

МГУ имени М.В. Ломоносова

Лаборатория экспериментальной геохимии

№ госрегистрации
AAAA-A16-116033010105-7

УТВЕРЖДАЮ
Директор/декан

«__» _____ Г.

УДК
550.4.02 Практическая и экспериментальная геохимия
550.845 Гидрогеохимический метод

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Комплексные фундаментальные исследования вещества и динамики
геосфер Земли, разработка моделей ее глубинного строения, открытие
минералов и создание новых материалов

по теме:

Экспериментальные и аналитические исследования форм переноса и
межфазного распределения компонентов в геохимических системах (2016
– 2020 гг.)
(заключительный)

Зам. директора/декана
по научной работе

«__» _____ Г.

Руководитель темы
Алехин Ю.В.

«__» _____ Г.

Москва 2020

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы:

заведующий лабораторией, кандидат геолого-минералогических наук, доцент/с.н.с. по специальности _____ (Алехин Ю.В.)

Исполнители темы:

научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук _____ (Борисова А.Ю.)

специалист _____ (Бычкова Г.В.)

научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук _____ (Гришанцева Е.С.)

_____ (Копылова И.М.)

научный сотрудник _____ (Макарова М.А.)

научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук _____ (Николаева И.Ю.)

старший научный сотрудник, кандидат географических наук _____ (Савенко А.В.)

_____ (Самсонов А.Е.)

специалист _____ (Тарнопольская М.Е.)

ассистент, кандидат геолого-минералогических наук _____ (Фяйзуллина Р.В.)

РЕФЕРАТ

Ключевые слова:

адсорбционно-осадительные геохимические барьеры, распределение микроэлементов в размерных фракциях коллоидов речного стока, многоэлементная газовая эмиссия, экспериментальные исследования форм переноса в водах, газовый перенос рудных компонентов

Ключевые слова по-английски:

distribution of trace elements in size fractions of colloids of river runoff, multi-element gas emission, gas transfer of ore components, experimental studies of forms of transport in waters, adsorption-precipitation geochemical barriers

1. Осуществлено развитие экспериментальных и теоретических основ количественной геохимии микроэлементов в водах континентального стока методами сравнения составов фракций коллоидной размерности. Выполнен расчет интегральных коэффициентов задержки и накопления элементов в донных отложениях и взвесьях, что позволило детально изучить адсорбционно-десорбционные последовательности для элементов в контрастных гидрохимических обстановках. 2. Выполнены исследования адсорбционных равновесий в системах с различными (0, I и II) валентными состояниями и детализирована информация о полном геохимическом цикле ртути. 3. Экспериментально изучены закономерности иммобилизации алюминия и фтора на геохимических барьерах нескольких типов, в том числе, для смешения морских и речных вод. 4. Проведено конструирование, разработка и изготовление инновационной установки для исследования фазовых равновесий при высоких T и P , которая является универсальным инструментом, способным решать задачи экспериментальной геохимии при исследованиях систем жидкость-газ-минеральные фазы и жидкость-жидкость, при изучении форм переноса рудных элементов, растворимости и распределения компонентов в фазах гидротермальных систем, в том числе, при исследованиях системы водные растворы - нефть. 5. Развита новая методика аналитического определения золота, серебра и платиноидов путем выделения их на теллуре с последующим анализом содержаний методами ИСП - МС и атомной абсорбции.

ВВЕДЕНИЕ

Работы проводились по четырем генеральным направлениям и поисковым темам: 1. Экспериментальные исследования форм переноса рудных металлов в гидротермальных флюидах. 2. Исследования форм газовой и водной миграции валентных форм ртути, бора и ряда тяжелых металлов, закономерностей их распределения между жидкостью и газом в термах и водах, изучение механизмов формирования флюидных фаз. 3. Изучение растворимости породообразующих алюмосиликатов, процессов смешения на геохимическом барьере река-море. 4. Изучение процессов мобилизации, адсорбции - десорбции химических элементов в отношении макро- и микро- составов горных пород, почв и взвесей при воздействии органического вещества природных вод и среды транспорта.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1. Экспериментальные исследования при высоких параметрах состояния 1А. Экспериментальные исследования растворимости флюорита в растворах как метод изучения фторидных комплексов бора и рудогенерирующих d-металлов. Фтор является важной формой переноса и лигандом - комплексообразователем для многих элементов в гидротермальных растворах. Однако отсутствует необходимый объём данных по термодинамической устойчивости фторидных комплексов. Имеющиеся данные известны только для низких температур. Поэтому целью работы было экспериментальное определение термодинамических свойств фторидных комплексов при повышенных температурах. Фторидные комплексы сложны для изучения традиционным методом растворимости, так как многие элементы не образуют твердых фторидов, либо они легко гидролизуются. Использовалась ранее созданная в лаборатории (М.Е. Тарнопольская, А.Ю. Бычков) методика изучения устойчивости фторидных комплексов металлов и металлоидов, основанная на определении зависимости растворимости флюорита от концентрации этих элементов. В публикациях демонстрируется эффективность развитого подхода. Была исследована растворимость флюорита в зависимости от концентрации В, Fe(III) при 81, 155 и 208 оС и давлении насыщенного пара воды. Результаты показали, что добавление В и Fe в раствор приводит к увеличению растворимости флюорита, что интерпретировано как образование комплексов $B(OH)F_3^-$, FeF_2^+ . Получены константы образования для этих комплексов. 1Б. Экспериментальные исследования форм переноса и распределения валентных форм ртути в двухфазных флюидах (Распределение доминирующих форм ртути между жидкой и газовой фазой в термальных флюидах). Несмотря на обилие работ, в том числе и наших, по формам переноса ртути, их термодинамическим свойствам, некоторые принципиальные моменты её межрезервуарного обмена оставались в тени. Практика пробоотбора и анализа атмосферных проб, также природных проб двухфазных флюидов в областях развития современных газопаровых терм показало, что с твердыми и жидкими аэрозольными формами могут быть связаны лишь 1–3% ртути. Основная часть присутствует как весьма изменчивая, динамичная по уровням концентрации смесь газовых форм, а также формы ртути, растворенные в капельно-жидкой воде. Оставался загадочным механизм известного парадокса быстрого вымывания ртути из атмосферы при ливневых дождях, так как нами было ранее специально показано (Алехин и др., 2003), что пары воды не взаимодействуют с атомарными парами элементарной ртути, образуя идеальную газовую смесь, да и растворимость этой формы ртути, Hg^0 , в жидкой воде крайне низка (менее 10^{-8} м) даже при равновесии насыщения с жидкой ртутью. Анализ и современная интерпретация результатов, приведённых в работе (Сорокин и др., 1988) совместно с нашими результатами (Алехин и др., 2011) показывает, почему после длительных периодах накопления ртути в сухом воздухе происходит её практически полное вымывания из атмосферы в течение нескольких часов. На эту роль по сумме признаков явно не годится форма $Hg^0(p-p)$, как единственная, изученная нами ранее. Аналогичная ситуация по нашим наблюдениям типична и для двухфазных флюидов парогазовых гидротерм. При анализе жидких конденсатов мы вслед за другими авторами, отмечали ураганные концентрации ртути, но по прямым мониторинговым определениям содер-

жаний в газовой фазе над термами здесь же, на месте отмечаются лишь концентрации, близкие к фоновым для атмосферы. Примечательно, что эти два объекта – конденсаты атмосферные и конденсаты термальных струй всегда слабо минерализованы и маловероятен вклад других комплексов, например, хлоридных. При этом поступление ртути с глубинным именно газовым потоком обычно сомнений не вызывает, а жидкая водная фаза возникает часто либо в процессе атмосферной конденсации паров воды, либо ранее на этапе взаимодействия относительно сухих газовых струй при их барботировании через воду поверхностных горизонтов. В двухфазных флюидных системах присутствует окисленная форма $\text{HgO}(\text{г})$, затем накапливающаяся именно в жидкой водной фазе. Гетерофазное равновесие с этой второй формой у атомарных паров Hg должно быть весьма лабильным в присутствии воды и заторможенным в безводной системе. Именно таким поведением характеризуются пары HgO . Оставалось доказать это, то есть подтвердить расчётом соответствующих равновесий. Окись ртути (II) может образовываться в воде непосредственно при контакте с жидкой ртутью, несмотря на ее положение в ряду напряжения металлов, но по нашим данным, кинетика окисления через водную фазу по реакции: $\text{Hg}(\text{ж}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{HgO}(\text{р-р})$ (1) достаточно медленная из-за диффузионных ограничений. Этого нельзя сказать о газовой реакции образования из элементов или термодиссоциации фазы $\text{HgO}(\text{тв})$, для которой кинетика разложения хорошо изучена не только масс-спектрометрически по эффузии газов, но и другими методами. Гетерофазная реакция разложения монтроидита $\text{HgO}(\text{тв}) = \text{Hg}(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г})$ (2) изучена в системе HgO – Hg достаточно давно и хорошо, но нас в первую очередь интересовала именно газовая гомогенная реакция в присутствии кислорода: $\text{HgO}(\text{г}) = \text{Hg}(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г})$ (3), а также возможные следствия для гетерогенных равновесий типа равновесия: $\text{Hg}(\text{г}) + \text{HgO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^-$ (4). Для реакции образования кристаллической фазы, монтроидита, энтальпия её образования из элементов сравнительно невелика (–21,7 ккал/моль), т.е. такова же и теплота диссоциации на элементы в основном фазовом состоянии, что есть свидетельство небольшого сродства ртути к кислороду и особом механизме кинетики её окисления. Более того, в сухом воздухе прямое окисление ртути идёт с заметной скоростью лишь при температурах, близких к температуре кипения $\text{Hg}(\text{ж})$, что еще раз свидетельствует о пограничном положении этого металла в ряду стандартных напряжений правее водорода, рядом с благородными металлами. Именно присутствие воды инициирует реакцию окисления и растворение образующейся молекулы $\text{HgO}(\text{г})$ по реакциям: $\text{Hg}(\text{г}) + \text{HgO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^-$ (4) и $\text{HgO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^-$ (5). Главной задачей сделанных нами расчётов было показать каково распределение доминирующих форм ртути между жидкой и газовой фазой термальных двухфазных флюидов. Растворимость монтроидита – $\text{HgO}(\text{тв.})$ – достаточно велика и, естественно выше растворимости элементарной ртути в воде при этих условиях. Для равновесия (4) в присутствии воды такое соотношение концентраций в водной фазе ($\lg m_{\text{Hg}} = -8,01$ и $\lg m_{\text{HgO}} = -6,63$), а также в результате гетерофазного процесса редоксдиспропорционирования может определять быстрое вымывание хорошо растворимых окисленных форм из газовой фазы. Для гомогенной газовой реакции (3) для интервала 0–100°C расчёты выполнены при следующих условиях: $\text{Cp}^\circ(\text{T})$, $\text{Hg}^\circ(\text{г}) = \text{const} = 4,968$ е.т., что обычно для всех моноатомных газов, не имеющих, по аналогии с инертными газами, враща-

тельных и колебательных степеней свободы. Для $O_2(g)$ для $Cr^0(T)$ использовано трехпараметрическое уравнение $Cr = a + b \cdot T + c \cdot T^2$, где $a = 7,16$; $b = 1,00 \cdot 10^{-3}$; $c = -0,40 \cdot T \cdot 2 \cdot 10^5$. Несколько сложнее решался вопрос в отношении величины $Cr^0(T)$ для частицы $HgO(g)$, т.к. справочные данные по энтальпии этой частицы часто противоречивы. Для теплоёмкости частицы $HgO(g)$ из коэффициентов уравнения Шомейта (Chase, 1998) из подробного полинома по степеням T используя значение $Cr^0(298,15) = 7,81$ е.т. (Chase, 1998) для температурного интервала $0 - 1000^\circ C$, мы получили хорошо описывающее экспериментальные данные двухпараметрическое уравнение, а для газовой реакции (3) получено своё уравнение для $\Delta Cr(g, T)$ с постоянными интегрирования при $298,15$ К. В итоге для этого температурного интервала получено простое и работоспособное уравнение: $\Delta G^0 T = 4122,89 + (2,38 + 2,69)T - 2,38T \cdot \ln T + 0,5 \cdot 5,03 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$. Эти весьма лабильные и обратимые реакции лежат и в основе двойственного поведения ртути парогазовых двухфазных флюидов: сочетание высокой упругости атомарных паров ртути с их химической инертностью и низкой растворимостью в воде, с одной стороны, и достаточно высокая растворимость HgO . Рассмотрение наших и литературных данных (натурных и экспериментальных) по составу сосуществующих флюидных фаз снимает ряд ранее необъяснённых противоречий в многочисленных наблюдениях за динамикой изменения концентраций ртути в сосуществующих фазах терм Камчатки и в воздухе. Заметим, что проведённые расчёты долей двух газовых форм являются лишь минимальной оценкой доли окисленных форм, т.к. отсутствует экспериментальная информация о гидратации частицы $HgO(g)$ парами воды, что является нашей следующей задачей.

2. Моделирование взаимодействия вод с минеральными поверхностями

2.1. Экспериментальное моделирование трансформации микроэлементного состава вод кислых вулканических рек при взаимодействии с морской водой.

Определены характеристики трансформации (перехода во взвешенное состояние) стока растворенных веществ кислых вулканических рек (на примере р. Юрьева, о. Парамушир, Курильские острова) в результате их нейтрализации морской водой. Показано, что гидроксиды железа играют ведущую роль в иммобилизации Li, Rb, Cs, Ga, Ti, Zr, Hf, Th, V, Cr, As, Sb, Nb, Ta, Mo и W; с гидроксидами алюминия ассоциирована большая часть Sr, Mn, Co, Zn, Cd, Pb, Y, PЗЭ и U, тогда как доли Ba, Ni и Cu, связанных с гидроксидами обоих элементов, примерно равнозначны. Полученные данные по иммобилизации редких и рассеянных химических элементов могут быть использованы при разработке природоохранных мероприятий, связанных с нейтрализацией кислых промышленных стоков.

2.2. Экспериментальное определение сорбционно-десорбционного баланса главных катионов и микроэлементов в поглощенном комплексе взвешенных наносов материкового стока на геохимическом барьере река-море.

Изучение сорбционно-десорбционного баланса речных взвесей при их взаимодействии с морской водой показало, что при поступлении терригенного материала речного стока в океаны и моря происходит ионообменная трансформация состава поглощенного комплекса, выражающаяся в замещении 70–75% обменного кальция в основном на натрий, а также калий и магний морской воды. К закономерностям трансформации стока микроэлементов под влиянием сорбционно-десорбционных процессов относятся десорбция Li, NH_4 , Rb, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Tl, Sb, Al и Ga, а также сорбция Si и Pb. Установленные закономерности согласуются с косвенными оценками

изменения состава поглощенного комплекса речных взвесей при их взаимодействии с морской водой, полученными по данным натурных наблюдений.

2.3. Другие результаты экспериментальных исследований

а) Установлены закономерности низкотемпературной фосфатизации силикатов на основе данных длительных экспериментов по изучению взаимодействия различных силикатных минералов с фосфат-содержащими растворами в широком диапазоне кислотности среды.

б) Проведены эксперименты по изучению выщелачивания микроэлементов (Li, Rb, Cs, Sr, Ba, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Tl, Y, La, Ce, Th, U) из неизмененного пепла вулкана Карымский (Камчатка) в процессе его взаимодействия с 0,01 М растворами щавелевой, салициловой, винной, лимонной и уксусной кислот при разном соотношении масс твердой и жидкой фаз.

в) Экспериментально изучена растворимость NiCO_3 , ZnCO_3 и CdCO_3 в растворах NaClO_4 – NaHCO_3 – Na_2CO_3 с ионной силой 0.1 при 25 С.

г) Описан новый тип геохимических барьеров, на которых иммобилизация химических элементов осуществляется в результате сопряжения процессов комплексообразования и осаждения труднорастворимых минеральных фаз.

д) В ходе изучения сорбции растворенного кремния из морской воды на кальците и арагоните установлено, что в широком диапазоне концентраций (0–650 мкмоль Si/л) величина сорбции линейно зависит от содержания кремния. Показано, что сорбционно-седиментационный механизм переноса кремния в составе осаждающегося карбонатного материала вносит пренебрежимо малый вклад в его геохимический баланс.

е) Проведено экспериментальное моделирование взаимодействия канкринита $3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ с морской водой. Установлено, что этот процесс сопровождается снижением pH и концентраций кальция и магния при увеличении карбонатной щелочности и содержания калия и кремния. Полученные результаты косвенно подтверждают гипотезу о карбонатизации силикатов в морской воде.

ж) Изучено распределение растворенных веществ (главных ионов, биогенных элементов, редких щелочных и щелочноземельных элементов, тяжелых металлов, элементов-гидролизатов, анионогенных элементов) в зоне смешения вод р. Урал и Северного Каспия. Установлены типы их поведения и выявлены процессы, приводящие к дополнительному поступлению или удалению неконсервативных компонентов. Показано, что в целом закономерности трансформации стока растворенных веществ в устье р. Урал соответствуют наблюдаемым в зоне смешения волжских и каспийских вод и определяются спецификой химического состава речных вод и акватории Северного Каспия.

3. Экспериментальное развитие новых методов разделения взвешенных наносов.

Экспериментальное развитие новых методов разделения взвешенных наносов на размерные фракции методами фильтрации сформированных гелей и диализа, а также новых методов биогеохимической индикации загрязнений.

3.1. Сравнительный геохимический анализ составов донных отложений водотоков и водоемов бореальной климатической зоны (на примере Владимирской и Тверской областей).

Проведено исследование и сравнительный геохимический анализ составов донных отложений озер, рек и водохранилищ бореальной климатической зоны (на примере водоемов Владимирской и Тверской областей).

3.2. Эколого-геохимические исследования малых рек водосбора Иваньковского вдхр.

Впервые проведено комплексное исследование малых рек водосбора Иваньковского водохранилища. Проведено исследование поверхностных вод, донных осадков с выделением иловых вод, а также высшей водной рас-

тельности малых рек Орша, Дойбица, Созь, Бабня, Тереховка, Донховка. Отдельно исследовали устьевые зоны в месте впадения в Иваньковское водохранилище и зарастающие водной растительностью заливы. Для рек Дойбица, Донховка и Тереховка, которые являются правыми притоками Иваньковского водохранилища, и протекают по наиболее хозяйственно освоенным территориям, получены самые высокие значения суммарного показателя загрязнения донных отложений. Проведенные гидрохимические исследования этих рек показали, что в воде этих водотоков отмечены высокие содержания фосфора и аммонийного азота, превышающие фоновые значения, что связано с промышленно-бытовыми сточными водами с водосборной площади. Реки Созь, Бабня, Орша дренируют заболоченные территории и берут свое начало из озер Оршино и Великое. Для рек Созь и Бабня получены самые высокие значения суммарных показателей загрязнения донных осадков. Высокие содержания микроэлементов (в т.ч. редкоземельных элементов) в воде р. Орша обусловлены специфическими природными условиями формирования гидрохимического режима этого притока.

3.3. Изучение закономерностей миграции микрокомпонентов в профиле латеритной бокситоносной коры выветривания. Для бокситов в латеритных покровах крупнейшей в Мировой провинции Фута Джалон Мандинго (последняя оценка показала 47 млрд. тонн бокситов) разработана генетическая классификация (Mamedov, et. all., 2005), согласно которой наряду с классическими латеритными бокситами выделяются осадочно-латеритный и инфильтрационно-метасоматический классы. Уникальность месторождения Сангареди, расположенного на северо-западе провинции, проявлена в отличии основных параметров рудных залежей от подавляющего большинства (их более тысячи в пределах провинции) месторождений. Это единственное месторождение, в пределах которого развиты руды всех трех генетических классов, но осадочно-латеритные бокситы преобладают. Мощность бокситов в несколько раз превышает средние мощности на других месторождениях, достигая в отдельных пересечениях 50 м., качество руд тоже уникальное – даже при бортовом содержании $Al_2O_3 \geq 40\%$ средние значения почти 60% Al_2O_3 (59,3%). Также характерно повышенное (нехарактерное для бокситов латеритных покровов) содержание моногидрата алюминия, при средних значениях 8% достигающее в отдельных интервалах 30-35%; установлено вверх по разрезу замещение бемита гиббситом и изменения технологических свойств руд. При этом геохимические особенности бокситов разных генетических классов существенно не отличаются от классических латеритных бокситов, не считая заметно повышенных содержаний Ga, Ta, W, U, Sc, V, Cr, Te, Be. Уникальные параметры месторождения Сангареди объяснены сложному многостадийному и длительному образованию бокситов за счет континентальных водно-осадочных отложений серии Сангареди, их генетических изменений в глеевой обстановке с последующей латеритизацией. Сангареди следует отнести к полигенным полихромным объектам, что характерно для уникальных месторождений твердых полезных ископаемых.

4. Методические работы. Методические работы неразрывно связаны с получением новых данных.

4.1.а. Работы по усовершенствованию методики подготовки проб при определениях микроэлементного состава геохимических объектов (донных осадков, взвесей и водных растений) методом аналитической масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Рассматриваются возможности метода масс-спектрометрии с индуктивно-

связанной плазмой (ИСП-МС) для определения микроэлементного состава таких эколого-геохимических объектов, как донные осадки, взвеси и водные растения. 4.1.6. Методические работы по развитию методов разложения и подготовки твердых проб к анализу 1) Внедрен и апробирован метод спекания горных пород и других твердых образцов для разложения их в ходе подготовки к масс-спектрометрическому мультиэлементному анализу. Проведено сравнение двух методов пробоподготовки (кислотный и спекание). 4.2. Экспериментальное развитие новых методов выделения фракций коллоидной размерности. Ранее развитые (Лапицкий и др., 2009; Алехин и др.; 2010; 2011; Алехин, Ильина, 2015) принципы разделения водных проб с высокими содержаниями коллоидов на размерные фракции (каскадная фильтрация с использованием до 7-11 номиналов фильтров) для последующего изучения их миграции с микроэлементами, а также образования комплексов с РОВ, имеют важное ограничение - режим задержки - отделения частиц известного размера (по величине номинала фильтра) быстро сменяется при забивании пор фильтрацией через формирующийся гель, когда теряется возможность контроля диаметра ещё проникающих частиц. Для решения задачи в новом подходе нами использованы двухслойные трековые мембраны, но с известным диаметром задерживающих цилиндрических пор и плотностью их распределения, для которых затем можно рассчитать текущие значения гидравлических диаметров из данных по динамике уменьшения расхода по мере забивания пор коллоидом и уменьшения живого сечения геля при точном знании исходного объёмного расхода по дистиллированной воде. Таким образом, исходная мембрана выполняет лишь функции стартовой подложки, по которой нормируется стартовый объёмный расход и его связь с исходным известным гидравлическим диаметром. Основным изучаемым процессом становится процесс изменение химического состава в последовательных пробах фильтрата, но в режиме непрерывного формирования гель - мембраны из частиц все уменьшающейся коллоидной размерности. Следствием такого непрерывного разделения коллоидов на узкие размерные фракции (но с достоверно определенным средним размером частиц коллоидной размерности через величины гидравлических диаметров), равновесные с растворенными формами, является возможность анализа той доли микроэлементов, которая задерживается (выводится) с частицами известной размерности, то есть с той долей всех микроэлементов, которая именно на них адсорбирована. В результате методических исследований на водах различных регионов (Северная Осетия, Карелия, Владимирская и Тверская области) с контрастно разными содержаниями частиц коллоидной размерности были получены впечатляющие результаты. Гель-фильтрация через непрерывно образующуюся мембрану из осадка частиц коллоидной размерности оказалась мощным экспериментальным методом изучения молекулярно-массовых распределений и эволюции микроэлементного состава коллоидов в природных водах. Однако, большинство производимых мембран, в том числе даже трековых, например, фильтров «ФиТреМ», не являются мембранами с однородным распределением пор, так как велик процент кластерных слияний пор. Это подтверждено статистической обработкой РЭМ-изображений (по программе «STIMAN», каф. инженерной и экологической геологии, разработчик О.В. Разгулина, использующей данные планиметрического и стереометрического анализа, при получении количественной информации о микроструктуре

твердых тел). Однако, это не мешает нам использовать любые подходящие фильтры с известными номиналами в отношении размера пор, если предварительно нормировать величину их гидравлического диаметра. Поэтому, для каждой пробы при непрерывной гель-фильтрации необходим предварительный контроль скорости по дистиллированной воде. Важно максимально детализировать данные по начальной динамике изменения расходов и концентраций микроэлементов, так как основные процессы забивания (уменьшения) порового пространства происходят именно на этом этапе. Так, в водах Северной Осетии (ледник Сказка) с низким содержанием органического вещества коллоиды размером порядка 0,4 мкм и менее найдены лишь для V, TR, Cd, для остальных элементов характерны ионные формы миграции. Для устья р. Дон и Северский Донец полное доминирование коллоидных форм найдены для Cd, Te, TR, U, для остальных элементов - ионные. В водах с высоким содержанием ОБ (Владимирская Мещера, оз. Игнатково и оз. Ершевик) в коллоиды инкорпорированы Pb, V, Cr, а для оз. Ершевик также Zr, Y, Ba, Ce, Pr, Nd, и другие редкоземельные элементы, TR, Co, U, остальные элементы доминируют в ионно-молекулярных формах. При измерениях спектрофотометрических характеристик (длины волн 200-700 нм с шагом 1 нм), наблюдается снижение оптической плотности от исходной пробы к последнему фильтрату, что позволяет использовать спектрофотометрию как один из способов контроля достоверности данных по коллоидам ОБ именно гуминовой природы, и их молекулярно-массовому распределению. Лишь при весьма высоких содержаниях растворенного и взвешенного ОБ в исходном фильтранте наблюдается стартовая неустойчивость на кривых выведения Сорг., связанная с частичной агрегацией и коагуляцией коллоидов. В остальных случаях удастся детально определить соотношения между долями адсорбированных и растворенных форм для любого микроэлемента в последовательно задерживающихся фракциях все уменьшающейся коллоидной размерности и долей простых ионных и молекулярных форм.

4.3. Определение обменной емкости сорбентов для очистки сточных вод ГОК.

При отсутствии надежных защитных устройств тяжелые металлы поступают в почву, поверхностные и подземные воды, оказывая существенное воздействие на окружающую среду. Эта проблема актуальна на территориях хвостохранилищ горно-обогатительных комбинатов Кемеровской области (г. Урск и пос. Комсомольский), где основным источником загрязнения территорий является фильтрат, образующийся в теле отвалов и представляющий собой сложный, насыщенный, высокоминерализованный водный раствор различных загрязнителей (основными элементами-загрязнителями на данных объектах являются медь, цинк, мышьяк, сурьма, ртуть). Анализ существующих в настоящее время методов очистки природных и сточных вод от тяжелых металлов показал, что одним из перспективных является динамический сорбционный метод с использованием в качестве сорбентов природных неорганических материалов. Перспективно использовать сорбенты, термически и традиционно устойчивые, которые характеризуются высокими значениями емкости и удельной поверхности при их незначительной стоимости. Такими сорбентами могут быть цеолиты и глины, которые и были использованы в экспериментах, проведенных в рамках настоящего исследования. Новым и достаточно оригинальным экспериментальным подходом при изучении адсорбционно - осадительных явлений являются динамические эксперименты по фильтрации через пористые тонкодисперсные мембра-

ны. Было изучено поведение основных элементов-загрязнителей рассматриваемых территорий (Zn, Cu, Sb, Hg и As) при взаимодействии дренажных растворов с глинами и цеолитами в динамических и статических условиях. Для рассматриваемых элементов была выявлена высокая сорбционная способность и глин, и цеолитов. Однако для цинка глины являются более эффективным сорбентом. Величина статической обменной емкости в отношении изучаемых элементов и сорбентов образует ряд по убывающей $Zn > Sb > Cu > As$, что указывает на подобие процессов межмолекулярного взаимодействия в этих системах. 4.3 а. Результаты экспериментов по адсорбции Изучена возможность применения цеолита и глины для адсорбционного удаления ртути, сурьмы, мышьяка, меди и цинка из водного раствора. Для анализа данных по равновесной адсорбции тяжёлых металлов были получены как константы Ленгмюра и Фрейндлиха, так и максимальные адсорбционные ёмкости этих сорбентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В области приоритетных направлений экспериментальных работ основные усилия были сосредоточены на исследованиях форм газовой и водной миграции ртути и ряда металлов, а также природных соединений и форм переноса мышьяка и ряда других приоритетных загрязнителей, геохимические циклы которых недостаточно изучены, но велик антропогенный вклад. Исследования форм переноса металлов, в том числе, с нетрадиционными комплексообразователями для свинца, цинка, кадмия, висмута, меди, вольфрама, молибдена, олова, галлия, серебра, золота, платиноидов и редкоземельных элементов, циркония и гафния, что позволило расширить термодинамическую базу для развития физико-химического моделирования процессов рудообразования. 2. Новые экспериментальные исследования стали принципиальными для понимания геохимии валентных состояний металлов во флюидах, в том числе при высоких параметрах состояния, и в газовой фазе при низких температурах, что важно для практического решения задач экологической геохимии и исследования массообменных процессов для границ больших геохимических резервуаров на контакте литосферы и ее вод с атмосферой и океаном. 3. Достаточно оригинальным экспериментальным подходом лаборатории, который мы будем продолжать развивать и далее при изучении адсорбционных процессов, является изучение хроматографического разделения в почвах и корях выветривания как мембранах, когда сопряженные процессы растворения и перекристаллизации минеральных матриц и процессы соосаждения с макроэлементами поддерживают специфическую сорбционную емкость новообразований в отношении микроэлементов, формируют как закономерную геохимическую зональность разрезов, так и ряды подвижности элементов. Исследования имеют несомненный практический выход (бокситовые месторождения), а также являются примером технологий управления при сорбционной иммобилизации загрязнителей. 4. Изучение закономерностей распределения микрокомпонентов между осадками, взвесями, наносами и донными отложениями морей, рек, водохранилищ во все большей степени проведено при использовании методов количественной коллоидной геохимии с выделением серий узких фракций известного микроэлементного состава и известной коллоидной размерности.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Объем финансирования темы в 2020 году
Таблица А.1

Источник финанси- рования	Объем (руб.)	
	Получено	Освоено собственными силами
Денежные сред- ства в виде субси- дии на выполнение фундаментальных научных исследо- ваний в соответ- ствии с госзадани- ем МГУ, часть 2 (р. 01 10)	5 222 000,0	5 222 000,0