка: в системах с фульвокислотами цинк из растворов не осаждается. Влияние комплексов гуминовых кислот с медью, свинцом и цинком на дифференциацию металлов при осаждении их сульфидов появляется только при небольших концентрациях H_2S (10 мг/л). В этом случае в кислой среде (рН 2,80—3,78) образуются смешанные свинцово-медные сульфидные

Таблица 34

Состав осадков, полученных в опытах 125—131

№ опыта	Исходная величина рН	Сu	Pb	Zn
		в % к сумме металлов в осадке		
125	5,46	70,34	22,51	7,15
126	5,10	66,84	22,36	10,80
127	3,10	54,24	26,25	19,51
127 ^a	3,50	59,15	25,19	15,66
128	6,40	63,41	19,67	16,92
129	5,80	74,25	20,80	4,95
130	3,20	60,92	21,21	17,67
131	5,0	62,76	20,05	17,19

осадки, но количество перешедшего в осадок свинца намного больше, чем меди. В аналогичных опытах без гуминовых кислот наблюдалась обратная закономерность. Это объясняется большей устойчивостью комплексов меди с гуминовыми кислотами

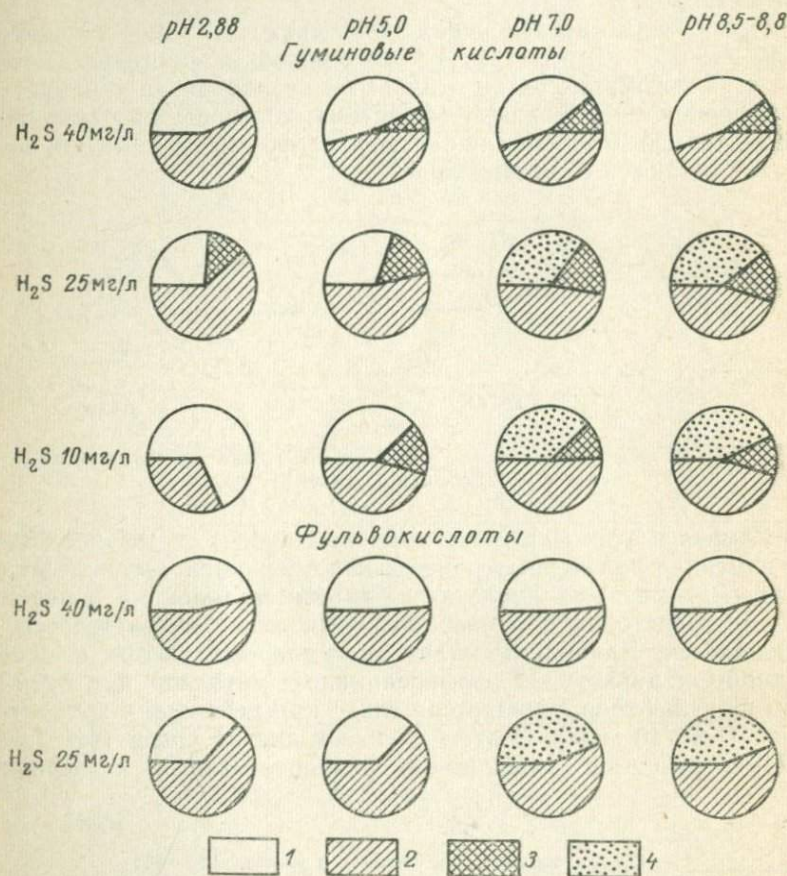


Рис. 21. Состав осадков при различных pH и концентрациях H_2S в морской воде в присутствии гуминовых и фульвокислот.

1 — галенит; 2 — халькозин и ковеллин; 3 — сфалерит; 4 — гидроцеруссит и церуссит

в отличие от свинец- или цинк-гуминовых комплексов. В нейтральной и щелочной средах, где усиливается коагуляция гуминовых кислот под влиянием солей морской воды, это различие в устойчивости комплексов не играет существенной роли. Здесь в осадках в большом количестве находятся сульфиды меди, а свинец и цинк в растворе оказываются более устойчивыми. Состав осадков в зависимости от pH исходных растворов приводится на рис. 21.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют установить условия осаждения металлов и охарактеризовать твердые фазы, образующиеся в средах различного химического состава.

Скорость процессов осаждения всех трех металлов в окислительной обстановке зависит от состава среды, определяющего, в частности, ее буферные свойства. Во многих случаях малая скорость реакций осаждения из растворов низких концентраций и достижения стабильных состояний может являться фактором, значительно увеличивающим подвижность металлов в природных растворах. Отметим в связи с этим, что расчетные поля устойчивости соединений металлов (в координатах pH и Eh) отражают, как известно, лишь равновесные соотношения, которые часто не достигаются в природных условиях. Поэтому они не характеризуют процессы осаждения металлов, их скорость и некоторые возникающие при этом твердые фазы, термодинамически метастабильные, но способные к длительному существованию в гипергенных условиях.

В опытах на фоне дистиллированной воды начало осаждения Cu , Pb и Zn относилось соответственно к pH 5,7; 7,15 и 7,70. Скорости осаждения металлов были весьма малы.

Осадки всех трех металлов в этих условиях представлены основными солями, причем для свинца и цинка это карбонатные соединения — гидроцеруссит и гидроцинкит, образующиеся за счет поглощения CO_2 атмосферы, медь же осаждается в виде основных сульфатов — познякита и брошантита; последний является устойчивой твердой фазой для слабокислой среды, а в близнеутральной и щелочной переходит в окись меди — тенорит. Отметим, что опыты позволили определить условия образования познякита — гидратированного основного сульфата меди, редкость которого в природе соответствует его метастабильности, наблюдавшейся в опытах. Гидроцеруссит, который по расчетным данным является индикатором щелочной среды, был обычной устойчивой формой выделения свинца при весьма малом содержании карбонатных компонентов в растворе.

Для всех трех металлов характерно увеличение растворимости их соединений в морской воде вследствие увеличения ионной силы раствора и комплексообразования. Но для каждого из металлов действие этих факторов проявляется с различной степенью интенсивности. Вследствие буферных свойств морской воды первоначально кислые растворы быстро нейтрализуются

и начало осаждения металлов сдвигается в область более низких исходных величин рН.

Характерным для морской воды свинецсодержащим осадком в окислительных условиях является карбонат свинца — церуссит. Произведение растворимости церуссита в морской воде приблизительно в 100 раз больше, чем в дистиллированной. Первичным осадком меди в морской воде во всем исследованном интервале исходных значений рН является ее основной хлорид — атакамит; цинк, как и в дистиллированной воде, осаждается только в виде основного карбоната — гидроцинкита. Эффект комплексообразования в морской воде более значителен для свинца, чем для меди. Согласно данным, полученным Г. Р. Колониным и А. Б. Птицыным (1974), при 25°С и концентрации ионов хлора, приблизительно соответствующей морской воде, свинец гораздо более значительно связан в хлорокомплексы (как уже упоминалось, главным образом $PbCl^+$), чем медь. Кроме того, в щелочной среде морской воды медь осаждается, образуя с ионами хлора малорастворимую основную соль — атакамит, тогда как образование хлоридных растворимых комплексов свинца несколько задерживает его осаждение. Таким образом, возрастание хлоридного засоления при щелочной или нейтральной реакции раствора должно больше увеличивать подвижность свинца, чем меди. Эффективность комплексообразования в морской воде для цинка наименьшая, что соответствует небольшой прочности его комплексных соединений.

При двукратной солёности морской воды растворимость соединений металлов еще более увеличивается, но при величинах рН, обычных для природных морских вод, в этой среде возникало пересыщение по $CaCO_3$ и осаждался арагонит, с которым соосаждались медь, свинец и цинк. Соосаждение проявлялось отчетливо при большой массе выпадающего арагонита в наиболее щелочной среде и вызывало падение остаточных концентраций металлов ниже предела, соответствующего растворимости их соединений в морской воде.

Соосаждение, как известно, является тем процессом, который извлекает из раствора с наибольшей полнотой содержащиеся в нем микрокомпоненты, поскольку твердая карбонатная фаза в момент формирования обладает чрезвычайно высокой дисперсностью и адсорбционной способностью, а кроме того, при этом нередко формируются изоморфные минералы. Примером аналогии этого явления, наблюдавшегося при экспериментах, в природе является обнаружение А. А. Куденко и А. Г. Куденко (1971) больших количеств изоморфного свинца в карбонатных породах в пределах рудного поля одного из полиметаллических месторождений. Поэтому хемотропное карбонатообразование, очевидно, в целом ряде случаев может являться спосо-

бом первичной концентрации в осадках некоторых рудных элементов.

В обстановке окислительной геохимической фации дифференцированное осаждение меди и свинца реализуется лишь при наличии определенных, ограниченных узкими пределами, условий среды. Соосаждение свинца с медью в среде пресных вод сглаживало или полностью ликвидировало различие величин рН начала осаждения меди и свинца, наблюдавшееся при осаждении из моносолевых растворов CuSO_4 и PbSO_4 . Различия в поведении меди и свинца проявляются в среде морской воды и становятся более четкими с возрастанием ее солёности при том условии, что величины рН, необходимые для отделения медного осадка от свинца, устойчиво сохраняются на определенном уровне (рН 7,2—7,3). Характерной особенностью цинка являлась его способность сохранять высокую миграционную способность при всех исследованных вариантах изменения состава среды.

На основании полученных данных можно заключить, что в природных пресных водах, содержащих гуминовые и фульвокислоты, медь, свинец и цинк будут находиться преимущественно в растворе. Выпадение их в осадок наблюдалось в морской воде при коагуляции гумусовых кислот под воздействием катионов морской воды (прежде всего кальция и магния). Присутствие гуминовых кислот не изменяет порядка дифференциации металлов. Фульвокислоты повышают устойчивость меди в растворах больше, чем свинца, поэтому в их присутствии в среде морской воды он осаждается быстрее, чем медь. Следует, однако, отметить, что роль фульвокислот в бассейне седиментации, очевидно, преимущественно стабилизирующая, так как остаточные концентрации металлов в присутствии этих кислот намного выше, чем в системах без органических кислот.

Условия, благоприятные для разделения меди и свинца, могут, очевидно, реализоваться в морских бассейнах вблизи источников питания их пресными водами. Величины рН 7,0—7,25 характерны часто для вод в авандельтах некоторых рек (Тягеева, Тихомирова, 1962) и других прибрежных вод, содержащих растворенное органическое вещество, аэробное разложение которого с выделением CO_2 снижает рН растворов. Поровые воды осадков прибрежной части морских бассейнов также часто имеют рН не более 7,0—7,2.

В обстановке слабовосстановительной геохимической фации, при величинах E_h растворов, определяющихся соотношением в них O_2 и H_2S , дифференцированное осаждение сульфидов меди, свинца и цинка ограничивается узкими пределами рН и концентрации H_2S . Однако сульфидный осадок может обогащаться медью за счет реакций замещения и электрохимического растворения. Эти реакции известны и подтвердились еще раз проведенными опытами применительно к выбранным условиям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. М., Изд-во ИЛ, 1953. 520 с.
- Гаррельс Р. М. Некоторые значения свободной энергии, найденные на основании геологических соотношений.— В кн.: Термодинамика геологических процессов. М., 1960, с. 130—141.
- Гаррельс Р. М. Минеральные равновесия. М., Изд-во ИЛ, 1962. 306 с.
- Гаррельс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968. 367 с.
- Керн Р., Вайсброд А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М., «Мир», 1966. 276 с.
- Книпович Ю. Н. Морачевский Ю. В. Анализ минерального сырья. М., Госнаучтехиздат, 1956. 1055 с.
- Колонин Г. Р., Аксенова Т. П. Исследование комплексообразования некоторых тяжелых металлов в растворах NaCl.— «Геохимия», 1970, № 11, с. 1381—1385.
- Колонин Г. Р., Птицин А. Б. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск, «Наука», 1974, с. 102.
- Кононова М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М., Изд-во АН СССР, 1963. 314 с.
- Краускопф К. Б. Факторы, контролирующие концентрации тринадцати редких металлов в морской воде.— В кн.: Геохимия литогенеза. М., 1963, с. 294—338.
- Куденко А. А., Куденко А. Г. Об изоморфном свинце в карбонатах карбонатных пород.— В кн.: Международный геохимический конгресс (тезисы докладов). М., 1971, с. 887—890.
- Ларсен Е., Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. М., «Недра», 1965. 464 с.
- Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во ИЛ, 1954. 400 с.
- Левченко В. И. Об окислительно-восстановительном потенциале системы серы.— В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 17. М.—Л., 1950, с. 78—81.
- Листова Л. П., Рябинина А. А. Экспериментальное исследование осаждения некоторых соединений меди.— «Геохимия», 1972, № 11, с. 1380—1387.
- Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., Изд-во АН СССР, 1964. 364 с.
- Манская С. М., Дроздова Т. В. Органическое вещество осадочных пород.— В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., 1971, с. 143—166.
- Меленьев Б. Н., Иваненко В. В., Памфилова Л. А. О растворимости сульфида цинка в водных растворах.— «Докл. АН СССР», 1963, т. 153, № 1, с. 184—186.
- Меленьев Б. Н., Иваненко В. В., Памфилова Л. А. Исследование растворимости сфалерита в водных растворах различной кислотности.— «Докл. АН СССР», 1965, т. 161, № 5, с. 687—690.
- Могаровский В. В., Тарновский Г. Н., Васильев Е. К. О гипогенном гидроцинкит.— «Докл. АН СССР», 1965, т. 161, № 4, с. 929—931.
- Нечипоренко Г. О. О синтетическом позняките.— «Зап. Всес. минерал. о-ва», 2 серия, 1971, с. 754—756.

Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ерошичева Н. Л. Практикум по биохимии гумуса. М., Изд. МГУ, 1969. 157 с.

Павлович С. И. Гидроцинкит и смитсонит из рудника Межица. — «Природа. Нов. сер.», 1960, кн. 18, с. 18—21.

Рафальский Р. П. Гидротермальные равновесия. Растворимость сульфидов тяжелых металлов в воде и водных растворах. — «Геология рудных месторождений», 1966, т. 8, № 4, с. 31—44.

Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. М., Госнаучтехиздат, 1963. 404 с.

Рожкова Е. В., Щербак О. В. Сорбция свинца на различных горных породах и возможная ее роль в образовании месторождений. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1956, № 2, с. 13—24.

Сендел Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов. М.—Л., Госхимиздат, 1949. 559 с.

Свешников Г. Б. Электродные потенциалы минералов и их роль в растворении сульфидных руд. — «Уч. зап. Ленингр. ун-та. Сер. физ. и геол. наук», 1958, вып. 10, № 49, с. 278—295.

Свешников Г. Б., Рысс Ю. С. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях и их геохимическое значение. — «Геохимия», 1964, № 3, с. 208—218.

Скопинцев Б. А., Роменская Н. Н., Смирнов Э. В. Новые определения окислительно-восстановительного потенциала в воде Черного моря. Океанология. М., «Наука», 1966, с. 799—805.

Смирнов С. И. О физико-химических условиях и механизме образования некоторых гипергенных минералов. — «Геохимия», 1964, № 6, с. 549—562.

Соколова Л. Д., Кудашева З. И., Худайбердина З. И. Колориметрическое определение сероводорода. — «Завод. лаб.», 1969, № 5, с. 559—560.

Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков. М., Изд-во АН СССР, 1962. 245 с.

Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1963. 871 с.

Харвей Х. В. Современные успехи химии и биологии моря. М., Изд-во ИЛ, 1948. 224 с.

Ходаковский И. Л. О гидросульфидной форме переноса тяжелых металлов в гидротермальных растворах. — «Геохимия», 1966, № 8, с. 960—971.

Чухров Ф. В. Современные новообразования из некоторых месторождений Казахстана. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1945, ч. 74, вып. 3, с. 189—199.

Шарло Г. Методы аналитической химии. М.—Л., изд-во «Химия», 1965. 975 с.

Шляпников Д. С. О хлоридном комплексообразовании металлов в жидкой и газовой фазах. — В кн.: Экспериментальные исследования процессов минералообразования. М., 1970, с. 41—50.

Щербина В. В. К геохимии сульфидной серы: взаимосвязь сульфидов и окислов. — «Геохимия», 1969, № 5, с. 536—540.

Barton P. B., Bethke P. M. Thermodynamic properties of some synthetic Zn and Cu minerals. — «Amer. J. Sci.», 1960, 258-A, p. 21—34.

O'Daniel H. Ein neues Tarnowitzitvorkommen von Tsumebotavi und die Frage der wechselseitigen isomorphen Vertretung von Ca und Pb. — «Zeitschr. für Kristallographie», Leipzig, 1930, B. 74, Heft 3/4, S. 333—362.

Gucker F. T., Garrels R. M. Activity coefficients and dissociation of lead chloride in aqueous solutions. — «Chem. Rev.», 1949, v. 44, p. 117—134.

Jambor J. L. Studies of basic copper and zinc carbonates. 1) Synthetic zinc carbonates and their relationship to hydrozincite. — «The Canad. Mineralogist», Ottawa, 1964/65, v. 8, p. 1, p. 180—187.

Kurtenacher A., Goldbarch E. Über die Analyse von Polythionatlösungen. — «Zeitschr. anorg u allg. chemie», 1927, p. 166—174.

Ling O., Ramon B. Coagulation of humic colloids by metall ions. — «Soil Sci.», 1968, v. 106, N 3, p. 220—224.

Long N. Organometallic interactions in soils. An evaluation of methods for the determination of stability constants of metalfulvic acid complexes. — „Soil Sci.“, 1970, v. 109, N 6, p. 333—340.

Randhawa N., Broadbent F. Soil organic matter-metal complexes. 5. Reaction of Zn with model compounds and humic acids. — „Soil. Sci.“, 1965, v. 99, N 5, p. 362—370.

Schnitzer M., Hoffman H. Thermogravimetric analysis of the salts and metal complexes of a soil fulvic acid. — „Geochim. et Cosmochim. Acta“, 1967, v. 31, p. 7—15.

Sharkey I. B., Lewin S. Z. Conditions governing the formation of atacamite and paraatacamite. — „Amer. Miner.“, 1971, v. 56, N 1—2, p. 179—192.

Takahashi T. Supergene alteration of Zn and lead deposits in limestone. — „Econ. Geol.“, 1960, v. 55, N 6, p. 1083—1115.

Zobeel C. E. Studies of Redox Potential of Marine Sediments. — „Bull. of Amer. Assoc. Petroleum Geol.“, 1946, v. 30, N 4, p. 477—557.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	3
Методика исследований	5
Осаждение меди, свинца и цинка в средах различного состава	9
Медь	9
Свинец	29
Цинк	51
Дифференциация меди, свинца и цинка при осаждении из поликомпонентных растворов $\text{CuSO}_4\text{—PbSO}_4\text{—ZnSO}_4$	70
Заключение	93
Список литературы	96

ИБ № 2062

Лидия Павловна Листова
Галина Петровна Бондаренко

Осаждение и дифференциация меди, свинца и цинка
в условиях зоны осадкообразования

Редактор издательства *А. М. Антокольская*

Переплет художника *А. Е. Чучканова*

Технический редактор *Л. Н. Шиманова*

Корректор *Е. В. Мухина*

Сдано в набор 16/VI 1977 г.	Подписано в печать 13/IX 1977 г.	Т-12785.
Формат 60×90 ¹ / ₁₆ .	Бумага № 2. Печ. л. 6,25.	Уч.-изд. л. 6,53.
Тираж 700 экз.	Заказ 453/12192—14.	Цена 60 коп.

Издательство «Недра», 1Л3633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19
Ленинградская картографическая фабрика объединения «Аэрогеология»

60к.

2322

НЕДРА