

РАСТВОРИМОСТЬ РОДОХРОЗИТА $MnCO_3$ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ МАРГАНЦА (II) В МОРСКОЙ ВОДЕ

Савенко А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова;
 геологический факультет, кафедра геохимии

Ключевые слова: марганец, родохрозит, растворимость, океан, железомарганцевые конкреции

Родохрозит $MnCO_3$ является основным минералом осадочных карбонатных руд марганца. Он присутствует в восстановленных слоях донных отложений морей и океанов, но нередко встречается также в окислительных условиях как реликт протекавших ранее восстановительных процессов. Для выяснения условий и механизмов образования родохрозиита большое значение имеют сведения о физико-химических свойствах этого минерала и, особенно, данные о его растворимости. Несмотря на то, что последнему вопросу посвящено большое количество публикаций, даже рекомендованные в справочной литературе величины термодинамического произведения растворимости $MnCO_3$ существенно различаются: 5.0×10^{-10} [1], 5.6×10^{-10} [2], 1.8×10^{-11} [3]. Еще большая неопределенность присуща выводам, основанным на результатах термодинамических расчетов. Цель настоящей работы заключалась в уточнении физико-химических условий образования родохрозиита в океане на основе экспериментальных данных о растворимости $MnCO_3$ в морской воде.

В опытах использовался карбонат марганца с хорошо выраженной кристаллической структурой родохрозиита. В первой серии экспериментов растворимость $MnCO_3$ изучалась в разбавленных растворах $NaClO_4-HNO_3$ с ионной силой $I = 0.05$ и содержанием нитратов 0.1–1 мМ. Величина pH изменялась от 7.1 до 7.3. Во второй серии эксперименты проводились на искусственной морской воде с соленостью 21 и 35‰. Величина pH варьировалась в интервале от 7.1 до 7.8 добавлением кислой морской воды соответствующей солености, в которой 0.1 М NaCl был замещен эквивалентным количеством HCl. Весовое отношение твердая фаза : раствор в обеих сериях экспериментов было равным 1 : 400. Опыты проводились в течение 8 мес. при температуре $25 \pm 2^\circ C$. Колбы периодически открывались и интенсивно перемешивались для уравнивания парциального давления CO_2 в растворах и атмосфере. Перед анализом пробы фильтровались через плотный бумажный фильтр “синяя лента”, после чего в фильтрате сразу же измерялись величины pH и карбонатной щелочности соответственно потенциометрическим и объемным ацидиметрическим методами, а в подкисленных HCl аликвотах определялась концентрация растворенного марганца атомно-абсорбционным методом.

Если пренебречь присутствием слабоустойчивых ионных пар, для опытов с разбавленными растворами $NaClO_4-HNO_3$ будут справедливы следующие соотношения:

$$[\Sigma Mn] \approx [Mn^{2+}], \quad (1)$$

$$Alk = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + 2[MnCO_3^0], \quad (2)$$

где $[\Sigma Mn]$ и $[Mn^{2+}]$ – общая концентрация марганца и концентрация свободных ионов Mn^{2+} в растворе; Alk – карбонатная щелочность; $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ и $[MnCO_3^0]$ – концентрации свободных ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} и комплекса $MnCO_3^0$. Уравнение (2) можно представить в виде

$$Alk = a_{CO_3^{2-}} \left(\frac{a_{H^+}}{K_2^0 \gamma_{HCO_3^-}} + \frac{2}{\gamma_{CO_3^{2-}}} \right) + 2[MnCO_3^0], \quad (3)$$

где $a_{CO_3^{2-}}$ и a_{H^+} – активности ионов CO_3^{2-} и H^+ ; K_2^0 – термодинамическая константа второй степени диссоциации угольной кислоты; γ – коэффициенты активности свободных ионов. Выразив $a_{CO_3^{2-}}$ через произведение растворимости $MnCO_3$, а, также приняв во внимание, что

$[MnCO_3^0] \approx a_{MnCO_3^0} = L_{MnCO_3}^0 K_{MnCO_3^0}^0$, преобразуем выражение (3) к линейному уравнению связи

$$y = ax + b, \quad (4)$$

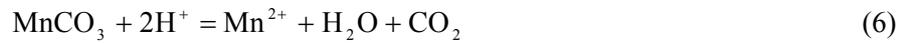
где $y = \text{Alk}$, $x = \frac{1}{[\Sigma\text{Mn}]\gamma_{\text{Mn}^{2+}} \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{K_r^0 \gamma_{\text{HCO}_3^-}} + \frac{2}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} \right)}$, $a = L_{\text{MnCO}_3}^0$, $b = 2L_{\text{MnCO}_3}^0 K_{\text{MnCO}_3^0}^0$.

Экспериментальные данные по растворимости MnCO_3 в разбавленных растворах описываются уравнением (4) с численными значениями параметров a и b , равными 9.52×10^{-12} и 1.49×10^{-5} при коэффициенте корреляции $r=0.992$. Отсюда $L_{\text{MnCO}_3}^0 = a = 9.52 \times 10^{-12}$ и $K_{\text{MnCO}_3^0}^0 = b/2a = 7.82 \times 10^5$. Определенное нами значение $L_{\text{MnCO}_3}^0$ ниже оценок [1, 2], но близко к величине 1.8×10^{-11} , приведенной в [3]. Значение термодинамической константы устойчивости комплекса MnCO_3^0 имеет тот же порядок величины, что и оценка [4] (1.6×10^5), полученная методом сравнительного расчета.

Зависимость концентрации растворенного марганца (II) от величины pH морской воды, равновесной с родохрозитом, не показала различий между соленостью 21 и 35‰ (рис. 1), причем угловой коэффициент в уравнении связи

$$\lg [\Sigma\text{Mn}] = -2.03\text{pH} + 11.21, \quad r = 0.998 \quad (5)$$

соответствует реакции



с термодинамической константой равновесия

$$K_r^0 = \frac{a_{\text{Mn}^{2+}} P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}. \quad (7)$$

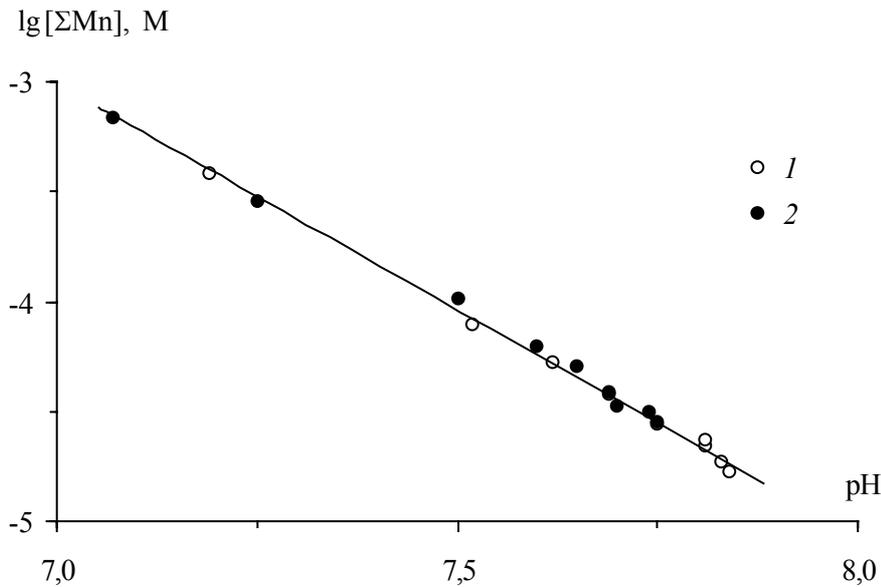


Рис. 1. Зависимость логарифма равновесной концентрации марганца от величины pH морской воды, равновесной с родохрозитом 1 – 21‰, 2 – 35‰.

Поскольку

$$a_{\text{Mn}^{2+}} = [\Sigma\text{Mn}]\gamma_{\text{Mn}^{2+}}^*, \quad (8)$$

где $\gamma_{\text{Mn}^{2+}}^*$ – общий коэффициент активности ионов Mn^{2+} , то

$$\gamma_{\text{Mn}^{2+}}^* = \frac{K_r^0 a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{CO}_2} [\Sigma\text{Mn}]}. \quad (9)$$

В равновесии растворов с атмосферным воздухом отношение K_r^0 / P_{CO_2} должно быть одинаковым для экспериментов с разбавленными растворами и морской водой. Зная K_r^0 / P_{CO_2} , по уравнению (9) можно оценить общий коэффициент активности ионов Mn^{2+} в морской воде. Согласно проведенным расчетам, величина $\gamma_{\text{Mn}^{2+}}^*$ составляет 0.234 ± 0.014 и 0.221 ± 0.014 для

морской воды с соленостью 21 и 35‰, что в пределах точности аналитических определений совпадает со значениями коэффициентов активности свободных ионов Mn^{2+} , рассчитанными по уравнению Девиса (0.232 и 0.223). Это соответствует присутствию всего растворенного марганца (II) в форме свободных ионов. Однако данное утверждение нельзя принять безоговорочно, поскольку коэффициенты активности ионов переходных металлов могут существенно отличаться от значений, рассчитанных по уравнению Девиса.

Из уравнения (5) следует, что растворимость $MnCO_3$ в морской воде увеличивается на два порядка при снижении рН на единицу, изменяясь от ~10 мкМ при рН = 8 до 1000 мкМ при рН = 7. Даже при рН = 8 это более чем на три порядка превышает среднюю концентрацию марганца (II) в водах Мирового океана (0.002 мкМ [5]) и в несколько раз превосходит содержание марганца в поровых растворах окисленных пелагических осадков (обычно не более 1 мкМ [6]), где основная часть марганца, к тому же, находится в четырехвалентном состоянии в форме гидроксокомплексов $MnO(OH)_2^0$. Это дает основание утверждать, что образование родохрита возможно только в донных отложениях с восстановительными условиями среды, где концентрация марганца (II) достигает 200–500 мкМ [6].

Работа выполнена при поддержке Минпромнауки РФ по программе "НШ-491.2003.5".

Литература

1. *Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. V. 4: Inorganic complexes // N.Y.: Plenum Press, 1976. 257 p.*
2. Термические константы веществ (под ред. В.П. Глушко). Вып. 9 // М.: ВИНТИ, 1978. 574 с.
3. *Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии // М.: Химия, 1989. 447 с.*
4. *Волков Г.А., Соломин Г.А. Оценка значений констант устойчивости комплексных соединений в связи с вопросами миграции элементов в подземных водах // Гидрогеология и инженерная геология. Экспресс-информация. 1983. Вып. 3. С. 1–24.*
5. *Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии // М.: Наука, 1983. 160 с.*
6. *Батурич Г.Н. Геохимия железомарганцевых конкреций океана // М.: Наука, 1986. 328 с.*

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/hydroterm-23.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004*

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна