

**Московский государственный университет имени М.В.
Ломоносова
Геологический факультет**

Т.В. Посухова

ЛЕКЦИИ ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ



МОСКВА

2018

**Московский государственный университет имени М.В.
Ломоносова
Геологический факультет**

Т.В. Посухова

**ЛЕКЦИИ ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ
Учебное пособие**

*Печатается по решению Ученого Совета
геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова от 23 февраля 2018 г.*

МОСКВА – 2018



УДК 549.0
ББК 26.31:24.5я73
К76

*Печатается по решению Ученого Совета
геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова от 23 февраля 2018 г.*

Рецензенты

профессор А.А. Ульянов

профессор Д.В. Гричук

Т.В. Посухова

К76 Лекции по экологической минералогии

Учебное пособие. – М.: МАКС Пресс, 2018. – 300 с.: ил.

ISBN 978-5-317-03043-8

Учебник посвящен рассмотрению вопросов взаимодействия живой природы и окружающей ее минеральной среды. Дается характеристика главных биоминералов, их типоморфных особенностей; описываются основные типы биоминеральных процессов и биокосных систем, таких как почвы, зоны окисления рудных месторождений, коры выветривания силикатных пород. Разбирается роль микроорганизмов в процессах формирования минералов. Особое внимание уделено минералогическим аспектам охраны окружающей среды: минеральному составу технических выбросов, минералам-сорбентам и минеральным формам нахождения тяжелых металлов и элементов 1 группы опасности. Рассмотрены природные радиоактивные материалы и минеральные формы радиоактивных изотопов, проблемы захоронения высокорadioактивных отходов.

Учебное пособие предназначено для студентов, аспирантов и докторантов, изучающих минералогия, петрологию, геохимию и геологию и специализирующихся в области экологической геологии.

126 ил., 26 табл.

УДК 549.0
ББК 26.31:24.5я73

ISBN 978-5-317-03043-8

© Посухова Т.В. 2018

Учебное издание

Введение

В учебном пособии рассматриваются основные минералогические процессы, сопровождающие воздействие хозяйственной деятельности человека на окружающую среду, а также масштабы и способы взаимодействия живой и неживой природы в разные геологические эпохи. Обсуждается, что меняется в геосферных оболочках под воздействием деятельности человека и других живых организмов, и к каким геоэкологическим последствиям это приводит. Главное внимание уделяется процессам минералообразования, сопровождающим взаимодействие живой и неживой природы и роли минералогических исследований в решении экологических проблем.

В курсе лекций рассматриваются:

- место и роль экологической минералогии и минералогии гипергенеза в общей системе минералогических и экологических знаний;
- основные процессы биоминерализации, роль микроорганизмов в процессах минералообразования;
- основные биокосные системы (почвы, коры выветривания, зоны окисления рудных месторождений), минералы гипергенеза и почв;
- минеральные формы нахождения тяжелых металлов и элементов 1 группы опасности, минералы-канцерогены, радиоактивные минералы и формы захоронения высокотоксичных отходов;
- проблемы охраны окружающей среды при разведке, добыче и обогащении минерального сырья, минералы-сорбенты (глины, цеолиты) и методы решения экологических проблем на основе новых технологических решений.

Учебное пособие предназначено для студентов, аспирантов и докторантов, изучающих минералогию, петрологию, геохимию и геологию и специализирующихся в области экологических исследований.

ЛЕКЦИЯ 1

ИСТОРИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗНАНИЙ, ИХ СТРУКТУРА, МЕСТО И РОЛЬ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Экология – от греческого “oikos” – жилище, “logos” – изучать, то есть наука о взаимоотношении организмов с окружающей средой.

Термин “экология” был введён в биологическую литературу австрийским зоологом Эрнстом Геккелем в 1866 г. Он определил экологию как общую науку об отношении живых организмов и окружающей среды, понимая при этом условия существования живых организмов. Взаимодействие живых организмов с окружающей средой могут исследоваться на разных уровнях организации материи. В классическом виде экология определяется как *биологическая наука, изучающая организацию и функционирование надорганизменных систем различных уровней*, т.е. экология изучает условия взаимодействия с окружающей средой на уровне популяций и сообществ живых организмов.

1.1. История развития экологических знаний

К пониманию актуальности экологических задач люди пришли задолго до научно-технической революции. История развития экологических взглядов насчитывает несколько тысячелетий.

Уже на **пирамиде Хеопса** была высечена надпись, которая гласит: “Люди погибнут, если не познают окружающую их природу”. В **Ветхом Завете** написано “Я ввел вас в землю плодородную (?), чтобы вы питались плодами её и добром её и ... не осквернили землю мою, и достояние моё сделали мерзостью”. **Платон** в IV веке до нашей эры, размышляя об ограничениях, накладываемых природными ресурсами, установил, что Греция должна иметь не более 5040 хозяйств. **Конфуций** вел баланс численности населения и имеющийся Земли.

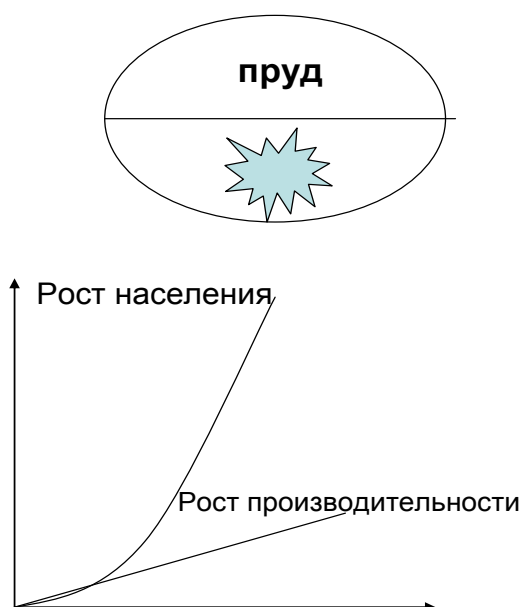
В самом начале промышленной революции **Адам Смит** в работе «О богатстве народов» (1776 г.) сформулировал *концепцию неограниченных богатств экосферы*. Однако, с началом промышленной революции в первой половине 18 века нагрузки резко возросли: сокращалась площадь лесов, началось использование химических удобрений, расширение орошаемых и осушаемых земель, увеличение добычи полезных ископаемых и их переработки, рост городов. Увеличивалось количество выбросов в атмосферу, особенно, CO₂.

Концепцию *ограниченных ресурсов экосферы* сформулировал Томас Мальтус в своей работе «Эссе о принципах народонаселения» (1798 г). Основываясь на ситуации, сложившейся в Англии в конце 18 века: численность населения, особенно в городе, стремительно росла; спрос на продовольствие возрастал быстрее, чем его производство; увеличивался импорт продовольствия, были сформулированы **законы Мальтуса**:

- население растет в геометрической прогрессии;
- производство растет в арифметической прогрессии;
- недостаток продовольствия должен сдерживать рост населения из-за голода, болезней и смерти, в первую очередь, бедных людей.

В результате к проблеме взаимодействия человека и окружающей среды, начиная с 19 века, обратились многие ученые. В 1866 г. **Э. Геккель** ввел термин «*экология*». В 1876г. **Элизе Реклю** в книге «Земля и люди» выделил преобразуемое человеком пространство, назвав его «географической средой». Одним из основоположников теории кризиса в отношениях человека и природы был американский ученый **Джорж Марш**, который написал в 1886 г.: «Человек слишком долго забывал, что Земля дана ему для пользования ее плодами, а не для растраты ее и еще менее безрассудного уничтожения ее производительности». В 1922 году **Р. Шердок** в книге «Человек, как геологический агент» проанализировал некоторые последствия воздействия человека на природную среду:

- изменение ландшафта,
- изменение подземных вод при горных работах,
- оседание поверхности,
- абразия.



Начиная с середины XX столетия, проблема стала рассматриваться как катастрофическая. В популярных учебниках по экологии, чтобы показать, как произошла эта катастрофа, рисуют простейшую диаграмму и приводят простейший пример (рис. 1.1). Это очень простая задача, красиво сформулированная западными экологами. Есть пруд, который зарастает лилиями, при этом в каждый последующий день количество лилий увеличивается в два раза.

Рис. 1.1. Всплеск нагрузок на природу

Если весь пруд зарастает за 30 дней, то очевидно, что на 29-й день заросшей будет половина пруда. Получился один 30-й день, как резкий всплеск нагрузки на природную среду. То же самое произошло на нашей Планете, начиная с середины XX столетия.

В конце XIX и в первой половине XX века начался новый этап развития общества, который называют *инженерно-техническим*. Началось интенсивное внедрение научных достижений в практику, реализация их в виде технологий, нарастание промышленного производства. Произошел *всплеск нагрузок на природу*.

1. **Резкое сокращение лесов.** Тропические леса и тайга - это главные генераторы кислорода на нашей планете. Начиная с середины восемнадцатого века по официальным данным ООН количество лесов сократилось на 50%. Во второй половине XX века этот процесс усилился за счёт уничтожения лесов в тропических странах Южной Америки и Африки.

2. **Рост народонаселения.** Население на планете растёт по экспоненциальной кривой, такой же, как и лилии в рассмотренном выше пруду (рис. 1.1). По данным ООН в 1987 году население планеты достигло пяти миллиардов, а в 1950 году численность населения была в 2 раза меньше. Население стремительно растёт, но не за счёт промышленно развитых и богатых стран, а за счёт слабо развитых и развивающихся стран: 90% детей рождаются в бедных странах.

Рост населения тянет за собой целую цепочку проблем.

– **Недостаток продовольственных ресурсов** требует повышения урожайности за счет внесения удобрений и ядохимикатов, которые загрязняют окружающую среду.

– **Кризис энергетических ресурсов**, которые необходимы для развития промышленности и цивилизации. Запасы традиционных ресурсов (нефть и уголь) не бесконечны и они не восстанавливаются. Необходим переход на другие энергоносители, например, на развитие атомной энергетики, что может приводить к экологическим катастрофам.

– **Рост больших городов, мегаполисов.** До середины XX века количество городов, население которых превышало миллион человек, было не велико, а теперь таких городов на планете – сотни, включая Шанхай, Пекин, Карачи, Дели, Мумбай, Лагос. Проблемы таких городов – это проблемы здоровья, экологии и выживаемости.

Простая экстраполяция нагрузки на окружающую среду привела учёных к мысли о том, что *человечеству грозит экологическая катастрофа*, поэтому с середины XX века в мире начали разрабатывать *специальные программы и научные концепции, появились специальные организации экологической направленности*.

Первой всемирной организацией, которая проанализировала ситуацию и дала

прогноз на будущее, был **Римский клуб**, созданный в 1972 году. Под эгидой этого клуба были разработаны первые научные концепции будущего развития цивилизации. Председателем всемирной ассоциации учёных футурологов-алармистов (alarm – тревога) является специалист в области системного анализа, автор книги “Пределы роста” профессор Медоуз. В том же, 1972 году в Стокгольме состоялась первая международная **конференция ООН по охране окружающей среды**, под девизом “*Мы не получили Землю в наследство от наших отцов, но взяли её в долг у наших внуков*” и была создана организация, которая получила название **ЮНЭП - Всемирная организация по изучению проблем окружающей среды**. Это правительственная организация, в которую входят почти все современные государства, представленные в ООН. Штаб-квартира организации находится в Африке, в Кении. ЮНЭП финансируется государствами-участниками и ставит перед собой много серьёзных задач. Принято 109 различных рекомендаций по сохранению и улучшению окружающей среды. На основе этих рекомендаций, *ЮНЭП выделено 6 главных, приоритетных направлений деятельности:*

1. человеческие поселения, поддержание здоровья людей;
2. окружающая среда и экономическое развитие т.е. как надо гармонично развивать производство, не нанося ущерба окружающей среде;
3. изучение экологических систем Земли;
4. мировой океан и его ресурсы, ресурсы морской флоры и фауны;
5. проблема энергетических ресурсов;
6. стихийные бедствия.

Деятельность ЮНЭП принесла важные результаты:

- Создан *всемирный банк данных по имеющимся и вновь создаваемым химическим соединениям.*
- Создан *всемирный банк данных мониторинга*, в который поступают результаты наблюдений за состоянием окружающей среды, доступные для широкого круга пользователей.

Под эгидой ЮНЭП принят ряд очень важных международных проектов, направленных на оздоровление окружающей среды, сохранение природы и улучшения жизни людей.

- Монреальская конвенция, принятая в 1982 году, запрещает производство фреонов, как хладагенов в холодильных аппаратах и других установках.
- Международная программа по очищению и сохранению биологического здоровья Средиземного моря принята всеми государствами, которые расположены вокруг этой акватории.
- Международная конвенция, посвящённая спасению Балтийского моря.

В 1982 г прошел **Конгресс ВОЗ** (Всемирной Организации Здравоохранения) под девизом “*Мы живём за счёт здоровья наших детей*”. В 1984 году Генеральная Ассамблея ООН приняла решение о создании **Международной комиссии по окружающей среде и развитию** под председательством госпожи Г.Х. Брундтланд. В ее докладе “*Наше общее будущее*” были сформулированы основные положения **стратегии устойчивого развития**, которая предполагает удовлетворение жизненных потребностей нынешних поколений без лишения такой возможности будущего населения Земли. В 1992 году в Рио-де-Жанейро состоялась 2-ая конференция ООН по окружающей среде и развитию, которые теперь проводятся регулярно.

В настоящее время сформулировано довольно много **концепций экологической политики**. Назовем четыре наиболее распространённых концепции, которые изложены в книгах Месаревича и Пестеля «Стратегия выживания» и в монографии В. Леонтьева «Будущее мировой экономики».

1. Концепция фронтальной экономики разработана и предложена специалистом в области системного анализа К. Болдуингом. В этой концепции развитие цивилизации и экономическое производство рассматриваются как *замкнутая система вне контактов с окружающей природой. Природные ресурсы считаются неисчерпаемыми*, а прогресс идёт только за счёт труда и капитала. Для того чтобы общество разумно использовало природные ресурсы, концепция предусматривает *регулирование промышленности* путём наложения различных экономических санкций и штрафов за причиняемый ущерб. Господство этой концепции, в которой центром мироздания является человек, привело к жизни мощное движение, известное под названием **движения “зелёных”**.

2. Концепция экотании – это *экоцентризм*, когда все начала идут от природы. Эта концепция противоположна взглядам Болдуинга, который придерживался принципов *антропоцентризма*. В примитивном виде концепция экотании была сформулирована ещё **Жан-Жаком Руссо**, который призывал «*назад к природе*». Концепция предусматривает, что нужно закрывать вредные производства, сокращать расходы на них, опираться на нравственные и духовные силы и способности человечества. На практике это проявляется в привлечении общественного мнения к различным чрезвычайным ситуациям на планете. Совершенно очевидно, что эта концепция не очень жизнеспособна и человечество вряд ли вернётся к тому образу жизни, который проповедует **Green Peace**.

3. Концепция охраны окружающей среды – наиболее реальная и наиболее распространённая концепция, которая основана на материалах конференции ООН 1972г. Её основа проста. Нужно стараться сохранять окружающую среду, не наносить ей вреда, а если это не удаётся, то предприятия и государства должны платить штрафы за вредные выбросы в

промышленности, за сброс ядовитых веществ в моря и океаны, за загрязнение почв. В результате инженерная мысль должна работать на то, чтобы сократить вредные выбросы, перейти на другие энергоносители, на другие технологии, берегающие ресурсы. Эта концепция достаточно хорошо принята богатыми развитыми государствами и ее внедрение дало положительные результаты:

- в США были очищены Великие озёра на границе с Канадой;
- очищен в значительной степени Рейн;
- огромны достижения Японии, где в середине XX века полицейские в Токио стояли на перекрестках в противогазах.

К сожалению, оказалось, что проблема всё равно не решается, потому что наступление техники опережает мероприятия, связанные с охраной окружающей среды.

4. Концепция умеренного развития экономики – предложена Нобелевским лауреатом *профессором Леонтьевым*, который предложил новый оригинальный подход. Так как население сильнее всего бедствует и быстрее всего растет в экономически слаборазвитых странах, то нужна миграция населения. Нужно разумно распределять очаги промышленности. Эта идея была подкреплена реальными экономическими расчетами и легла в основу роста экономик стран Юго-Восточной Азии, названных «Желтыми Тиграми»: Тайваня, Гонконга, Южной Кореи, Сингапура.

Концепция умеренного развития предусматривает постепенную стабилизацию производства, совершенствование технологий, сокращение потребностей в разумных пределах и одновременно предусматривает сохранение качества жизни. Несколько трансформированная в юридическом отношении, она была принята на очередной конференции ООН и получила название **концепции устойчивого развития**. Это официальный документ, подписанный многими государствами, входящими в ООН, он имеет юридическую силу.

Устойчивое развитие предполагает, что общество будет развиваться только в том случае, если в программах всех государств, приоритет будет отдан экологическим проблемам. На первое место во всех программах должны ставиться **правила сохранения экологической устойчивости**, т.е. программы охраны природы. Из этих правил надо исходить при принятии любого решения о развитии экономики. Для того чтобы концепция экологической политики была реализована, необходимо выполнение нескольких условий.

1. Принятие соответствующих законов, регулирующих взаимоотношения природы и человека.
2. Совершенствование технологий. Надо переходить на такие технологии, которые приносили бы минимальный ущерб природным ресурсам и

окружающей среде. Например, надо довести добычу нефти из скважин с 40% до 60%, добычу калийных солей с 50% до 70%. Необходимо, чтобы выход годной продукции составлял не 7%, а 20%.

3. Необходимо экологическое образование общества на всех уровнях.
4. Необходимо значительное финансирование. По данным ООН для того, чтобы ликвидировать отрицательные последствия влияния на окружающую среду, чтобы стабилизировать ситуацию, нужно примерно 250 млрд. долларов в год. Эта сумма вполне доступна для мирового сообщества.

К концу XX века общество осознало, что единственным выходом из сложившейся ситуации является глобальная экологическая политика и, следовательно, лозунг «**Земля наш общий дом**» является не просто броской фразой, а экономической реальностью, непонимание которой может привести к новым экологическим катастрофам. В последнее время широкий резонанс получили социальные аспекты экологии. Термин экология стал тождественен термину «охрана окружающей среды», а **экологией** стали называть **взаимоотношения природы и общества**.

1.2. Структура экологических знаний

Из определения экологии видно, что поле деятельности этой науки широко. Современная экология из строго биологической науки превратилась в самостоятельную дисциплину, вобрав в себя разделы географии, геологии, химии, физики, социологии, теории культуры, экономики и даже теологии. Как и в любой науке, в современной экологии выделяют **2 части: фундаментальную и прикладную**.

Фундаментальная часть включает такие важные разделы, как:

- - биоэкология (экология растений, животных, человека),
- - биогеохимия (учение о биосфере),
- - геоэкология (ландшафтная экология),
- - экологическая геология (экология сред).

Охрана окружающей среды – прикладная область экологических знаний о сохранении систем жизнеобеспечения Земли. Она включает следующие отрасли:

- - природопользование,
- - экологическое прогнозирование и планирование,
- - изучение загрязнения окружающей среды,
- - экологический мониторинг.

В настоящее время в экологию входит около 50 различных по объему составляющих частей (Рис. 1.2). В ее рамках выделяют несколько частных разделов:

- Экология растений,
- Экология животных,
- Экология человека,
- Социальная экология,
- Палеоэкология,
- Геоэкология,
- Экологическая геология,
- Биогеохимия.

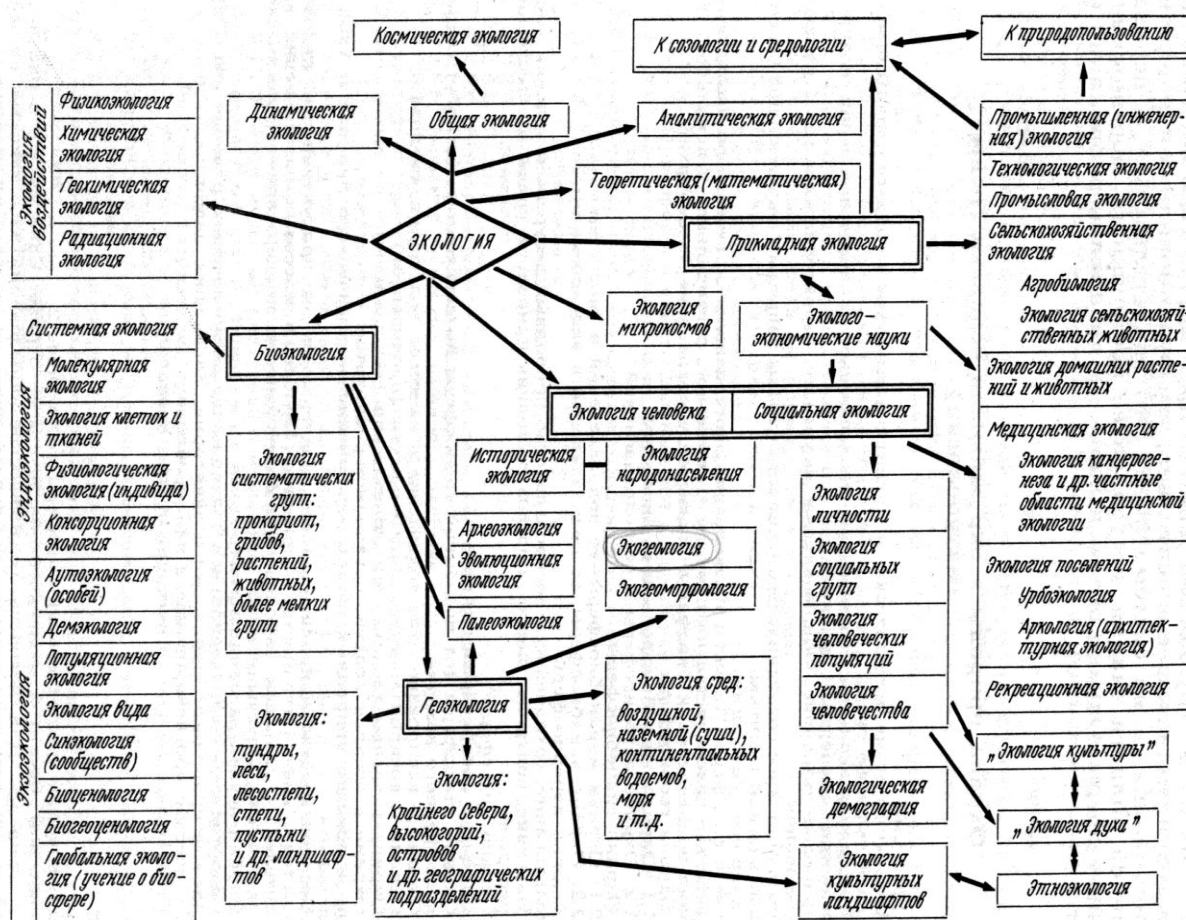


Рис. 1.2. Структура современной экологии (Алексеев, 2000)

Важнейшими разделами экологии являются геоэкология и экологическая геология.

Термин **геоэкология** был введен в научную литературу в 1939 году немецким географом **Карлом Троллем**. В его трактовке геоэкология – это, в первую очередь, **геоэкология ландшафтов**. С этой точки зрения рассматривается экология тундры, экология

лесостепи, экология пустынь, экология крайнего Севера, т.е. *геозология* – это раздел географии.

Другой подход к определению геоэкологии рассматривает эту науку, как раздел геологии. Это *геоэкология сред*, изучающая геосферные оболочки Земли: атмосферу, гидросферу, почвенную оболочку (педосферу), литосферу, а также минеральную основу биосферы и происходящие в них изменения под воздействием природных и техногенных факторов. В такой трактовке *геоэкология* – раздел геологии, который получил свое название – *экологическая геология*. По определению, данному в учебнике В.Т. Трофимова и Д.Г. Зилинга (2002), *экологическая геология* – это направление геологических наук, изучающее экологические функции литосферы, закономерности их формирования и пространственно-временного изменения под влиянием природных и техногенных причин в связи с жизнью и деятельностью биоты и прежде всего – человека. Объектом экологической геологии является *экосфера* – это комплексная оболочка, где пересекаются геосферы (атмосфера, литосфера, гидросфера и биосфера) и где живет и действует человек. Приоритетные направления этой науки сформулированы академиком В.И. Осиповым (1993):

1. анализ изменений геосфер под влиянием природных и антропогенных факторов,
2. разработка путей минимизации этих изменений,
3. рациональное использование водных, земельных, минеральных и энергетических ресурсов,
4. снижение ущерба окружающей среде от природных и техногенных катастроф.

Отсюда следует, что приоритетной задачей геоэкологии является изучение эколого-геологических систем, анализ изменений происходящих в геосферных оболочках, а также выработка путей, сведение к минимуму техногенных изменений и ущерба, который они могут принести природе и обществу.

Одним из частных разделов экологической геологии является и *экологическая минералогия* – наука, изучающая процессы минералообразования, инициируемые и контролируемые при участии всех живых организмов, от простейших до человека.

1.3. Место экологической минералогии в системе экологических наук и объекты минералого-экологических исследований

Современная функциональная эколого-минералогическая рубрикация может быть представлена несколькими основными подразделениями (Иванов, 1990).

1. *Минералы-объекты горных и обогатительных производств*. С добычи полезных ископаемых начинаются многие экологические проблемы, особенно в горнорудных районах.

Предприятия извлекают из недр и перераспределяют на поверхности, загрязняя ее, миллиарды тонн минералов, пород и руд.

2. Минералы-регуляторы глобального экологического состояния биосферы.

Особенно важно изучение природных глобальных процессов минерального выветривания и осадконакопления, их влияния на геоэкологические циклы Н, О, С, N, S и других биологически активных элементов — главных регуляторов биосферы.

3. Минералы техногенные (синтетические соединения). Число таких соединений ежегодно увеличивается и уже сейчас в промышленности широко используется более 5 тыс. таких соединений. Многие из этих соединений не установлены в виде природных минералов, но являются их структурными и химическими аналогами и могут быть идентифицированы методами минералогии.

4. Минералы — сырьевые продукты и отходы перерабатывающих и потребляющих отраслей (строительства, металлургии, энергетики, техники, сельского хозяйства). Этот раздел связан с развитием технологической минералогии, он включает и изучение радиоактивных минералов. Исследованы микробиологические способы извлечения Cu, Ag и Au из руд.

5. Минералы — жизненно важные, лекарственные, витаминные, пищевые продукты, широко известные микробиологам, фитопатоологам, зоологам, агрономам. Хорошо изучены агрохимические свойства некоторых таких минералов (фосфаты Ca, соли K, Mg и Na), а также биоминералы живых организмов (Кораго, 1991). Менее известна роль минералов в жизнедеятельности растений, особенно в условиях многолетнемерзлых пород, а также использование минералов животными-литофагами. Примеры таких минералов рассмотрены в работах В.И. Бгатова [2000].

6. Минералы — дезактиваторы, рекультиваторы, очистители, осадители, катализаторы, стабилизаторы. Они широко известны минералогам, которые уделяют этому направлению большое внимание, изучая глинистые минералы, смеси гидрооксидов Fe и Mn, цеолиты, а также минералы — долговременные хранители радиоактивных отходов (Б.И. Омеляненко и др., 2001).

7. Минералы — эко- и биоиндикаторы прошлого, настоящего и будущего. Это направление представлено исследованием льда и циклом изотопных исследований.

8. Техноминералы — предвестники новых технологий, новых сырьевых источников, лимитирующих компонентов и т.д. Примеров таких минералов очень много. Это радиоактивные минералы, открывшие ядерную эру, это полупроводниковые минералы, включая минералы с новым типом структур, обладающих особыми технологическими свойствами (например, низкотемпературные сверхпроводники).

9. *Минералы — драгоценные и культурно-эстетические ценности.* Эти исследования приобретают все большее коммерческое значение и хорошо известны как объекты археометрии – особого раздела минералогии, изучающего минералы древних культур.

Приведенный перечень функций экологически значимых минералов является открытым. В него также надо включить *патогенные минералы* (асбест) и *патогенные минеральные новообразования в организме человека*. В нашем курсе будут рассмотрены три главных направления экологической минералогии:

1. **Биоминералогия** – это направление изучает следующие вопросы:

- возникновение биосферы и следы ее эволюции в геологических объектах;
- разнообразие и распределение биоминералов, их селективность, структурные особенности и типы биоминеральных процессов;
- роль микроорганизмов в процессах рудообразования, бактериальные процессы в сульфидных рудах, роль микроорганизмов при выветривании горных пород;
- процессы и продукты микробиоминерализации, включая магнетотактические бактерии и сульфатредуцирующие бактерии в биохимическом цикле серы, бактерии в железо-марганцевых конкрециях Мирового океана.

2. **Экогеотехнология** – этот раздел включает изучение различных технологических процессов:

- вопросы разработки безотходных технологий при добыче полезных ископаемых на базе комплексных минералогических исследований сырья;
- процессы бактериального выщелачивания при обогащении руд;
- изучение минерального состава технических выбросов (главным образом пыли) в энергетике, металлургии, химической и атомной промышленности и минералогические аспекты утилизации отходов производства.

3. **Минералогические аспекты охраны окружающей среды и радиационная минералогия** – этот раздел включает все процессы взаимодействия человека и окружающей среды:

- минералогия почв;
- минеральные формы нахождения тяжелых металлов и элементов 1 группы опасности (урана, свинца, бериллия, ртути и др.),
- минеральные геохимические барьеры и минералы-сорбенты, главным образом глины и цеолиты;

- природные радиоактивные материалы и минеральные формы нахождения радиоактивных изотопов.

Контрольные вопросы:

1. Какие экологические проблемы возникли в XX веке в связи с инженерно-технической революцией?
2. Назовите основные международные организации, занимающиеся изучением окружающей среды.
3. Изложите основные современные концепции экологически безопасного развития общества.
4. Какие разделы науки входят в современную структуру экологических знаний.
5. Каковы объекты и методы исследования геоэкологии и экологической геологии.
6. Перечислите основные направления эко-минералогических исследований.

ЛЕКЦИЯ 2

ГЛАВНЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ЗЕМЛИ

Предметом изучения любых экологических наук, в том числе и экологической минералогии, являются **экологические системы** т.е. *экосистемы*. Понятие *экосистемы* было сформулировано английским ботаником А.Тенсли в 1935 году. Так он назвал *совокупность совместно обитающих организмов и необходимой для их существования абиотической среды*. Этот термин оказался близок к понятию *биогеоценоза*, введенному русским ученым В.А. Сукачевым, который назвал так *единство растений, животных и микроорганизмов, населяющих определенный участок земной поверхности с его ландшафтными, климатическими, почвенными и гидрологическими условиями*. Широкое внедрение математических методов, системного подхода и представлений об уровнях организации живой материи, проявляющееся в формировании *трофических (пищевых) цепочек* позволило сформулировать основы общей экологии, изложенные в обобщающих работах американских ученых Дж. Кларка и Ю. Одума, посвященных рассмотрению экосистем. Экологическая система – это не просто набор живых организмов в каких-то географических условиях. Это **функциональная система**. В экологической системе существует определённая *внутренняя структура* (как правило, пищевая), которая

Экологической системой мы будем называть функциональную систему, включающую всё сообщество живых организмов и физическую среду, с которой эти организмы взаимодействуют.

Главной функцией экологической системы является биогенный круговорот вещества. Для того чтобы экологическая система могла функционировать, в её структуру, в её состав должны входить **три группы** или *три экологические категории организмов*, которые обеспечивают биогенный круговорот вещества (рис. 2.1.).

2. – **Консументы.** Это *фауна*, которая питается растительной пищей, использует растительное вещество, созданное другими организмами, и преобразует его в другие. Консументы не могут строить органическое вещество из неорганического, но они

используют его, питаясь другими организмами и *преобразуют простейшую органику в белки и другие вещества, выделяя отходы.*

3 – Редуценты. Это организмы разрушающие, разлагающие сложные органические соединения, созданные консументами второй группы. Это могут быть *бактерии и грибы*, которые разлагают органические соединения до простейших соединений углерода, кислорода, азота.

Таким образом, осуществляется биогенный круговорот вещества, и экологическая система функционирует в определённых географических условиях.

Механизм, благодаря которому осуществляется биогенный круговорот функционирования экологической системы – это механизм пищевых цепочек, которые называют **трофические цепи**. Этот механизм не только осуществляет биогенный круговорот, он регулирует **популяцию**, т.е. совокупность особей одного вида, занимающую определенную территорию, и численность сообщества организмов, т.е. набор видов в той или иной экологической цепочке, их **симбиоз**. В самой общей модели, трофическая пищевая цепь может быть представлена следующим образом:

*Солнечная энергия -> фотосинтез -> продуценты -> растительные организмы -
> хищники первого ряда -> хищники второго ряда.*

Так формируются **биогеоценозы**. В этой пищевой цепочке происходит перемещение и накопление в каждом последующем звене каких-то химических элементов. Каждое последующее звено имеет химический состав, набор химических элементов, отличный от предыдущего. Каждое последующее звено адаптировалось к условиям, к окружающей среде, к содержанию в организме кислорода, азота, углерода, каких-то микроэлементов. *Нарушения в этой структуре приводят к разрушению видов, к разрушению популяций, к разрушению экологических систем.*

Рассмотрим несколько примеров.

В 1956 году в Японии был отмечен **первый массовый случай** отравления и гибели большого количества людей, живших на побережье Японского моря. Анализ причин отравления показал следующую цепочку. Химический завод сбросил в море соединения ртути, которые сами по себе не растворимы в морской воде. Под воздействием донных микроорганизмов ртуть была переведена в растворимые формы и поглощалась фитопланктоном, который, в свою очередь, служит пищей для зоопланктона. Зоопланктон – это пища для рыб. Дальше цепочка продолжается до хищных птиц и человека. Анализы дали ужасные результаты. Содержание тяжёлых металлов в такой пищевой цепочке на выходе *в сотни тысяч раз превышает* содержание их в начале цепочки. Содержание ртути в организмах рыб превышало содержание ртути в морской воде в сотни раз, затем

накапливалось в организме человека и происходило отравление.

Второй случай был зафиксирован в те же годы в Канаде, где была отмечена массовая гибель детей и подростков после купания в озере. Выяснилось, что причиной их гибели были амёбы, которые спокойно существовали в почве и не считались токсичными до тех пор, пока в почву не стали вносить в больших количествах химические удобрения. В результате изменения химического состава почвенных растворов амёбы перешли в свою токсичную форму. Они смывались речными потоками в озеро и проникали в носоглотку детей во время купания. Попадая в мозг, они разрушали его.

Накопление значительного количества фактов позволило выявить величайшую роль пищевых цепей. Было установлено, что отравляющие вещества часто не выводятся из организмов, а накапливаются в каждом последующем организме. Расчеты показывают, **что 6 участников пищевой цепи могут увеличить концентрацию токсикантов в 5000 000 раз!**

Увеличение содержания загрязняющего вещества в каком-либо звене трофической цепи по сравнению с концентрацией в окружающей среде называется **коэффициентом накопления**. Например, коэффициент накопления препарата ДДТ достигает – 8000, т.е. при содержании ДДТ в воде 0,02 мг/л, в тканях крупных рыб его содержится уже 2,7 г на 1 кг сырого веса – а это летальная доза. Так же было обнаружено, что гибель происходит и оттого, что в организмах накапливается кадмий. Происходит гибель данного вида, трансформация его. Если гибнет или трансформируется один вид, то разрушается цепочка и во всей экологической системе.

Устойчивость экологической системы определяется ее структурой. Чем сложнее и разнообразнее эта структура, тем система устойчивее.

Существуют *простые и сложные экологические системы*.

Простая пищевая цепочка – это тундра:

мох (ягель) —> пища для оленей —> олень —> пища для волков.

Сложная экологическая система – лиственные леса Подмосковья. В начале этой пищевой цепочки – продуценты, т.е. огромное видовое разнообразие растений. На следующей ступени — огромное разнообразие фауны, которая поедает эти растения, а далее – хищные животные, поедающие растительоядных. В итоге на каждом уровне цепочки существуют разнообразные биогеоценозы.

Различают *экосистемы разных размеров*: микроэкосистема – пень, мезоэкосистема – лес, макроэкосистема – океан.

При этом законы развития экосистем подчиняются тем же законам, что и развитие любых других систем (Трофимов, Зилинг, 2002).

Чем сложнее построена экологическая система, чем она разнообразнее, тем

устойчивее к внешнему воздействию. В разнообразной экологической системе ниша, образующаяся при гибели одного вида, может быть заполнена другими организмами. В простой системе достаточно гибели одного звена и начинается гибель всей системы. Примером может служить *степь*. Если истребить копытных, то исчезает разрыхление почвы и полезные травянистые растения уже не пробиваются через плотную засохшую корку, а растет только вредный чертополох.

Одной из важных практических задач экологии является выявление факторов, определяющих устойчивость экосистем. Эти факторы можно объединить в две группы.

Первая группа — это факторы, которые обеспечивают выживаемость биологических видов благодаря доступности питания (пищевые факторы).

Вторая группа – это факторы, которые обуславливают уничтожение видов, их разрушение или деформацию. Это изменение климата, радиация, загрязнение среды обитания опасными для жизни химическими элементами.

Взаимодействие обеих групп факторов определяет существование популяций и сообществ живых организмов. Разрушение или деформация одного из видов или организмов неизменно влечёт за собой деформацию всего сообщества, потому что все живые организмы связаны между собой в единую функциональную систему, которую и называют экологической системой. В этой системе нарушение взаимодействия любых организмов с окружающей средой, одного из видов её, приводит к деформации всего сообщества, к деформации экологической системы.

Взаимосвязь (интеграция) всех экосистем Мира приводит к представлению о гигантской экосистеме «**Земной шар**». С точки зрения геоэкологии особенно важны следующие параметры нашей планеты:

1. Размеры планеты – площадь поверхности 510 млн. км², из них суша – 149 млн. км², зона, свободная от ледников – 133 млн. км².

2. Положение Земли относительно Солнца – главного источника энергии: достаточно близко, чтобы получать необходимое количество энергии для обеспечения процессов в биосфере и не настолько близко, чтобы получать избыток энергии.

3. Ось вращения наклонена под углом 66°33' к плоскости движения Земли вокруг Солнца, что определяет неравномерное в течение года распределение радиации по поверхности Земли, т.е. смену времен года.

4. Периодичность изменения параметров движения Земли (наклона оси вращения и др.) носит циклический характер (выделены периоды в 92, 42 и 22 тыс. лет), что приводит к изменению геоэкологической обстановки: потепление или похолодание, изменение уровня океана, развитие или сокращение ледников.

5. Форма Земли, шарообразность и, как следствие, закономерное изменение от экватора к полюсам интенсивности солнечного излучения и формирование природных зон: тропики – 50%, умеренного климата – 37%, полярная – 13%.

2.2. Биосфера и ее характеристики

Биосфера, которая включает в себя все организмы, живущие на Земле и все виды среды обитания этих организмов является самой крупной среди экологических систем, поэтому мы уделяем ей такое большое внимание.

В конце 80-х годов XIX века, австрийский геолог Эдуард Зюсс выделил в качестве самостоятельной оболочки Земли оболочку, которую он назвал биосферой. Он выделил эту оболочку в дополнение к уже существовавшим в геологической литературе оболочкам: атмосферы, литосферы, гидросферы, как *сферу действия живых организмов*. За счёт обмена энергией и веществом с космическим пространством и внутри этой системы обеспечивается устойчивость биосферы. В результате жизнь на нашей планете, однажды возникнув, пока не исчезла. Менялись организмы и популяции, но, в целом, жизнь продолжается.

В современном понимании под **биосферой** понимают оболочку Земли, состав, структура и энергетика которой в существенных чертах обусловлена прошлой и современной деятельностью живых организмов.

Биосфера это оболочка, верхней границей которой принято считать высоту расположения озонового слоя, который защищает всё живое от жёсткого солнечного излучения. Эта высота составляет 20-25 км. Весь мировой океан входит в состав биосферы и верхние горизонты литосферы (рис. 2.2). Условно, считается, что нижней границей биосферы являются те горизонты земной коры, где температура горных пород не превышает 100°C. Так как согласно геотермическому градиенту повышение температуры на каждые 100 м глубины составляет 3°C, то, следовательно, указанная температура достигается на глубинах, в среднем, 3 км. Эта величина условная, потому что существуют формы жизни, устойчивые в иных условиях, например, в кальдерах и океанических впадинах, в зонах срединно-океанических хребтов. Современные исследования показали, что граница биосферы не ограничивается зоной доступа свободного кислорода. Помимо аэробных организмов, существуют анаэробные, хемосорбирующие бактерии. В гидротермах дна океана (черных курильщиках) на глубинах около 3 км и при давлении около 300 атм. обнаружены организмы, живущие при температуре 160°C.

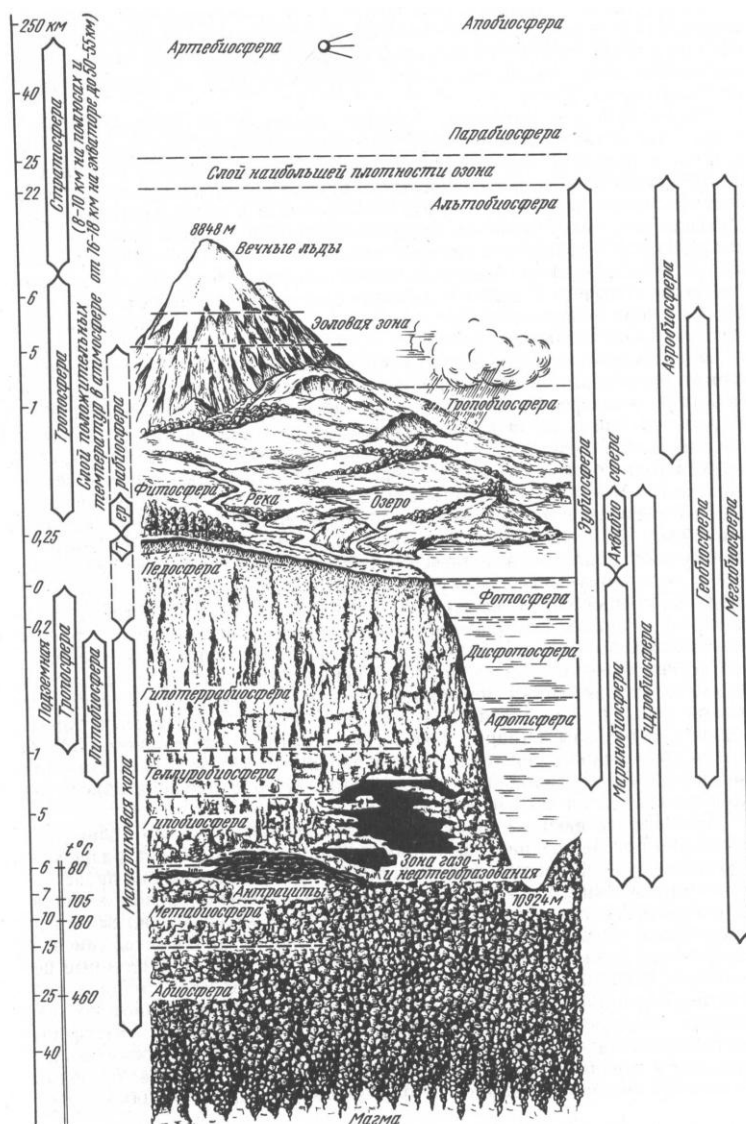


Рис. 2.2.

Строение биосферы (Алексеевко, 2000)

В развитии учения о биосфере исключительные заслуги принадлежат русскому естествоиспытателю, геохимику и минералогу *Владимиру Ивановичу Вернадскому*. Именно В.И. Вернадский подчеркнул, что биосфера – это геологическая оболочка, потому что входящее в её структуру живое вещество (все организмы) является мощнейшим геохимическим фактором, который формирует и многие осадочные горные породы, и многие полезные ископаемые, и определяет многие процессы, происходящие на нашей планете.

Это фактор, определяющий условия миграции химических элементов.

Упоминание о живом веществе в целом, как о мощнейшем геохимическом факторе впервые появилось в работах В.И. Вернадского, когда во время первой мировой войны возникла необходимость подсчитать стратегические запасы России. Эти запасы включали разнообразные руды, количество металлов, который производит страна, продукты питания. Для того чтобы оценить стратегические запасы России была образована *Комиссия по оценке естественных природных ресурсов* (КЕПС) под председательством В.И. Вернадского. Именно тогда геологи подсчитали, что **масса живого вещества** на нашей планете составляет колоссальную величину – $2,4 \cdot 10^{12}$ тонн. В последующих работах определилось, что основное количество биомассы содержат леса (82%), особенно – тропические леса, в которых на один гектар приходится 650 тонн биомассы. Океан по количеству биомассы близок к пустыне, а биомасса всего человечества примерно равна массе тайги с площадью 6000 км².

Как уже отмечалось, **кислород** является одним из главных элементов, который определяет жизнь на Земле и главным его поставщиком (продуцентом) являются леса. Отсюда следует геохимическая роль лесов, *роль фотосинтеза*:



Растения продуцируют $3,2 \cdot 10^{11}$ тонн кислорода в год, за 3700 лет образовался весь кислород атмосферы ($1,18 \cdot 10^{19}$). В.И. Вернадский писал в 1942г.: « Роль живого вещества на нашей планете исключительная. Вся атмосфера создана почти всецело живым веществом и поддерживается им в неизменном состоянии миллиарды лет».

Рассуждения о роли живого вещества в жизни планеты привели В.И. Вернадского к созданию учения о биосфере. Он показал, что в структуре биосферы следует изучать не только живое вещество, но и *продукты жизнедеятельности организмов* и отсюда складывается **структура биосферы**:

1. живое вещество;
2. биогенное органическое вещество;
3. биокостное вещество;
4. косное вещество в пределах биосферы.

В состав биосферы входят:

- углеводородное сырье: уголь, торф и нефть;
- осадочные отложения: карбонатные, и силикатные;
- коры выветривания и почвы – образования совместные, минеральные и органогенные;
- метаморфические породы, которые первоначально были осадочными и органогенными.

Следовательно, мы должны говорить о былых древних биосферах, о том, что биосфера появилась на Земле вместе с первыми признаками жизни на нашей планете, начиная с катархея (метаморфические комплексы Гренландии с возрастом 3,8 млрд. лет). Эти былые биосферы сыграли огромную роль в формировании планеты. Отношения организмов к абиотической среде в прошлые геологические эпохи изучает наука **палеоэкология**. Биосфера эволюционировала вместе с эволюцией жизни на Земле, усложнением форм жизни, накоплением соединений и выводом их из биогенного круговорота.

Рассмотрим главные функции биосферы:

Энергетическая. Она заключается в том, что биосфера является источником накопления огромного количества энергии. Происходит ассимиляция живым веществом энергии, передача ее по пищевой цепи. Установлено, что на собственные нужды организм

расходует не более 10-12% накопившейся энергии. Остальная ее часть перераспределяется внутри экологической системы и может быть законсервирована в земной коре, чтобы служить энергетической базой геологических процессов.

Концентрационная. Биосфера избирательно концентрирует разные элементы. Прекрасным примером является Мировой океан, в водах которого содержится 1350 мг/л Mg, 400 мг/л Ca, 1-10 мг/л Si, но в скелетах живых организмов происходит накопление кальция и кремния, а не магния, и образуются отложения карбонатных и кремнистых пород. Так же создаются месторождения полезных ископаемых, каустобиолитов.

Деструктивная. Разложение живыми организмами неорганического вещества, в том числе и образование кор выветривания, а также процессов гипергенеза при формировании зон окисления на рудных месторождениях.

Средообразующая. Особенно важная для человека функция биосферы, определяющая среду обитания живых организмов, в частности, кислородную среду, в которой живут высшие организмы. Помимо выделения кислорода при фотосинтезе, живые организмы являются мощным фактором преобразования физико-химических параметров окружающей среды. Например, организмы-фильтраторы в океане процеживают поверхностный слой воды за 20 суток!

Транспортная. «Мгновенный» в геологическом смысле перенос вещества в пространстве. Примером может служить знаменитое нашествие саранчи с берегов Северной Африки через Красное море в Аравию. Масса насекомых составила 44 млн. тонн. Еще важнее пассивное перемещение биомассы с потоками воды в океанических течениях и вдоль русел рек.

Каждая из перечисленных функций имеет большие экологические следствия. Примером может служить знаменитый **парниковый эффект**. По мнению главы метеослужбы Великобритании Дж. Хоутона (1994) если бы земная атмосфера состояла только из оптически прозрачных газов (N_2 , O_2), то средняя температура на ее поверхности была $-6^{\circ}C$. Благодаря присутствию в атмосфере паров воды, CO_2 , NO_2 , CH_4 , среднегодовая температура на планете составляет $+15^{\circ}C$, а рассчитанный парниковый подогрев может составлять $37^{\circ}C$.

По В.И. Вернадскому «Биосфера не есть только так называемая область жизни. Она состоит из 7 глубоко разнородных частей, геологически не случайных». Рассмотрим эти основные составляющие биосферы:

Биомасса – совокупность живых организмов, живого вещества, связанная с другими частями биосферы только биогенной миграцией и являющаяся могучей геологической силой.

Биопродукты – вещества, создаваемые и перерабатываемые живыми организмами, т.е. геологические образования, созданные за счет жизнедеятельности живых организмов: каменный уголь, нефть, известняки и пр.

Косное (минеральное) неживое вещество, образуемое процессами, в которых живые организмы не участвуют, например, магматические горные породы.

Биокосное вещество, которое создается одновременно живыми организмами и неживыми (в том числе минеральными) процессами. Это океаническая вода, почва, коры выветривания и другие образования, в которых живые организмы находятся в неразрывной связи со своим субстратом (например, бактериальные маты).

Вещество, находящееся в состоянии радиоактивного распада.

Рассеянные атомы, которые создаются из земного вещества под влиянием ионизирующего космического излучения.

Вещество космического происхождения.

В каждой из этих составляющих биосферы есть свои особые минералы, их изучение входит в задачи экологической минералогии. В пределах биосферы все эти составляющие тесно взаимосвязаны и поэтому мы везде встречаем следы биогеохимической деятельности: природные газы, углеводородное сырье, известняки, глины, их метаморфизованные производные (мрамора, глинистые сланцы). Именно поэтому важно изучение биосферы в целом: определение первичной продуктивности и деструкции по всему земному шару, глобального круговорота биогенных элементов.

Важно отметить, что биосфера существовала на всех этапах развития земной коры и древнейшие биосферы сыграли огромную роль в формировании осадочной оболочки. Развитие биосферы во времени носит эволюционный характер и сопровождается количественными и качественными изменениями всех ее составляющих: атмосферы, гидросферы, литосферы. Примером может служить озоновый слой, образованный из кислорода, созданного в результате деятельности растений. Этот защитный слой, предохраняя от пагубных ультрафиолетовых лучей живые организмы, обусловил возможность их дальнейшего развития.

Таким образом, познание экосистем невозможно без исследования больших циклов (круговоротов) химических элементов, различные фазы которых протекают внутри разных экосистем. Речь идет о **путях миграции химических элементов** по цепочке:

Химические элементы абиотического происхождения → пути попадания их из окружающей среды в живые организмы → переход из организмов в окружающую среду.

Отсюда огромная роль **биогеохимии**, как науки изучающей круговорот и распределение веществ, используемых растениями и животными. Главные биогеохимические

циклы – круговорот углерода, фосфора, серы, биогенных катионов: K, Ca, Mg, Cu, Fe.

2.3. Экология человека и проблемы охраны окружающей среды

Биосфера сложилась как саморегулирующаяся саморазвивающаяся система, как механизм, использующий энергетический поток, идущий из космоса, перераспределяющий энергию внутри геологических оболочек и характеризующийся определенной биологической продукцией. Саморегуляция этого механизма стихийна и достаточно эффективна. Биосфера развивалась вместе с усложнением форм жизни, с накоплением органического вещества, живой биомассы, корневых масс и населения внутри почв, почвенного гумуса, торфяников, горючих ископаемых. Процесс эволюции биосферы продолжался до тех пор, пока в его структуру и состав не вмешалась *деятельность человека*. Рассмотрение общих принципов функционирования экологических систем показывает, что нарушение схемы её функционирования под влиянием внешних факторов, в том числе и человека, приводит к нарушению всей экологической цепочки.

О влиянии человека на структуру биосферы и изменения, в ней происходящие, ученые-геологи обратили внимание ещё в 30-х годах XX века, когда великий русский геохимик и минералог академик А.Е. Ферсман, ввёл в литературу понятие о **техногенезе**. Под этим термином он понимал химическую деятельность промышленного человека, техногенную миграцию химических элементов, связанную с промышленным производством. К таким выводам он пришёл, занимаясь вопросами отработки апатитовых руд на Кольском полуострове. Техногенная миграция химических элементов – это тот механизм, который и сейчас, по существу, определяет загрязнение окружающей среды, загрязнение мирового океана, загрязнение вод, суши, почв, горных пород. Сейчас *техногенезом* начали называть *любое изменение в составе ландшафтов, поверхностных и подземных вод под влиянием деятельности человека*.

Процессы техногенной миграции можно условно разделить на два вида.

1. *Унаследованные от биосферы*, хотя и трансформированные (биологический круговорот, круговорот воды, рассеяние при отработке месторождений полезных ископаемых)
2. *Чуждые биосфере*, никогда в ней не существовавшие, как например, избыточные концентрации самородных металлов (Fe, Ni, Cr), которые не соответствуют физико-химическим условиям на поверхности Земли и требуют значительных энергетических затрат.

Техногенная миграция химических элементов очень важна для экологии человека. При

техногенной миграции в геохимический фон попадают элементы чуждые организмам, которые накапливаются в организмах, вызывая различные заболевания. Приведем характерный пример. На территории Армении есть посёлок Анкаван, история которого насчитывает, по крайней мере, два тысячелетия и люди жили там постоянно в течение этого времени. В течение всего этого времени для района характерна специфическая болезнь, которая носит название *горная или молибденовая подагра*. Это болезнь суставов, которая приводит к полной потере их подвижности с возрастом. Причиной болезни является повышенное содержание молибдена в подпочвенных горизонтах и пищевая цепочка:

1. Молибден подпочвенных горизонтов попадает в древесную растительность через корневую систему и накапливается в листьях.
2. Обогащённые молибденом листья осенью падают на землю и этот молибден попадает в верхние горизонты почвы.
3. Молибден извлекается из почвы травой, в которой содержание молибдена ещё больше повышается.
4. Эту траву поедают козы и содержание молибдена в их молоке становится близким к критическому содержанию.

С медицинской точки зрения, в организме происходит следующий процесс: молибден повышает активность некоторых ферментов, в результате чего усиливается образование мочевой кислоты, которая не выводится из организма и является причиной окостенения суставов из-за образования солей мочевой кислоты. Такое обогащённое молибденом козье молоко люди пьют уже 2000 лет и в течение такого длительного времени они не адаптировались к этим условиям и продолжают болеть.

Как правило, техногенная миграция химических элементов, т.е. миграция тех элементов, которые сбрасывают различные виды промышленных производств, в общем, подчиняется тем же законам, что и природная миграция. На нашей планете, существуют территории, участки, районы, которые отличаются *природным аномальным местным или локальным фоном*, когда по отношению к кларкам (средним содержаниям элементов в земной коре) отмечается повышение концентраций. Такие участки можно рассматривать как модели техногенных загрязнений и, соответственно, изучать методами геохимии и минералогии. Движение элементов в подземных водах и горных породах зависит от двух главных обстоятельств:

- от подвижности этого химического элемента;
- от физико-химических условий среды, в которой происходит миграция.

Геохимические исследования показывают, что наименее подвижными являются соединения Si, затем трёхвалентные элементы (Fe, Al) и Ti, затем двухвалентные (Ca, Mg, Mn) и P, потом

такие подвижные, как калий, натрий, хлор, бром, сера.

Физико-химические условия характеризуются показателем **Eh** (окислительно-восстановительный потенциал) и **pH** (кислотность-щелочность среды), которые определяют в какой обстановке происходит миграция. Для понимания закономерностей миграции химических элементов, как природной, так и техногенной, большое значение имеет понятие о существовании **геохимических барьеров**.

Геохимическим барьером принято называть *слой горных пород, участок территории, на котором резко меняются скорость миграции, и, как следствие, концентрация элементов*. На геохимических барьерах происходит, как правило, накопление химических элементов. Геохимические барьеры могут быть как природными, так и техногенными. Причины и условия, по которым может происходить накопление химических элементов на обоих типах барьеров одинаковые.

Геохимические барьеры могут быть **механическими**, когда меняется механический состав осадочных горных пород, например, песок в геологическом разрезе подстилается глинами. Глинистые пласты, накапливая в себе разнообразные загрязнители, служат *геохимическим механическим барьером*, защищает нижележащие водоносные горизонты от загрязнения. Для территории Москвы таким барьером являются юрские чёрные глины Подмосковья. Они защищают артезианские воды Карбона, которые используются Москвой для питьевого водоснабжения.

Геохимические барьеры могут иметь **физико-химическую природу**. Кислая среда меняется на щелочную или окислительная среда меняется на восстановительную. В результате из раствора выпадает осадок, т.е. вредные химические элементы из подвижной растворимой формы переходят в неподвижную форму. Особенно это актуально для элементов переменной валентности, в частности, для урана.

Геохимические барьеры могут иметь **биогенную природу**. Важным фактором является уменьшение интенсивности миграции биоты (при образовании угля, торфа).

С экологической точки зрения очень важна способность дисперсных горных пород сорбировать, поглощать, чаще всего катионы, но в некоторых случаях и анионы, и таким образом защищать какие-то горизонты от дальнейшего загрязнения, поэтому одна из важнейших задач экологической минералогии – изучение тонких минеральных пленок, поверхностей минеральных частиц.

Для всех геохимических барьеров, во всех случаях, при переходе от подвижных форм нахождения химических элементов к неподвижным, мы имеем переход от одних минеральных форм к другим, поэтому еще одна важная задача экологической минералогии – изучение взаимодействия вода (раствор) – твердая частица (минерал).

Типичным геохимическим барьером является, например, граница река-море. На этом барьере (в эстуариях) осаждается подавляющая часть речных взвесей (70-95%), находившихся в речных водах в виде коллоидных растворов. Коллоидные взвеси накапливаются в этой зоне, образуя специфические по минеральному составу осадки. Именно на барьере река-море происходит кардинальный перелом в составе осадочного материала от взвешенных минеральных частиц, типичных для латеритной (бокситовой) системы речных вод к господству растворенных форм, типичных для биокосной системы океана. При этом химический состав речных взвесей характеризуется географической изменчивостью. Наибольшая изменчивость характерна для элементов, мигрирующих в растворе - Ca, Na, Mg, As, Sr; наиболее устойчивы при смене географии бассейна элементы во взвесьях - Si, Al, Fe, Ti, Cd.

Человек часто поступает таким образом, что создаёт среду, повышающую подвижность химических элементов. Например, сульфиды металлов в среде, где отсутствует кислород, устойчивы, но стоит попасть кислороду, они начинают разрушаться и мы получаем подвижные, мигрирующие формы железа, меди и других элементов. Ярким примером такого вмешательства является строительство Киевского метро, когда приток кислорода позволил размножиться бактериям, которые сначала окислили весь пирит из песчаников, а потом и стальные блюминги.

Анализ сложившейся ситуации показывает, что существуют две взаимосвязанные проблемы, грозящие нашей планете экологическим кризисом:

- истощение природных ресурсов;
- загрязнение окружающей среды.

С 1964 г. особенно пристально начинает изучаться взаимодействие человека и биосферы. Развитие научно-технического прогресса превратило производственную деятельность человеческого общества в могучий геохимический фактор, что послужило основанием для выделения *новой геологической эры – антропогенной* (русский ученый А.П. Павлов) или *психозойской* (американский ученый Ч. Шухерт). В результате человечество проявило себя как сила, способная сознательно управлять процессами в биосфере.

С минералого-экологической точки зрения важно, что по своим экологическим свойствам и воздействию (полезности или вредности для жизнедеятельности) минералы делятся на несколько категорий опасности: от чрезвычайно опасных (минералы-яды) до практически безопасных — наиболее благоприятных. В 1990 г. В.В. Ивановым были предложены комплексные эколого-геохимические и эколого-минералогические показатели для оценки их потенциальной экологической опасности, основанные на применении показателей как геохимии, так и токсикологии (см. таблицу 2.1).

Таблица 2.1.

Коэффициенты литотоксичности (Тл) элементов по геохимическим группам (по В.В. Иванову)

Группа опасности (класс токсичности соединений)	Тл	Элементы					
		халько- фильные	Литохалько- фильные	Литофильные	Сидеролито- фильные	Сидеро- фильные	Халькосидеро- фильные
Чрезвычайно опасные (супертоксичные) – 1а	15	Hg, Cd, Tl		Be, U, Ra Rn, Pu, Cs ¹²⁹ I, Ce, Kr	—	Ru	—
Высокоопас- ные –1б	10	Te, Pb As, Sb, Se		F, Th, ⁴⁰ K, Ba Na, Nb, Zr O ₃ , Cl, B		Cr, V	Co, Ni
Опасные – 2-3	5	Cu, Zn, S Bi, Ag	Mo, Sr, In, Ge Ba, Si, Sn, W	Al, Li, Mn Ga, REE, Y, Cs Sc	—	Os	Pt
Умеренно- опасные (общетоксичные) — 4	1	—	—	Rb, La, Ce Na, K, Ta Ca, N, Mg	Fe, Ti	—	Rh

В геохимии – это степень концентрации элемента относительно обычного содержания (фона, кларка), в экологии — ПДК. Учитывая большие различия абсолютных значений ПДК для разных соединений и сред, предложено пользоваться значениями степени опасности (токсичности) элементов и их соединений.

Особенно велика оценочная и прогностическая роль минералогии в определении возможных природных рядов минералов (физико-химических и временных) всех наиболее экологически значимых химических элементов и их ассоциаций, т.к. *образование минерала — это временная остановка миграции, которая может приводить к выбытию соответствующего элемента из числа экологически значимых на данном этапе.* Не менее важно определить физические и биохимические условия перехода минералов в подвижное состояние. Это касается всех как наиболее токсичных, так и жизненно важных элементов. Необходимо также выявить все возможные пути максимально полного использования минералов для сокращения отходной загрязняющей части горно-обогатительных производств.

Контрольные вопросы:

1. Назовите главные типы экологических систем и их функции.
2. Какие типы организмов участвуют в структуре экологической системы?
3. Что такое коэффициент накопления? Как он формируется? Какие в результате возможны негативные последствия?
4. Дайте определение биосферы и ее важнейших составляющих.
5. Возникновение биосферы и следы ее эволюции в геологических объектах.
6. Каковы главные функции биосферы?
7. Охарактеризуйте процессы техногенной миграции и основные геохимические барьеры.

Лекция 3

ПРОЦЕССЫ БИОМИНЕРАЛИЗАЦИИ

Биологическая минерализация (биоминерализация) - образование минералов живыми организмами.

Биоминералы – это результат взаимодействия между двумя различными типами материи: минеральным веществом и живым веществом, когда живая природа творит по своим законам неорганическую природу. Возникновение биоминерализации может быть поставлено в один ряд с важнейшими событиями в эволюции Природы (Marfunin et al., 1994), такими как Большой взрыв, приведший к возникновению Вселенной, появление Жизни и возникновение Ноосферы. *Биоминерализация – высший продукт до-ноосферной деятельности Биосферы.*

Человек начал использовать и исследовать продукты биоминерализации очень давно. Уже в неолите известны костяные гарпуны и фундаменты домов из мамонтовой кости, найдены бусы из раковин палеогенового возраста. Первые научные исследования процессов биоминерализации начались в 1953 году, когда в Японии стали выращивать искусственный жемчуг. Интерес проявляется, главным образом, в отношении биотехнологий и влияния организмов (преимущественно бактерий) на образование минералов и возможности с их помощью извлекать полезные компоненты из руд. Большой интерес к этой области знания проявляют не только минералоги, литологи и палеонтологи, но и медики. Они развивают методики, позволяющие применять минералы в хирургии для замены костной ткани или для ускорения роста костной ткани организма.

3.1. Значение и главные функции биоминерализации в геологической истории Земли

Сосуществование живого и неживого в геологической истории есть основа биологической эволюции. Два раздела геологии основаны на изучении биоминерализации: *палеонтология и литология*. Образование биоминеральных скелетов является **основой геохронологии**. На основе биоминеральных составляющих некогда живших организмов составлена шкала эволюции жизни. Весь фактический материал **палеонтологии** обязан своим существованием биоминерализации: раковины, панцири, чешуи, зубы, кости, следы жизнедеятельности и даже остатки бесскелетных организмов – все это продукты биоминерализации. Благодаря биоминерализации можно изучать **эволюцию жизни на**

Земле, среду геологического прошлого, ее изменения, геологическое развитие Земли, т.е. подойти к решению вопросов **палеоэкологии**. Важно, что становление и развитие биоминерализации можно изучать на конкретном геологическом материале. Палеонтологи были одними из первых, кто оценил значение исследований в области биоминерализации. В 60-70-е годы XX века были выполнены важнейшие исследования по изучению микроструктурных особенностей основных групп ископаемых и современных раковинных организмов. Был создан специализированный международный журнал "Biom mineralization reseach reports" и организованы международные симпозиумы по биоминерализации.

Биоминерализация является также важной частью учения о формировании осадочных горных пород, т.е. **литологии**. Литологи и палеонтологи, основываясь на эмпирических фактах сохранности остатков окаменелых организмов, выделяют три главных функции биоминерализации в развитии Земли:

1. **Палеоэкологическая** – сохранение *биоминеральных окаменелостей* в геологической истории Земли как основа *биогеохронологии и стратиграфии*. Ярким примером таких образований является пелитоморфный известняк (мел). Это разновидность тонкозернистого органогенного известняка, строительным материалом для которого служат раковинки кокколитофорид размером 1-2 мкм, останки (панцири) морских животных (корненожек) и другие известковые структуры одноклеточного фито- и зоопланктона, осаждающиеся в теплых морских бассейнах средних глубин. Такие меловые отложения – *это трассеры особых палеоэкологических условий*.

2. **Геохимическая** – *биологическое взаимодействие* с неорганической литосферой. Оно ведет к образованию известняков, силикатных осадочных пород, фосфоритов, железистых кварцитов, Mn-конкреций на океаническом дне, кор выветривания, зон окисления рудных месторождений и формирует геохимические циклы S, C, P, Si, Fe и других элементов, которые тесно связаны с биогенной активностью.

3. **Средообразующая**, отражающая связь биоминерализации с одной из основных функций биосферы – *средообразующей функцией*. В осадочной оболочке Земли не менее 50% карбонатных пород и значительные количества фосфатных и кремнистых пород имеют биогенное происхождение.

Жизнь, как один из типов состояния материи во Вселенной, взаимодействует с окружающим неорганическим матриксом. Можно выделить **4 типа взаимодействий** между минеральным веществом и организмами:

1. Минералы – ортобиогенные. Это продукты жизнедеятельности, как ее результат, т.е. минералы, образованные организмами (включая бактерии и растения) и существующие в виде скелетов, раковин, зубов, костей, панцирей, чешуи. Сюда относятся, например,

перламутр, жемчуг, кораллы.

2. Процессы минералообразования, инициированные организмами и проходящие при их участии. Примером таких органо-минеральных агрегатов являются гипергенные минеральные ассоциации (коры выветривания, зоны окисления).

3. Органоминерализация – псевдоморфозы по отмершим остаткам (окремнелые деревья, минерализованные отпечатки бесскелетных организмов, отпечатки растений).

4. Минеральная основа жизни организмов – это, главным образом, почвы и осадочные горные породы (глины, пески), т.е. неорганические субстраты, которые являются составной частью существования микроорганизмов, животных и растений.

Разнообразие связей живого и неживого мира определяет *место биоминерализации* среди других наук и ее связь с зоологией, ботаникой, биохимией, эволюционной физиологией и медициной с одной стороны и с палеонтологией, литологией, минералогией и учением о полезных ископаемых – с другой (рис. 3.1.).

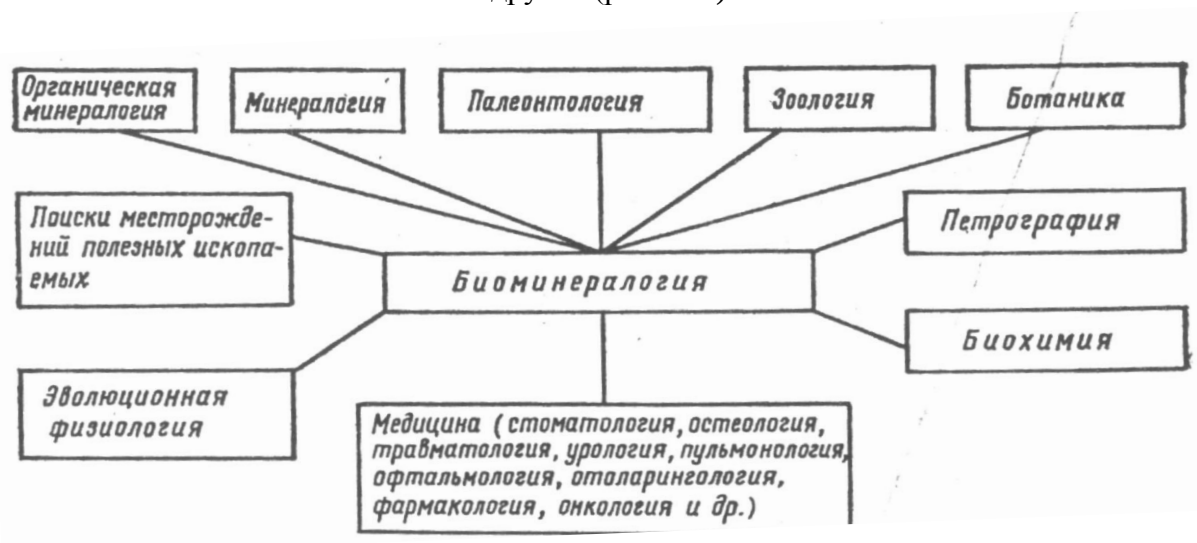


Рис. 3.1. Место биоминералогии среди других наук (Кораго, 1990)

Биоминералы, являясь результатом взаимодействия между двумя различными типами материи (минеральным и живым веществом), обладают рядом специфических черт.

3.2. Селективность биоминералов, особенности их химического состава

Неорганическая часть органической материи, несмотря на все многообразие составляющих ее веществ, образована из достаточно небольшого количества элементов: кислорода (более 60%); кальция (18%); водорода (10%), фосфора (около 5%). На все остальные элементы приходится лишь 2%. Естественно, что и процессы биоминерализации связаны с этим небольшим набором элементов: 50% - с Ca, 25% - с P, 60% - с группой OH. К

настоящему времени установлено около 80 минералов, включая экзотические (целестин в радиоляриях, барит, флюорит), которые могут образовываться биогенным путем. Из них около 80% – " настоящие" неорганические минералы, а остальные – это "органические" кристаллы: цитраты, оксалаты и производные других органических соединений и кислот. По особенностям химического состава можно выделить следующие основные группы биоминералов (табл. 3.1-3.4):

Карбонаты – это, прежде всего, разновидности *карбонатов кальция*: кальцит, арагонит, фатерит, моногидрокальцит и, реже, витерит и гидроцеруссит, протодоломит и гейлюссит.

Фосфаты – это, главным образом, *фосфаты кальция (апатит)*: гидроксил-апатит, F-карбонат-апатит (франколит), гидроксил-карбонат-апатит (дахлит) и аморфный псевдоапатит – октокальцийфосфат, а также витлокит и брушит; реже – минералы магния (струвит, ньюбериит, бобьеррит) и железа (вивианит).

Таблица 3.1.

Наиболее распространенные биоминералы (Кораго, 1990)

Группа	Минерал	Химическая формула
Карбонаты	Кальцит	CaCO_3
	Арагонит	CaCO_3
	Фатерит	CaCO_3
	Моногидрокальцит	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Протодоломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	Аморфный гидрокарбонат	
	Гидроцеруссит	$\text{Pb}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
	Гейлюссит	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	Витерит	BaCO_3
Фосфаты	Гидроксилапатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
	Октакальцийфосфат	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	Франколит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{F}, \text{OH})$
	Дахлит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$
	Витлокит	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
	Струвит	$\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Брушит	$\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Ньюбериит	$\text{Mg}(\text{HPO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Вивианит	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	Гопеит	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Бобьеррит	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Фосфаты	Монетит	CaHPO_4 $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$
	Аморфный пирофосфат железа	$\text{KNa}_3(\text{Fe}_{1.5}\text{Mg}_2\text{S})(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
	Аморфный пирофосфат кальция	
	Аморфный фосфат магния и кальция	

Оксиды – это, прежде всего, *опал* и различные оксиды и гидроксиды железа и марганца: магнетит, гётит, лепидокрокит, гематит, ферригидрит, тодорокит, бёрнессит.

Сульфиды, являющиеся обычно продуктами бактериальной активности, распространены гораздо меньше. Это сульфиды железа, цинка и свинца – пирит, гидротроилит, сфалерит, вюртцит, галенит, грейгит, маккинавит.

Таблица 3.2.

Минералы, встречающиеся в живых организмах (Кораго, 1990)

Группа	Минерал	Химическая формула
Оксиды	Опал	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Магнетит	Fe_3O_4
	Гётит	$\alpha\text{-FeOOH}$
	Лепидокрокит	$\gamma\text{-FeOOH}$
	Гематит	Fe_2O_3
	Ферригидрит	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
	Тодорокит	$(\text{Ba}, \text{Ca})\text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Бёрнессит	$(\text{Na}, \text{Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Уранинит	UO_2
	Аморфный оксид железа	FeO
	Аморфный «ильменит» (лейкоксен)	FeTiO_3
Сульфиды	Пирит	FeS_2
	Гидротроилит	$\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Сфалерит	ZnS
	Вюртцит	ZnS
	Галенит	PbS
	Грейгит	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{S}_4$
	Маккинавит	$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$

Сульфаты тоже редки. Это гипс, целестин, барит и ярозит.

Галогениды – флюорит, гиератит, галит.

Самородные элементы – сера и золото.

Вольфраматы - шеелит

Органические соли – соединения кальция (эрландит, уэвеллит, уэдделит), а также мочева кислота, холестерин и др.

Таблица 3.3

Редкие биоминералы (Кораго, 1990)

Группа	Минерал	Химическая формула
Самородные элементы	Сера	S
	Золото	Au
Галогениды	Флюорит	CaF ₂
	Гиератит	K ₂ SiF ₆
	Галит	NaCl
Сульфаты	Гипс	CaSO ₄ *2H ₂ O
	Целестин	SrSO ₄
	Барит	BaSO ₄
	Ярозит	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Вольфраматы	Шеелит	CaWO ₄

Это, несомненно, не все существующее разнообразие. Максимальное разнообразие минералов установлено в царстве животных – около 40 минералов, простейшие формируют 24 минерала, в растениях и грибах образуются около 10 минералов в каждом. Большое разнообразие минералов (установлено более 25) образуется при посредстве бактерий.

Таблица 3.4

Органические минералы (Кораго, 1990)

Название	Формула
Эрландит	Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ *4H ₂ O
Уэвеллит	CaC ₂ O ₄ *H ₂ O
Уэдделит	CaC ₂ O ₄ *2 H ₂ O
Глушинскит	MgC ₂ O ₄ *4 H ₂ O MnC ₂ O ₄ *2H ₂ O CuC ₂ O ₄ *nH ₂ O
Гумбольдин	FeC ₂ O ₄ *2H ₂ O
Вертушковит	KC ₂ O ₄ *H ₂ O
Натрийурат моногидрат	C ₅ H ₂ O ₃ N ₄ Na ₂ *H ₂ O
Мочевая кислота	C ₅ H ₂ N ₄ O ₃

Кальцийурат дигидрат	$C_2H_2O_3N_4Ca \cdot 2H_2O$
Татрат кальция (кислый виннокислый кальций)	$C_2H_2(OH)_2(COO)_2Ca$
Мочекислый дигидрат	$C_5H_4N_4O_5 \cdot 2H_2O$
Аммонийурат	$C_5H_2O_3N_4(NH_4)_2$
Ксантин	$C_2H_4N_4O_2$
Гипоксантин	$C_3H_4N_4O$
Цистин	$SCH_2CH(NH_2) \cdot COOH$
Холестерин безводный	$C_{27}H_{46}O$
Холестерин одноводный	$C_{27}H_{46} \cdot H_2O$
Холестерин II	$C_{27}H_{46}O$
Биллирубинат кальция	
Пальмат кальция	$(C_{15}H_{31}COOH)_2Ca$
Стеарат кальция	$(C_{17}H_{33}COOH)_2Ca$
Пальминовая кислота	$C_{15}H_{31}COOH$

Среди известных биоминералов, 80% являются кристаллическими. Оставшиеся 20% представлены аморфными минералами (среди основное распространение имеет опал), а остальные обычно присутствуют на ранних стадиях биоминерализации и рассматриваются как *предшественники* их кристаллических аналогов. Их отнесение к аморфным разностям основывается на том, что их кристалличность не определяется рентгеноструктурным методом, причем часто из-за слишком малого размера определяемых индивидуумов, а на ИК-спектрах они дают широкие пики, свидетельствующие об отсутствии упорядоченности в расположении атомов дальнего порядка.

Абсолютное преобладание по числу и по общему объему биоминералов, содержащих кальций и фосфор, несомненно отражает и биологическую необходимость, и неизбежность возникновения биоминерализации, и ее происхождение.

3.3. Функции биоминералов

Биоминералы, входя в состав живых организмов и являясь продуктами их жизнедеятельности, выполняют при этом самые различные функции.

1. **Отложение и накопление химических элементов** (главным образом Ca, но также фосфора и др.). Биоминералы – это склады химических элементов для организмов. В качестве примера этой функции можно рассмотреть процессы образования месторождений фосфоритов. Фосфориты залегают в песчано-глинистых или карбонатных породах. Главную роль в этих рудах играют тонкодисперсные минералы группы апатита:

- фторапатит;

- карбонат-апатит (подолит);
- фтор-карбонат-апатиты (франколит и курсит);
- гидроксил-апатит (дахлит).

В конкреционных и желвакообразных апатитах встречаются куски костей и фосфатизированной древесины, псевдоморфозы по органическим остаткам (раковины гастропод, пелеципод и кремнистых губок). Образование морских фосфоритовых отложений происходит благодаря отмиранию планктонных форм, когда их остатки опускаются на дно. *Морские фосфориты возникают только в воде с нормальной соленостью*, поскольку растворимость фосфорнокислых солей зависит от количества в растворе углекислоты. В глубинных океанических водах, богатых углекислотой, фосфор переходит в раствор, а в шельфовой зоне содержание углекислоты в воде меньше и здесь, в еще не затвердевшем илу, происходит образование фосфоритов, благодаря стяжению соединений фосфора вокруг центров кристаллизации.

2. **Метаболические**, т.е. участие в энергетическом обмене и в обмене веществ. Метаболизм – это совокупность химических реакций, обеспечивающих организм веществами и энергией для его жизнедеятельности, роста и размножения. Например, моллюски на латерали, когда остаются на суше, то не могут дышать жабрами и тогда они растворяют арагонит и клетки эпителия добывают из него кислород. Метаболические функции биоминералов особенно отчетливо проявляются при формировании особых биокосных систем, какими являются почвы и зоны гипергенеза.

3. **Физиологические**, т.е. обеспечение жизнедеятельности целостного организма и его отдельных частей – клеток, органов. Например, неврологические функции – Са, как проводник нервных импульсов, наследственные функции – Са в составе хромосом, F в составе ДНК, иммунологические функции. Примером физиологических функций служит восприятие света у трелобитов, когда кристаллы кальцита являются призмой. Другой пример – магнетит в челюстях хитонов. Он служит для упрочнения, так как эти организмы – «соскабливатели», они живут на известняках, сгребая с них бактериальную биомассу. Важнейшие физиологические функции – формирование скелета и функция ориентации в пространстве. Это *геомагнитные рецепторы* (от магнетотактических бактерий до рыб, птиц и Человека), а также отоконии и отолиты у движущихся животных (от медуз до Человека). Это удлинённые кристаллы CaCO_3 размером от 1 до 10 мкм, расположенные на поверхности клеток органа равновесия у некоторых беспозвоночных и позвоночных животных. У радиолярий они из целестина. Когда они поднимаются вверх, то целестин растворяется, а когда опускаются – то растёт.

4. **Детоксикация** – вывод токсичных избытков и образование патологического

метаболизма, например, оксалатов в виде почечных и мочевых камней (вывод Са и связывание в твердую фазу);

5. **Биоэрозия** и образование руин. С этой способностью микроорганизмов связано целое направление в охране окружающей среды – миметика. Выращенные на искусственных полимерах микроорганизмы связывают токсины в минеральные фазы.

Исходя из этих функций, А.А. Кораго (1990) предложил выделять следующие виды органо-минеральных агрегатов (рис. 3.3.):

1. Ортобиогенные, в том числе зоолиты, фитолиты, бактериолиты и вирусолиты, среди которых физиогенные (кости, зубы, скорлупа, раковины) и патогенные (уралиты, остеолиты, панкреолиты, жемчуг).
2. Метабиогенные
3. Тафобиогенные

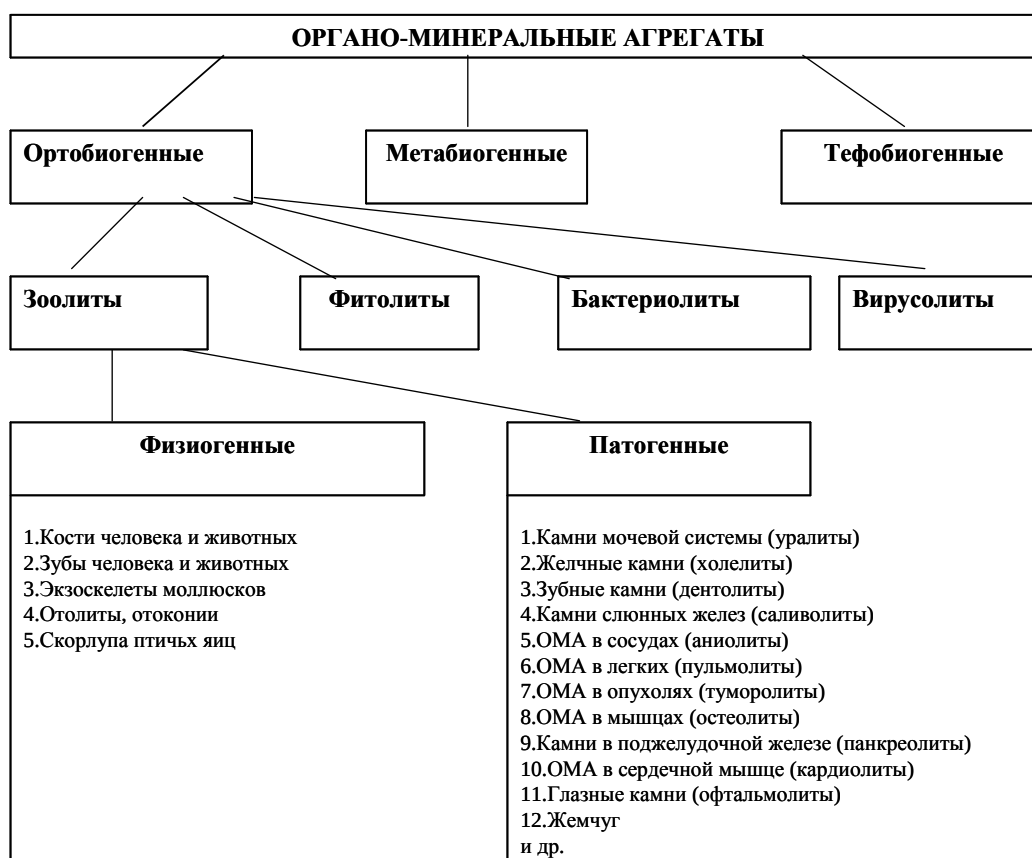


Рис. 3.3. Классификация органо-минеральных агрегатов (по А.А. Кораго, 1990)

3.4. Характеристики главных биоминералов

Минералы Са

По распространенности в органическом мире и по общей массе производимого продукта первое место в биоминерализации принадлежит **карбонатам Са** - кальциту и арагониту. **Фатерит (Са, REE)CO₃-гекс.** и **моногидрокальцит СаСО₃*Н₂О** распространены

крайне ограничено и обычно образуются в качестве предшественников более стабильных карбонатов или в качестве временных минералов при метаболических процессах.

Кальций – один из важнейших биологически активных элементов, играющий огромную роль во всех жизненных процессах на всех стадиях эволюции. Кальций участвует в процессах митоза, т.е. при делении клеток. Са необходим для образования микротрубочек митотического веретена. Известно значение кальция в проведении нервного импульса в синапсах нервных клеток, т.е. при контакте нервных клеток (нейронов) друг с другом и с клетками исполнительных органов. Таким образом, основные этапы в эволюции жизни: деление клеток с сохранением генетической информации, возникновение многоклеточности, возникновение нервной системы, связаны с регулированием содержания кальция в цитоплазме клетки. Са в организме играет очень важную роль, влияя на многие биохимические процессы в нервной системе, сердце, мышцах и др. Известно более 100 белков, содержащих Са. Суточное потребление Са человеком около 1 г. Са является регулятором клеточных мембран и благодаря высокому мембранному градиенту содержание Са в крови поддерживается почти постоянным.

Таким образом, *регулирование баланса кальция, включая выведение становящихся токсичными излишков кальция за пределы цитоплазмы клетки, является едва ли не основной задачей в жизни организма.*

Основы процессов биологической кристаллизации минералов Са были изучены Sikes'ом в 1993 г. Он провел компьютерное моделирование *взаимодействия базальной поверхности кальцита и протеиновых молекул*. Оказалось, что поверхность молекул протеина имеет гексагональную морфологию, схожую с периодичностью расположения атомов Са и С в кальците. Это же было подтверждено прямыми наблюдениями на атомарном уровне границ протеинов и поверхности кальцита с использованием метода “force atomic micrographs” – силовой электронной микроскопии.

Биогенное образование кальцита и арагонита, который обычно при диагенезе переходит в кальцит, играет огромную роль в геологической истории. Биогенными карбонатами сложены огромные массы осадочных пород (не менее 10% всех пород осадочной оболочки). Полагают, что не менее половины всего кальция, сносимого с суши, стабилизируется в виде биогенно осажденного карбоната.

Существует определенный тренд в эволюции процессов биоминерализации с участием Са (Marfunin et al., 1994).

Предполагается, что первичной функцией биоминерализации с использованием кальция является детоксикация организма – сброс излишков кальция в окружающую среду, где они "неорганическим" путем связывались в молекулярные агрегаты. Это процесс

индуцированной биоминерализации, которая преобладает и среди прокариот и поэтому весьма логичным представляется считать такую минерализацию исходным примитивным типом. Древнейшее биогенное карбонатообразование, связанное с деятельностью цианобактерий (строматолиты - 3,7 млрд лет), принадлежит к этому типу.

Начиная с ордовика и даже в раннем кембрии начинается следующий этап накопления биогенного арагонита. Кальцификация имеет место у кокколитофорид, водорослей, бактерий и грибов, кораллов, моллюсков, артропод. Фанерозой – время существенного увеличения накопления органогенных карбонатов, благодаря развитию рифобразующих организмов: археоцетат, табулят, Са-сорбирующих водорослей, кораллов ругоза, строматолитов. Максимум приходится на меловой период.

Главные накопители Са – кораллы (рис. 3.4). Установлено два типа скелетообразующих процессов в жизнедеятельности кораллов:

- кальцификация (внутриклеточное отложение арагонита);
- скелетогенез (рост кристаллов арагонита в межклеточном пространстве).

У мезозойских и кайнозойских кораллов наиболее обычен в качестве первичного биоминерала арагонит, а палеозойские кораллы, мезозойские кокколитофориды и планктонные фораминиферы продуцируют кальцит.

Кораллы широко распространены в теплых морях и слагают громадные коралловые рифы. Минеральное вещество извлекается из моря полипами, отлагается в их ткани и остается на месте после их смерти. Скелет колонии – ценосарк – образует тонкий внешний слой сложного строения, объединяющий все полипы. Он имеет вид полых трубок, в которых рассеяны многочисленные мельчайшие иглы – спикулы. Именно различия в химическом составе и расположении спикул придают колонии красивую окраску и форму (рис. 3.4).



Рис. 3.4. Разнообразие форм морских кораллов (yandex.ru/images)

Карбонаты кальция, слагающие кораллы, образуют кристаллы, которые в виде волокон расходятся под прямым углом к оси скелета. Цвет кораллов зависит от присутствия органического материала (конхиолина). Для украшений используется один вид кораллов –

благородный коралл – *Corallium nobile*, *Corallium rubrus* – окрашенный в красный или розовый цвет (Корнилов, Солодова, 1983). Он состоит из карбоната Ca – 85% с примесью $MgCO_3$, окислов железа и содержит менее 1% органического вещества. В Китае и Индии известны черные кораллы (акабар), которые почти не содержат $CaCO_3$ и состоят целиком из конхиолина – черного или коричневого рогового вещества. Вдоль Западного побережья Африки известны голубые (синие) кораллы (*акора*). Они растут на глубине от 50 до 200м, поэтому нырять за ними нельзя.

Помимо ювелирных целей, кораллы в древности использовали в медицине. Плиний – Старший писал, что «обожженный, растертый и опущенный в воду коралл приносит облегчение пациентам, страдающим от спазм кишечника и болезни мочевого пузыря. Опущенный в вино, он действует как наркотическое средство». Знаменитый ученый и врач Авиценна (980-1037) указывал, что коралл издавна применялся как лекарство для глаз.

В настоящее время известно более 6000 видов кораллов, населяющих моря с достаточной соленостью воды, в том числе и холодные, северные, но особую роль они играют в тропических морях, образуя огромные рифы (рис. 3.5), например, Большой Барьерный риф Австралии – 2300км.



Рис. 3.5. Строение коралловых атоллов (yandex.ru/images)

Ископаемые кораллы можно обнаружить в сильно доломитизированных отложениях, например, под Подольском, где в карьерах встречаются очень эффектные скопления колониального коралла *хэтэте*, сложенные тысячами тончайших веретенообразно расходящихся трубочек (Корнилов, Солодова, 1983).

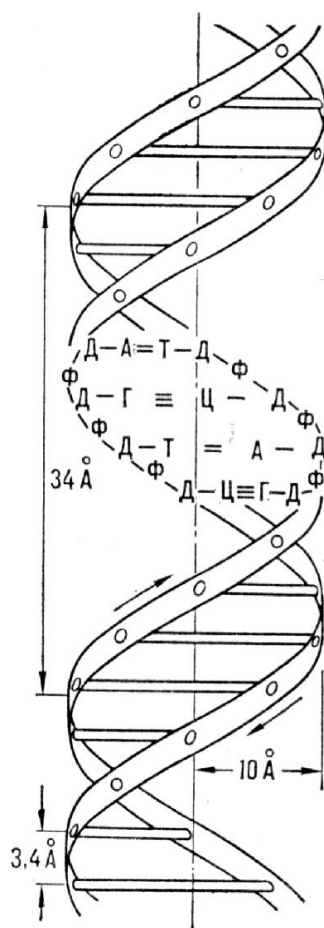
Коралловые полипы, как правило, образуют колонии, состоящие из огромного числа особей, соединенных друг с другом скелетными образованиями. Восьмилучевые красные кораллы образуют постройки древовидного облика с диаметром «ветвей» 4-6 мм. Растут они

медленно – 75 мм в год. Различают 4 типа коралловых сооружений: окаймляющие; барьерные; кольцообразные (атоллы); внутрилагунные.

Окаймляющие коралловые рифы образуются в результате поселения кораллов на внешней части тектонически стабильной отмели (абразионной террасе). При отмирании полипов и цементации обломков образуется коралловый известняк, достигающий мощности в несколько десятков метров. При тектоническом погружении берега окаймляющий риф преобразуется в *барьерный*, за стенами которого формируется лагуна со дна которой поднимаются *лагунные рифы*, достигающие высоты 40-50 метров. В результате погружения коренного основания островов подошва коралловых известняков в атоллах может находиться на глубине до 1000 м. Коралловые рифы, как биоценозы, отличаются большой биомассой.

Механизм, скорость и периодичность кальцификации были изучены путем измерения содержания изотопов ^{45}Ca , ^{14}C , ^{18}O с учетом палеотемператур. Скорость кальцификации оказалась различной: 7-20 мм/год для водорослей и 10-100 $\text{кг/м}^2 \text{CaCO}_3$ для кораллов.

Карбонатная биоминерализация является одним из основных механизмов в геохимическом цикле как углерода, так и ряда других элементов, связанных с карбонатной фазой, в частности, стронция и магния. Биогенный кальцит может содержать до 30 вес.% MgO , а арагонит - значительные количества стронция.



Минералы Р

Фосфор – также важный биологически активный элемент, участвующий, в первую очередь, в энергетическом обмене в клетке в составе аденозинтрифосфата, не говоря уже о его структурной роли в составе ДНК (рис. 3.6).

Рис. 3.6. Схема двойной спирали молекулы ДНК: А – аденин, Т – тимин, Г – гуанин, Ц – цитозин, Д – дезоксирибоза, Ф – фосфат (ribalkaexpert.ru).

Использование этого элемента в биоминерализации также представляется эволюционно обусловленным и закономерным. Установлено около 20 фосфатных биоминералов.

Фосфат Са – главный минерал – зоолит, в растениях биогенные фосфаты не известны.

Фосфаты кальция, как правило, присутствуют в организмах в виде апатита (фторкарбонат апатита – *франколита*, гидроксилкарбонат апатита – *дахлита*; аморфных разновидностей апатита). Среди ныне существующего бактериального мира, аналоги которого могли бы иметь весьма древнее происхождение, фосфатная минерализация распространена незначительно и представлена в основном аморфными минералами, возможности сохранения которых в геологическом прошлом крайне незначительны, и реальных доказательств их присутствия в древних отложениях получить очень трудно.

Гидрофосфат Fe и *струвит* $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ найдены у рода *Morena*, дахлит – у *протоцистов* (вымерших морских беспозвоночных типа иглокожих) и у грибов - *дейтеромикотов*. У моллюсков, членистоногих (*артропод*) и насекомых найдены все аморфные и кристаллические формы фосфатов Са. Аморфные фосфаты кальция использовались *цефалоподами* – вымершими морскими беспозвоночными типа ракообразных и *артроподами* (ископаемыми членистоногими) в гравитационных рецепторах или в качестве хранилища фосфора. Обнаружена связь всех древних формаций фосфоритов с матами цианобактерий. Современные экспериментальные исследования показали, что процессы фосфатизации весьма скоротечны. Сохранность остатков цианобактерий и деликатного эпителиевого покрова внутри аммонитовых раковин позволяет предположить, что их фосфатизация занимает всего несколько дней. Эксперименты с современными цианобактериями показывают, что это только несколько часов. Сначала фосфор аккумулируется в аморфной форме на поверхности трихосом, а потом преобразуется в кристаллическую форму. Наибольшее распространение фосфатная минерализация получила у высших животных: наши зубы и кости состоят из апатита.

Роль гидроксил-апатита в жизни человека

В составе костей человека и животных примерно 70% приходится на гидроксил-апатит — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ [С.М.Кравченко, ИГЕМ РАН]. Особенностью кристаллической структуры апатита является положение Са в двух структурных позициях: Са-1 находится на осях третьего порядка, в девятиерной координации, а Са-2 — в шестерной координации. Эта особенность апатита обуславливает возможность около 20 элементам изоморфно замещать Са, включая такие, как U, Th, Ba, REE, Na, Mn. Группу OH могут замещать F, Cl, O. Именно эти замещения Са микрокомпонентами традиционно исследуются биологами и медиками как причины многих заболеваний. Этот традиционный "микрокомпонентный" подход к объяснению заболеваний избытком или недостатком микрокомпонентов (Sr, Se, U, Th), как свидетельствуют новые данные, необходимо дополнить анализом устойчивости самого ионообменника — гидроксил-апатита костей, его взаимозависимости от условий

окружающей среды. В последнее время было проведено большое количество таких исследований, в которых использовались модельные эксперименты с неорганическими и органическими апатитами, эксперименты на животных. Моделировались процессы образования ортокальциевых фосфатов, дикальциевых фосфатов на апатитовой подложке и гидролиз дикальциевого фосфата, превращающий его в *гидроксил-апатит*.

В безводной системе Ca—P при высоких температурах существуют четыре фосфата кальция:

- $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$,
- $3\text{CaO-P}_2\text{O}_5$
- $3\text{CaO-P}_2\text{O}_5$
- $4\text{CaO-P}_2\text{O}_5$

В нормальной ситуации Ca и P должны содержаться в костях примерно в апатитовом соотношении 2:1. При нарушении этого соотношения апатит костей может растворяться. В этом случае основной конструктивный материал костей перестает быть стехиометричным апатитом и будет замещаться фосфатом кальция либо с большим содержанием фосфора (кальций будет вымываться из организма) либо с большим содержанием кальция (будет вымываться фосфор).

Известны многие болезни, связанные с гиперкальциемией, т.е. с **избытком Ca** в организме человека.

- Избыток кальция приводит к развитию мочекаменной болезни.
- Установлена зависимость смертности в результате сердечно-сосудистых заболеваний от величины жесткости воды, т.е. от содержания в ней Ca.

Также существуют свидетельства неустойчивости, растворения гидроксил-апатита костей человека, вызванных **недостатком Ca** в организме.

1. При болезнях костей, *остеопорозе*, **Ca** вымывается из организма.

2. При *Уровской эндемической болезни* (искривление позвоночника, болезни суставов), встречающейся в Забайкалье, фиксируется недостаток Ca. Исследования академика А.П. Виноградова показали, что в тех районах, где реки протекают по известнякам, Уровская болезнь отсутствует.

3. Из костей космонавтов вымывается кальций, так как апатит скелета устойчив только в условиях земного тяготения.

Заболевания костей могут быть связаны с замещениями Ca на другие элементы. В частности, причиной Уровской эндемии считается высокая примесь Sr. *Уровская эндемия* — распространенная болезнь. В бассейнах Шилки и Аргуни, в определенных районах Китая,

северного Вьетнама ею страдает чуть ли не каждый четвертый житель. Аналогичные болезни известны на Ближнем Востоке и в Швеции.

Особенно актуально изучение апатитов, вносимых в почвы в качестве удобрений. *Апатиты с заметными примесями других элементов особенно характерны для щелочных массивов, таких как Хибинь и Ловозеро: SrO — до 39,31%, REEO₃ — до 24%, MnO - до 2,4%, ThO₂ — до 0,80%, BaO — до 1,1%. В апатитах хибинских руд, из которых получают до 80% фосфорных удобрений в РФ, содержится и Sr и REE. Они способны активно замещать кальций в костях, разрыхляя их структуру и делая их ломкими. Опасно применение таких удобрений в районах, пострадавших от Чернобыльской и Кыштымской катастроф, около ядерных полигонов. Это связано с возможностью замещения Ca радионуклидами, в первую очередь Sr⁹⁰, ничтожная примесь которого крайне опасна. Внесение хибинского суперфосфата в почвы северо-западного региона России могло привести к появлению Уровской болезни. Геохимические исследования показали, что применение суперфосфата из хибинского апатита привело к быстрому накоплению стронция в почвах, а через несколько лет и в растениях, которые по своим характеристикам становились аналогичны флоре уровского региона. Известкование почв позволило ликвидировать Уровскую болезнь.*

Отношение Ca/P в окружающей среде напрямую связано с устойчивостью гидроксил-apatита костей и подтверждением этого являются данные зоологов, которые вывели оптимальные соотношения содержания кальция и фосфора и разделили пастбища на несколько групп:

- категория "экологическое бедствие" – Ca/P = 0,1 или > 10 (Ca/Sr < 1),
- категория "чрезвычайная экологическая ситуация" – Ca/P от 0,1 до 0,4 или от 5 до 10 (Ca/Sr = 10-1)
- категория "относительно нормальная экологическая ситуация" – Ca/P = 1-2 (Ca/Sr>100).

Доминирующее влияние на величину Ca/P в рационе человека и животных оказывает **вода**. Человек в среднем потребляет 2 л воды в сутки. Если Ca/P отношение в питьевой воде выше, чем в пище, то в рационе всегда будут повышенные величины Ca/P отношения. Это отношение заметно варьирует в водах разных водоемов и продуктах (табл. 3.5):

Таблица 3.5

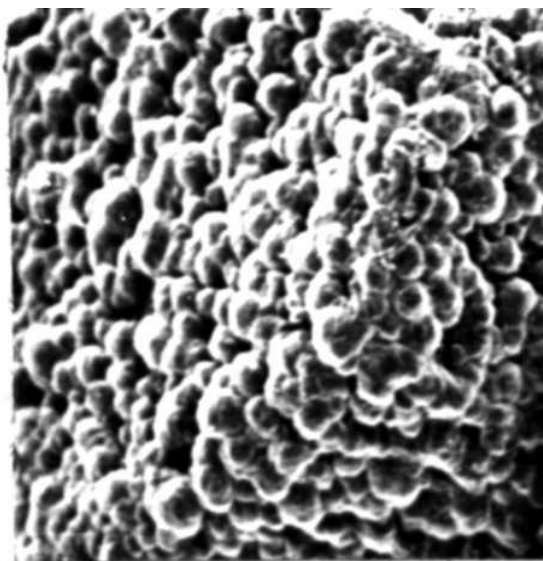
Величины Ca/P отношения в воде и продуктах питания (по данным С.М.Кравченко)

- в водах океана - 5800
- в речных водах - 2000
- в озерных — 220
- в подземных водах - 100-500
- в наземных растениях — 7,8
- в морских — 2,8

- в наземных животных — 1,0
- в морских животных — 0,74
- в бактериях — 0,2
- в пшенице — 0,6
- В гречке — 0,6
- В молочных продуктах — 0,9
- хлеб — 0,1
- мясо — 0,05
- рыба и рыбные продукты — 0,04

Минералы Si

Кремнезем в живых организмах всегда присутствует только в форме аморфной разновидности оксида кремния - опала. Биогенный опал аморфный и очень плохо переходит в кристобалит-тридимит-опал. Кремнезем всегда гидратирован и ассоциирует с органическим веществом. *Кремнезем – очень широко распространенный биоминерал в растениях.* Он также важен для растений, как кальций для животных.



Опал используют водоросли – *диатомеи* и *силикофлагелланы*, морские планктонные организмы - *радиолярии* и *спонгаи* (губки) для образования своих твердых покровов. Их волокна, покровы и трубки построены из регулярных упаковок моносферул SiO_2 размером 2-15 нм (рис. 3.7).

Рис. 3.7. Глобулярная структура опала (растровая электронная микроскопия)

Минералы Fe

Эти минералы занимают среди биоминералов отдельное место. Биомagnetит был открыт в 1962 г. Лоуэнштаммом в зубах моллюсков. Он играет большую роль для ориентации в пространстве у птиц и рыб, способности животных ощущать вариации магнитного поля. Клетка *Aquaspirillum magnetotacticum* в длину всего несколько микрон, но содержит от 10 до нескольких тысяч кристалликов магнетита 40-50 нм в диаметре.

Оксиды железа (*гетит* – $\alpha\text{-FeOOH}$ и *лепидокрокит* – $\gamma\text{-FeOOH}$) присутствуют в ротовых аппаратах моллюсков и позвоночных - *verteбратов* для их усиления. Во многих организмах широко распространен *ферригидрит* ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) как временная форма нахождения железа.

Гетит, лепидокрокит, ферригидрит – вот главные минералы Fe, имеющие биогенное

происхождение. Сульфиды железа: пирит – FeS_2 , гидротроилит – $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, грейгит – Fe_3S_4 , также как и другие сульфиды (сфалерит – ZnS (куб.), вюртцит – ZnS (тетр.), галенит – PbS) – продукты бактериальной активности и будут рассмотрены отдельно в специальном разделе вместе с ярозитом и вивианитом.

Редкие минералы в биологическом процессе

Галоиды. Флюорит – CaF_2 встречается в покровах, спикулах и во рту у гастропод. У рода *Scaphander* и *Meloscaplander* он служит для перемалывания добычи. Флюорит найден в иглах и панцире опоссума *Musidasea*, а также у некоторых пелагиальных организмов, обитающих в воде. Активно плавающие организмы – *крустацеаты* имеют гравитационные рецепторы, в состав которых и входит флюорит.

Сульфаты. Гипс – $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ присутствует в гравитационных рецепторах у медуз. Необычна находка целестина – $\text{Sr}[\text{SO}_4]$ в скелетах некоторых морских радиолярий. Барит – $\text{Ba}[\text{SO}_4]$ образуется в мантии некоторых гастропод. Масканьит $(\text{NH})_4\text{SO}_4$ – продукт бактериальной активности.

В растениях, растущих на рудных месторождениях, установлены экзотические минеральные находки: золото, шеелит, пирит, гидротроилит, сфалерит, вюртцит и элементы платиновой группы.

Биоценозы современных гидротерм

На морском дне находятся сооружения, напоминающие трубу, из которой вырывается черная взвесь, которые называли "черными курильщиками". Температура взвеси, выходящей из отверстий труб, достигает 320° . На поверхности башен, колонн и конусов, сложенных шлакоподобным веществом, располагаются бактериальные маты – скопления бактерий, прикрепленных к субстрату, и весьма необычные организмы — вестиментиферы в форме крупных и длинных трубок, (рис. 3.8). Это большие трубчатые черви *Riftia pachyptila*, верхняя часть которых окрашена в ярко-красный цвет, так называемый султан, а сама трубка обладает перламутрово-белой или зеленоватой окраской. Вокруг построек часто в изобилии распространены очень крупные (до 25 см) матово-белые раковины двустворчатых моллюсков (*Calypptogena rignifica*), а также кольчатые черви, названные помпейскими, потому что они непрерывно посыпаются частицами серы из дымов "черных курильщиков".

Таким образом, гидротермальные постройки на дне океанских рифтов обрастают неповторимым сообществом организмов, приспособившихся к жизни в экстремальных условиях высоких температур и большой концентрации густой взвеси, поступающей из труб на вершинах построек.

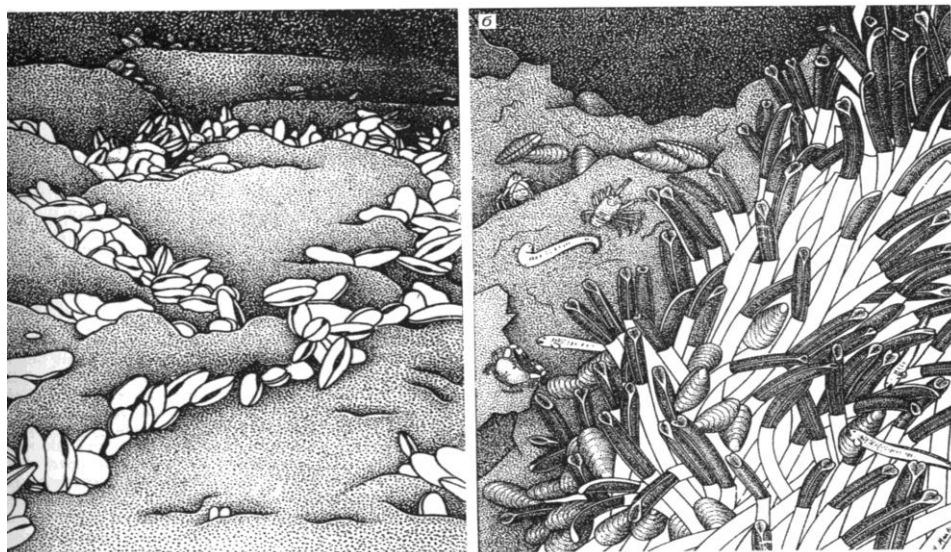


Рис. 3.8. Биоценозы современных морских рудоносных гидротерм: раковины-двустворки (а) и вестиментиферы (б) (Фото из статьи Н.Н. Короновского).

Органические биоминералы и патологическая минерализация

Цитраты и Оксалаты Mg и Ca (ирландит, вевелит, ведделит, глюшинкит) образуются преимущественно в результате нарушений обмена веществ, это продукты детоксикации, т.е. патологической минерализации у высших организмов, включая человека (Кораго, 1990). Они имеют сложную форму, концентрически-зональное внутреннее строение (рис. 3.9) и переменный минеральный состав (табл. 3.6), который диагностируется спектроскопически, главным образом по ИК-спектрам (рис. 3.10).

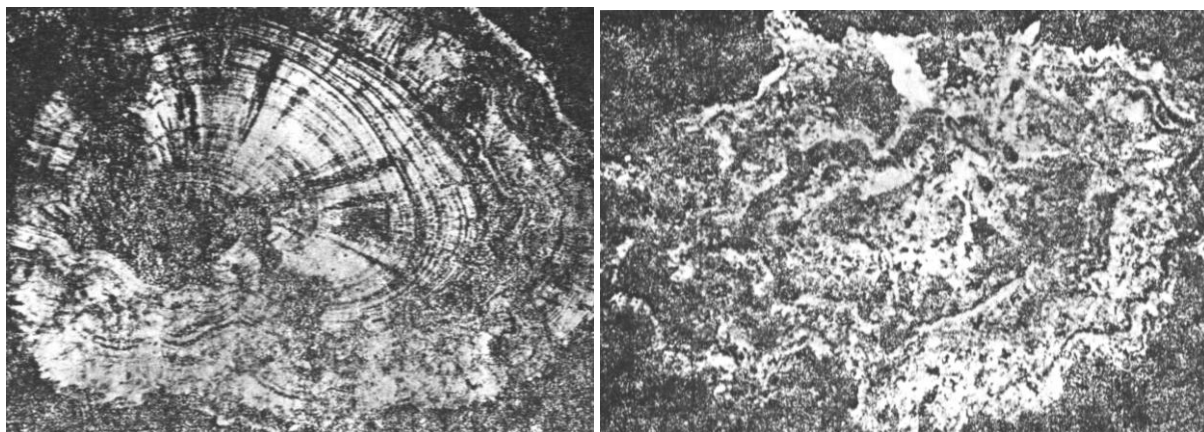


Рис. 3.9. Чередование зон сферолитового и зернистого строения в мочевых камнях (Кораго, 1999)

Таблица 3.6

Компоненты желчных камней (Кораго, 1999)

Компоненты	Химический состав
Безводный холестерин	$C_{27}H_{46}O$
Одноводный холестерин	$C_{27}H_{46}O \cdot H_2O$
Холестерин-П	$C_{27}H_{46}O$

Биллирубинат кальция	$(C_{15}H_{31}COO)_2Ca$
Пальмитат кальция	$Ca(C_{15}H_{31}COO)_2$
Фатерит	$(Ca,REE)CO_3$
Арагонит	$CaCO_3$
Кальцит	$CaCO_3$
Аморфный материал .	$Ca_5(PO_4)_3$
Карбонатапатит	$Ca_5(PO_4)_3(CO_3)$
Гидроксилапатит	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$
Галит	$NaCl$
Витлокит	$Ca_3(PO_4)_2$
Стеарат кальция	$Ca(C_{17}H_{35}COO)_2$
а-Пальмитиновая кислота	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$

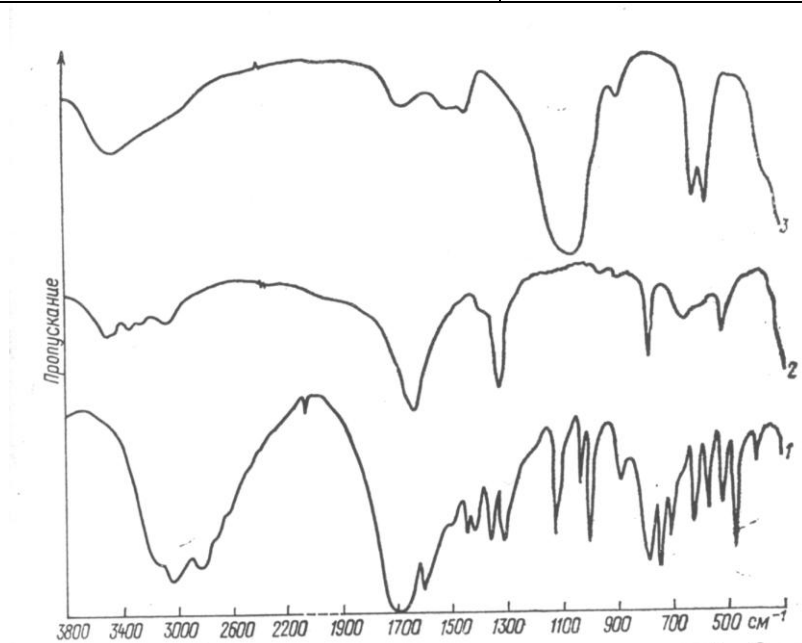


Рис. 3.10. ИК спектры минералов-продуктов детоксикации: 1 – ураты, 2 – оксалаты, 3 – фосфаты (Кораго, 1999).

Холестерин - $C_{27}H_{46}O$ представлен неправильной формы зернами белого цвета различных оттенков (желтоватого, коричневатого, грязно-зеленоватого) размером в сотые доли миллиметра, а также хорошо оформленными кристаллами таблитчатой формы, вытянутыми от центра камня к периферии. Размеры кристаллов колеблются от первых микрометров до 3 мм в ширину при удлинении до 1,5 см. В крупных индивидах отмечается спайность. Диагностируется оптически и по ИК-спектрам, полосы поглощения – 460, 600, 795, 800, 935, 1000. 1030, 1070. 1100, 1250, 1260. 1370, 1450 cm^{-1} . Разные формы холестерина идентифицируются по рентгенограммам.

Увеллит – $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ встречается в виде дипирамидальных или стреловидных кристаллов размером до 100 мкм, а также в виде пластинок, расположенных параллельно поверхности камня. Часто образует друзовидные нарастания на поверхности оксалатных камней. Кристаллы относятся к призматическому классу моноклинной сингонии, характерны

двойники при разрастании которых образуются розочки диаметром до 20 мкм. Минерал плохо растворяется в различных физиологических растворах.

Уэдделлит – $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается в виде сферолитов и уплощенных дипирамидальных и веретенообразных кристаллов размером до 2 мм. Кристаллы относятся к дипирамидальному классу тетрагональной сингонии. Они имеют острые края, которые при движении камня ранят тело. Минерал растворяется во всех кислотах, кроме уксусной. Он нестабилен и превращается со временем в уэвеллит *in vivo* (непосредственно в организме).

Билирубинат кальция – $(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Ca}$ наблюдается в виде неправильной формы плотных масс черного цвета разной степени кристалличности. Диагностируется в основном по ИК-спектрам. Полосы поглощения: 710, 870, 1000. 1065, 1220, 1250. 1310, 1335. 1440, 1490, 1515, 1560, 1627. 1650, 1772 cm^{-1} .

Пальмитат кальция – $\text{Ca}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2$ образует неправильные скопления и волокна размером в сотые доли микрометра. Обладает белым цветом и «рыхлым» строением. Диагностируется по ИК-спектрам.

Натрийурат моногидрат – $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_4\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ встречается в виде спутанно-игольчатых агрегатов. Отдельные иглы имеют уплощенную форму, сечение до $0,5 \times 1$ мкм. Кристаллы относятся к моноклинной или триклинной сингонии.

Мочевая кислота $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ наблюдается в призматических кристаллах белого цвета, образующих радиально-лучистые агрегаты. Промежутки между ними заполнены неравномерно раскристаллизованными зернами того же минерала. Часто обнаруживаются хлопьевидные массы («песок»). Кристаллы относятся к ромбической сингонии.

Цистин $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ образует характерные гексагоны. Ориентировка строго закономерна. Размер табличек до 250 мкм в поперечнике.

Помимо чисто органических кристаллов в составе мочевых, почечных камней и других продуктов патологической минерализации и детоксикации присутствуют и разнообразные *неорганические кристаллы минералов*.

Струвит – $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – это хорошо образованные изометричные и игольчатые кристаллы призматического габитуса, гелеобразные массы с раковистым бесформенным рельефом; полупрозрачный, окрашен в слабо-желтоватый цвет. Длина кристаллов 50—200 мкм. Сингония ромбическая, в нем наблюдаются кокки — шарообразные колонии бактерий.

Витлокит – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – это тонкие дисковидные кристаллы, бесформенные спутанно-волокнистые агрегаты. Тригонально-скаленоэдрический класс симметрии.

Брушит – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – это столбчатые кристаллы, разрастающиеся параллельно друг другу по радиусам от центра камня, тетраэдрический класс симметрии.

Ньюберит - $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – это мельчайшие звездчатые агрегаты, состоящие из тончайших игл, которые «спутываются» подобно репейнику, моноклинно-призматический класс симметрии.

Гонейт $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – это прослойки черного цвета, ромбическая сингония.

3.5. Специфические черты биоминералов

Конечным результатом процесса биоминерализации является образование минерального продукта определенной структуры, текстуры и габитуса кристаллов и их агрегатов. Их особенности могут быть сведены к следующему:

- Они встречаются в виде хорошо ограненных кристаллитов нанометрового или микронного размера: кубооктаэдрический биомagnetит, флюорит игольчатой формы, кальцит и арагонит в виде табличек, призмочек и т.д.
- Отдельные кристаллиты образуют различные структуры: глобулярную, сферолитовую, призматическую. В таких агрегатах *все частички расположены строго упорядоченно*, соответственно элементам симметрии.
- Каждая из таких микроархитектурных ячеек завернута в чехол из органического вещества.
- Специфический статус биоминералов как равноправных участников жизненного процесса на протяжении всей жизни организма с постоянным обновлением минерального вещества.
- Для начальных стадий образования биоминералов характерно аморфное состояние. Их превращение в кристаллическое вещество происходит в течение нескольких дней.
- Способность организма образовывать тот или иной биоминерал обусловлена генетически.

Прекрасной иллюстрацией этих особенностей биоминералов является строение зубной эмали. В строении эмали принимают участие так называемые эмалевые призмы, представляющие собой колонны волокон органического вещества, почти нацело замещенного кристалликами гидроксил-апатита. Кристаллики имеют столбчатую или приближающуюся к пластинчатой форму, а их поперечное сечение близко к шестиугольному или прямоугольному. Расстояние между кристалликами варьирует от 1 до 2 мкм. На электронно-микроскопических фотоснимках призмы выглядят как арки (рис. 3.11). В поперечном сечении призмы похожи на многочисленные концентрически надетые друг на друга футляры (Ремизов и др., 1980). В вертикальном ряду все кристаллики ориентированы одинаково. В периферических областях они веерообразно расходятся. В строении эмали

можно выделить поверхностный слой (5—10 мкм) и призматический слой. В поверхностном слое наблюдаются тонкие (волокнистые) кристаллики гидроксил-апатита, вытянутые перпендикулярно к поверхности зуба или под небольшим углом к ней (Hintze U., 1979). Со стороны полости рта они покрыты тонкой органической пленкой - кутикулой.

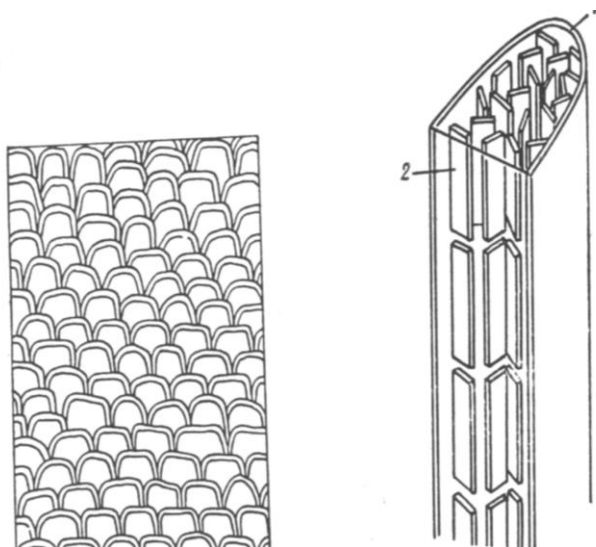


Рис. 3.11. Поперечное сечение эмалевых призм (а) и схематическое строение зубной эмали (Travis, 1970)

3.6. Типы биоминерализации

Рассмотрение основных характеристик главных биоминералов показывает, что существует два основных типа биоминерализации.

Обычно различается два уровня биологического контроля, и на этой основе выделяют *биологически индуцируемую минерализацию* и *биологически контролируемую минерализацию*. Также к биоминерализации можно отнести окаменение органических остатков – отпечатки мягкотелых организмов – это *провоцируемая биоминерализация*.

3.6.1. Биологически индуцируемая минерализация.

При индуцируемой биоминерализации метаболические продукты, выделяемые организмом, инициируют осаждение минерала в непосредственном окружении или даже в самом организме. Иногда этот процесс может быть даже вреден для организма. Например, *патологическая минерализация* вроде образования почечных, зубных камней и т.п. *Макромолекулы ответственны только за место проявления процесса и за нуклеацию минерала, а его состав, форма и габитус кристаллов зависят от условий окружающей среды* и не отличаются от таковых неорганически сформированных минералов.

Типичным примером индуцируемой биоминерализации является образование достаточно широкого спектра сульфидных минералов, связанных с деятельностью сульфат-редуцирующих бактерий. Биологически индуцируемая минерализация преобладает среди

прокариот (бактерии, сине-зеленые водоросли, микоплазмы). Она встречается также среди животных и растений.

Типичным продуктом биологически индуцируемой минерализации является янтарь. **Янтарь** – от литовского *gintaras* и латышского *dzintars* – это ископаемая смола древних вымерших хвойных деревьев палеогенового возраста. Часто под названием «янтарь» объединяют различные виды ископаемых смол мел-неогенового возраста, встречающиеся в различных районах Земного шара (Корнилов, Солодова, 1983). Названия этих смол часто отвечают их местонахождению: бирмит (Бирма), волховит (р. Волхов), геданит (г. Гданьск, Польша), копалит (Мексика), румэнит (Румыния), канзасит (США). Наибольший интерес имеет балтийский янтарь – **сукцинит**, отличающийся особым химическим составом. Название происходит от названия янтареносных сосен “*Pinas succinifer*”, из живицы которых образовался янтарь. Предполагается существование соснового, таксодиевого, кипарисового и других типов янтаря.



Морфология выделений янтаря различается в зависимости от места накопления смолы: наствольного или внутривольного (рис. 3.12). Куски янтаря, бывшие наствольной смолой, обычно каплевидные, сталактито-подобные, различные натеки, натежные пластинки.

Рис. 3.12. Места скопления и морфология выделений янтаря (Фракей, 1990)

Внутривольные янтари образовались из смолы, выполнявшей смоляные карманы, дупла, трещины и межкоровые пространства. Янтарь плавится при температуре от 350 до 530⁰С, его плотность около 1 г/см³. *Природный янтарь* отличается от имитаций более низкой плотностью, голубой люминесценцией в УФ-лучах, высоким показателем преломления. В отличие от изделий из пластмасс, он не крошится.

Химический состав и строение янтаря сложны. Валовый химический состав янтаря таков: 80% углерода, 10% водорода, 8% кислорода, а также азот, сера и минеральные соли (зола). Около 10-25% составляют органические соединения, среди которых главным компонентом является янтарная (сукцинитовая) кислота – $C_2H_4(COOH)_2$, отсутствующая в других разновидностях ископаемых смол. Кроме того, в состав янтаря входит абиетиновая

кислота и летучие соединения (терпены и сесквитерпены), а также сложные полиэфир. Сложные органические кислоты и летучие вещества в составе янтаря унаследованы им от живицы хвойных растений, а нерастворимые в органических растворителях полиэфир – продукты разнообразных превращений первозданной смолы. Исследования показали (Котинас, 1971), что в состав первичной смолы янтареносных растений входили летучие компоненты (35% терпенов – $C_{10}H_{16}$ и α -пинен), а также твердая часть: смоляные кислоты – $C_{19}H_{29}CO*OH$, 3% - смоляные спирты и неомыляемые вещества (резены) – 10-12%.

Многие исследователи считают, что янтарные леса росли на территории пра-Фенноскандии, занимавшей территорию от Гренландии и Великобритании на западе до гор Полярного Урала на востоке и от Карельского полуострова и Шпицбергена на севере почти до Черного моря на юге. Эти леса появились около 45 млн. лет назад. Условия их существования были реконструированы благодаря изучению включений насекомых в янтарях, так называемых «инклюдоз» (рис. 3.13).



Рис. 3.13. Включения насекомых («инклюдоз») в янтарях (*chelmuseum.ru*)

Всего установлено 300 видов. Исследования показали (В. Уиллер, 1914), что эти леса росли во влажном теплом умеренном климате с четкой дифференциацией на сухие и влажные времена года: короткое дождливое лето и влажная зима. Среднегодовая температура не опускалась ниже $18^{\circ}C$. Кроме сосен, в лесах росли пальмы, саговниковые, ели, лиственницы, клены, платаны, буки. Существование таких групп растений сейчас не отмечается ни в одном районе мира. Наиболее близки к ним смешанные леса Центральной Америки, Южного Китая и среднегорного пояса Гималаев, а также леса *каури* в Новой Зеландии.

Образование янтаря из живицы хвойных деревьев происходило в несколько этапов (Сребродольский, 1988):

- На первом этапе в условиях жаркого климата поверхность живицы изменялась. Её вязкость понижалась за счет испарения терпенов, происходило самоокисление

смоляных кислот, живица затвердевала. Вместе с испарением летучих составляющих происходило окисление первичных смоляных кислот и образование канифоли и абетиновой кислоты. Этот этап – этап отвердевания живицы и увеличения ее плотности продолжался сотни лет.

- Второй этап – этап фоссилизации живицы. На этом этапе живица захоранивалась в лесных почвах. Происходило изменение ее первичного состава и свойств, интенсивное разложение в условиях теплого влажного климата с участием разложившейся древесины и вынос растворенных частей водой. В результате формируется близкий к конечному состав протоянтаря, отвечающая общей формуле $C_{10}H_{16}O$ ($C_{40}H_{64}O_4$) : C-79; H-10,5; O-10,5 с примесью N, S, CaO, SiO₂, Fe₂O₃.
- На третьем этапе происходит размыв, перенос и переотложение ископаемой смолы в водном бассейне (рис. 3.14). Процесс окончательной полимеризации происходит при участии кислородсодержащих обогащенных калием щелочных иловых вод.

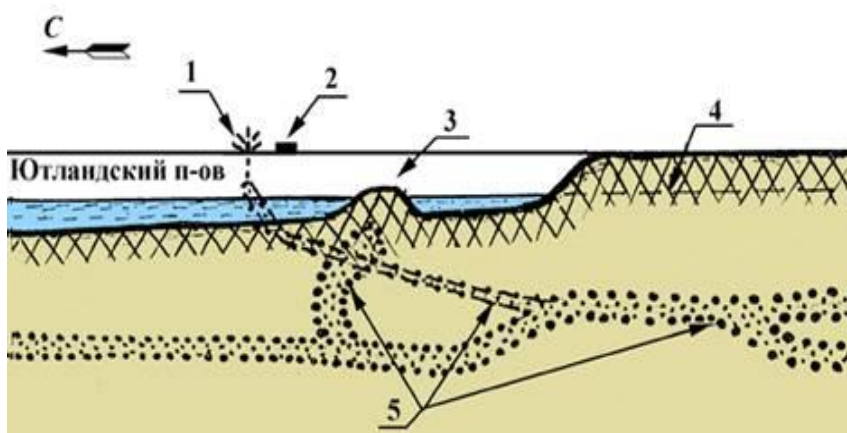


Рис. 3.14. Разрез янтареносных отложений (Сребродольский, 1988)

Таким образом, окончательное формирование янтаря происходит в условиях диагенеза глауконитовых осадков, в богатой калием щелочной обстановке.



В результате янтарь, встречающийся на месторождениях, характеризуется различными свойствами и химическим составом (рис. 3.15):

Рис. 3.15. Высокосортный балтийский янтарь (Савкевич, 1970)

- сукцинит – прозрачный, золотисто-желтый, медовый, оранжевый, красный;
- геданит – коричневый;

- стантинит – черный;
- глессит – полосчатый;
- беккерит – белый, пенистый;
- кранцит (незрелый);
- бастард – непрозрачный.

Размеры выделений янтаря колеблются от 1мм до размера лимона или яйца. Самый крупный весил 4,280 кг. Скопления янтаря приурочены к глауконитовой формации нижнеолигоценового возраста (рис. 3.14). Содержание янтаря в «голубой земле» от 0,1 до 10 кг/м³. Добыча янтаря под Калининградом (Кенигсбергом) ведется с 1872 года. До 1940 года было добыто 2000 тонн. Сейчас добывается 100-500 тонн в год (рис. 3.16).

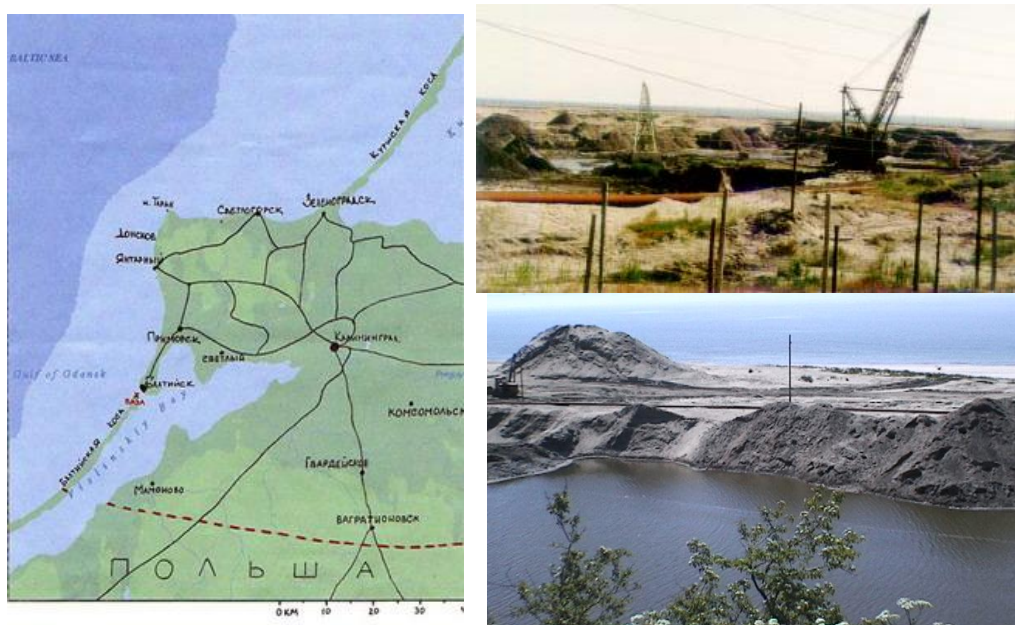


Рис. 3.16. *Разработка месторождений янтаря под Калининградом* [Сребродольский, 1984]

Свойства янтаря

Янтарь - высокомолекулярное соединение органических кислот, содержащее в среднем 79% углерода, 10,5% водорода, 10,5% кислорода [Сребродольский, 1984]. В янтаре находится немного серы, азота и минеральных веществ. Колебания химического состава янтаря и других ископаемых смол по отдельным месторождениям весьма широки (табл. 3.7). Значительные колебания состава велики и в пределах одной группы (табл. 3.8).

Таблица 3.7.

Состав рётинита разных месторождений (Савкевич, 1970)

Разновидность	С	Н	О	S	Зола
Мерилендский	71,06	9,2	19,34		Сл.
Испанский	73,23	9,41	14,36		0,49

Моравский (мухит)	79,22	9,57	11,21	Сл.	Сл.
Гонконгский	79,6	10,36	8,94	Нет	1,56
Фессалийский	79,81	9,39	10,4	0,3	1,47
Ливанский	80,25	10,26	9,15	0,34	
Уссурийский	80,5	10,21	9,29		1,7
Канадский	81,16	9,98	8,39	Нет	0,33
Хатангский	81,3	11,08	6,85	0,51	
Мукденский	81,72	9,66	8,4	0,15	1,65

Ископаемые смолы не имеют постоянного стехиометрического состава, характерного для образований неорганического происхождения. Физические и химические свойства ископаемых смол и янтаря непостоянны не только для одного месторождения, но даже для одного куска. *Относить янтарь к минералам нельзя - это минералоид биогенного происхождения.* Разделение ископаемых смол по составу и свойствам возможно лишь в крупных подразделениях (В.С. Трофимов, 1974), таких как палеозойские, мезозойские (янтарь) и кайнозойские смолы (копал), которые существенно отличаются друг от друга элементарным составом, свойствами и рядом примесей.

Таблица 3.8.

Состав сукцинита и стантиенита из пальмникенского месторождения [Сребродольский, 1984]

Разновидности янтаря	С		Н		О		S		N	
	от	до	от	до	от	до	от	до	от	до
Сукцинит	76,74	81,22	10,09	10,51	7,9	12,36	0	0,32	0,04	0,48
Стантиенит	68,93	77,59	8,41	8,92	12,06	20,84	0,94	1,65	0,42	0,64

Установлено, что химический состав тесно связан с возрастом и степенью окисления ископаемых смол. При выветривании янтаря происходит значительное уменьшение содержания углерода, водорода и серы и увеличение количества кислорода. Древние смолы содержат меньше кислорода и больше углерода и водорода.

В янтарях в виде примесей (до 3%) обнаружено 24 химических элемента. В неизмененных янтарях постоянно присутствуют Al, Si, Ti, Ca, Fe, Mg, Cu. Наибольшее количество золы содержится в янтарях, переотложенных водными потоками. Это связано с высокой пористостью – минерализованные воды проникают внутрь и отлагают растворенные компоненты.

Цвет янтаря меняется в широких пределах: от бесцветного до желтого, красного,

коричневого и черного. Преобладают желтая и красная окраски. Красноватые тона обусловлены процессами окисления или нагревом при процессах метаморфизма. Встречаются янтари с оттенками зелёного и синего цвета. Белая и бледно-желтая окраски связаны с рассеиванием света в крупных пустотах. Буроватые оттенки обусловлены присутствием бурых микроскопических частиц древесины. Черная окраска связана с присутствием обугленных остатков растительности.

В процессе обработки балтийского янтара практикуется разделение его на сорта в зависимости от цвета, прозрачности и способности полироваться:

- 1) Кляр – прозрачный, с характерным янтарным цветом, легко полируется.
- 2) Дымчатый (полупрозрачный) - замутнен пузырьками воздуха, от желтого до темно-желтого, реже красный и еще реже голубой, легко полируется.
- 3) Бастард - характеризуется средней прозрачностью и неоднородным желтым цветом с темными пятнами, легко полируется.
- 4) Винный - прозрачный янтарь тёмно-красных оттенков, хорошо полируется.
- 5) Медовый - жёлтый, непрозрачный янтарь, хорошо полируется.
- 6) Костяной - непрозрачный, белый, похож на слоновую кость, полируется.
- 7) Пенистый - непрозрачный, белый, напоминает застывшую пену, пористый, легкий, не полируется.
- 8) Загрязненный - серый до черного, непрозрачный из-за большого количества включений, не полируется.

Янтарь оптически изотропен. Показатель преломления изменяется от 1,539 до 1,542. Отдельные разновидности янтара плавятся по-разному и при разных температурах (табл. 3.9), выделяя пары с ароматным запахом. В средние века его употребляли для благовонных курений в храмах. В Древней Руси янтарь называли «морским ладаном». Для ископаемых смол характерно, что с повышением интенсивности фоссилизации повышается и температура их перехода в расплавленное состояние (табл.3.9).

Таблица 3.9

Температуры расплавления янтара (Сребродольский, 1984)

Разновидность янтара	Местное название	Температура расплавления, °С	Разновидность янтара	Местное название	Температура расплавления, °С
Венгерский	Айкаит	200-210	Балтийский	Сукцинит	330-350
Днепровский	Сукцинит	260-300	Канадский	Седарит	340-350
Балтийский	Кранцит	270-290	Ливанский	Ретинит	345-350
Чукотский	-	270-300	Карпатский	румьит	347

Камчатский	-	280-300	Бирманский	Бирмит	350
Балтийский	Гедаяогг	280-390	Сицилийский	Симепп	350-370
Чилийский	-	290	Испанский	-	362-375

Янтарь не растворяется в воде, в кипящей воде – размягчается. Он частично растворяется в некоторых органических соединениях: спирте (25%), эфире (23%), хлороформе (20%), льняном масле. Полностью распадается в горячей концентрированной азотной кислоте. Различные типы янтаря имеют большую разницу в степени растворения.

Степень прозрачности варьирует в широких пределах и зависит от количества пустот, включений органического и неорганического веществ, степени окисления янтаря.

Янтарь плохо проводит электрический ток. При трении о шерстяную ткань он электризуется и продолжительное время сохраняет отрицательные электрические заряды. При этом янтарь притягивает к себе кусочки бумаги, соломинки, волосы. От этих свойств янтаря пошло представление об электричестве.

Янтарь под действием ультрафиолетового облучения *люминесцирует*. Прозрачный янтарь светится бледно-голубым, облачный, бастард и костяной - молочно-белым со слабым голубоватым опенком. Чем прозрачнее янтарь, тем гуще в нем цвета люминесценции. Они могут изменяться от светлых до фиалковых.

Плотность янтаря примерно равна плотности морской воды. В пресной воде янтарь тонет, а в соленой – всплывает, куски янтаря легко носятся в морских волнах, не опускаясь на дно. Янтарь относится к мягким органическим веществам. Его твердость - 2-2,5 по шкале Мооса. Вес кусков янтаря различен - от долей грамма до килограмма. Крупные куски янтаря находят лишь в Прибалтике и на Украине.

Лечебные свойства янтарной кислоты широко используются за рубежом. Янтарнокислый кальций (под названием «барекс») в комбинации с салициловой кислотой применяется для *лечения артритов*. Янтарная кислота – мощный физиологический *стимулятор внешнего дыхания*, её натриевую соль применяют для пробуждения после наркоза, для выведения из коматозного состояния. В этих случаях препарат вводится внутривенно в виде 80%-ного раствора. Янтарная кислота используется для лечения различного рода *анемий*.

3.6.2. Биологически контролируемая минерализация

Это процесс, при котором макромолекулы, вырабатываемые организмом, ответственны не только за инициацию минералообразования, но и за приобретение образующимися минералами определенной морфологии, за объединение их в агрегаты различной структуры и текстуры, за объединение минеральных агрегатов в высоко специфичные морфологические части организма – скелет. В результате образуются уникальные продукты, по многим параметрам отличающиеся от

аналогичных "неорганических" минералов.

Типичным примером биологически контролируемой биоминерализации является *жемчуг*. Жемчуг рождается в живом теле моллюска (рис. 3.17).

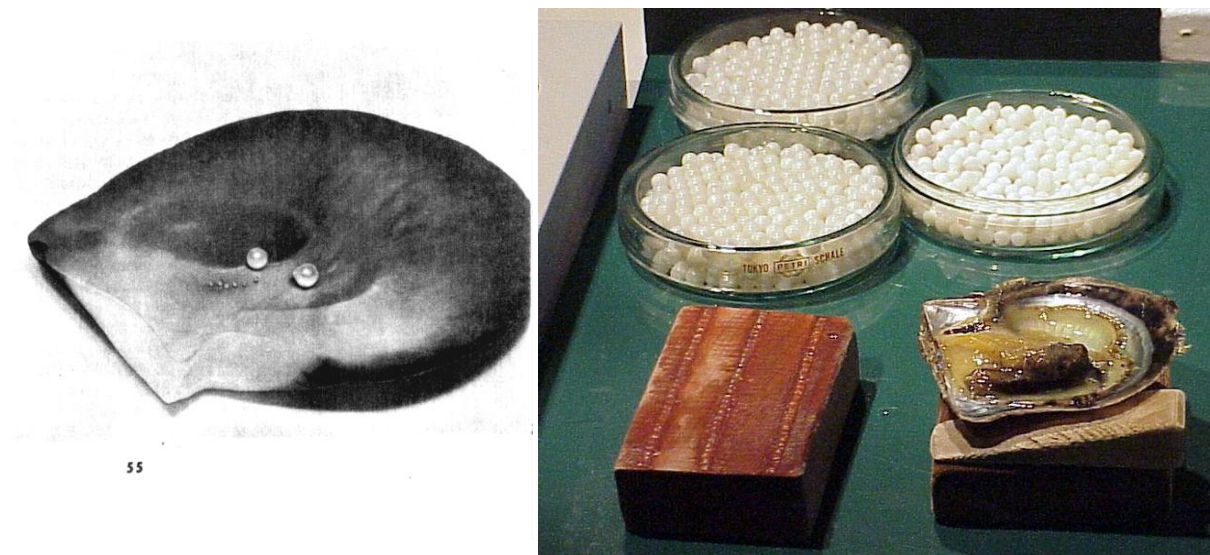


Рис. 3.17. Раковина моллюска с жемчужинами и добытый жемчуг (Фарн, 1991).

Красота жемчуга связана с его структурой, представляющей собой концентрические, наложенные друг на друга слои микроскопически тонких лучистых кристаллов арагонита. В древности много жемчуга добывалось в Красном море. В наши дни жемчуг добывают у побережья Австралии, на островах Тихого океана, близ Новой Гвинеи и Калимантана, в Мексиканском заливе, у побережья Венесуэлы, в Калифорнийском заливе и у западного побережья Южной Америки. Жемчуг найден также у берегов Японии, но добыча естественного жемчуга здесь уступила место искусственному выращиванию жемчужин (Корнилов, Солодова, 1983).

СТРОЕНИЕ МОЛЛЮСКА, РАКОВИНЫ

Самые красивые жемчужины образуют некоторые виды морских и речных двустворчатых моллюсков. Моллюски имеют простое строение (рис. 3.18). Они состоят из: массы внутренних органов, ноги, пучка роговых волокон (биссус), которые служат для прикрепления ее к камням или кораллам на дне моря, мантии.

Мантия представляет собой две лопасти, или клапана, обволакивающих внутренние органы; на поверхности мантии расположены *клетки эпителия*, обладающие секреторной способностью – *эктодерма*. Выделяемый этими клетками материал различен, и его характер зависит от положения клеток на лопастях мантии:

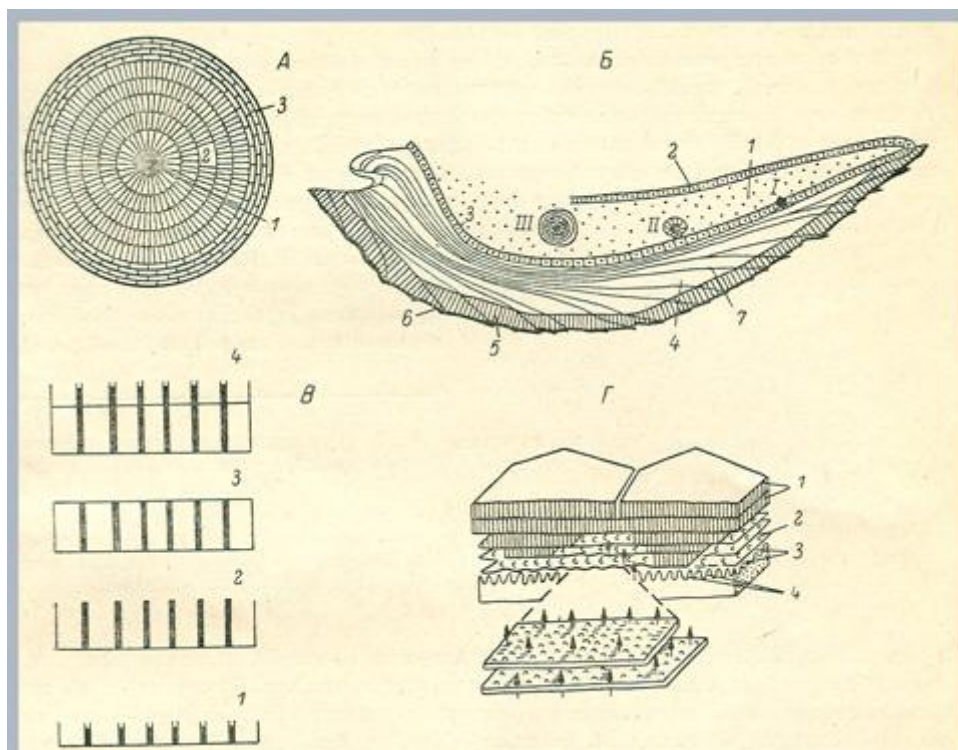


Рис. 3.18 Схема строения раковины-жемчужницы и нарастания слоев карбоната кальция (Кораго, 1981)

- Клетки, расположенные на краю внешней поверхности, выделяют органическое вещество конхиолин $C_{32}H_{48}N_2O_{11}$ (склеропротейн), имеющий коричневый или черный цвет.
- На некотором удалении от края расположена зона, клетки которой выделяют карбонат кальция в виде призм, сложенных кальцитом или арагонитом.

Жемчужные устрицы выделяют предпочтительно кальцит,
жемчужные мидии - арагонит.

- Еще дальше от края располагается зона, клетки которой выделяют карбонат кальция в виде мелких гексагональных пластин, наложенных друг на друга, как черепица. Именно этот слой и образует вещество, известное под названием перламутра.

Таким образом, раковина состоит из трех слоев, процесс образования которых происходит непрерывно и одновременно с ростом животного. По мере роста мантии образуется слой конхиолина достаточной толщины; вторая зона клеток откладывает на внутренней поверхности конхиолинового слоя слой призматического карбоната кальция, и, наконец, третья зона клеток мантии выстилает его изнутри пластинами перламутра.

Следует отметить, что клетки как второй, так и третьей зон выделяют также небольшое количество конхиолина, который служит цементирующим материалом. *Когда*

требуется восстановить поврежденную раковину, все клетки эпителия способны отлагать все три слоя в правильной последовательности.

Любой двустворчатый или одностворчатый моллюск, обладающий раковиной с перламутровым слоем, способен породить жемчужину. Однако, в большей мере этой способностью обладают лишь два вида моллюсков: *жемчужные устрицы* (двустворки) и гастроподы – *жемчужные мидии* (рис. 3.19).



Haliotis



Unio margaritifera



Pinctada

Рис. 3.19. Разновидности раковин-жемчужниц (Корнилов, Солодова, 1983)

Морские жемчужные устрицы разнообразны. Они обитают в различных районах (в Персидском заливе, в Красном море, у побережья Шри Ланки, полуострова Малакка, у берегов Новой Гвинеи, у северного побережья Австралии, на мелководье Тихого и Индийского океанов, у берегов Новой Гвинеи и Новой Каледонии) и каждый вид отличается характеристиками продуцируемого жемчуга. Pinctada vulgaris отличаются серебристо-белым цветом, правильной формой и красивым блеском. Эти жемчужины не велики и известны под названием «зерновой жемчуг». Pinctada margaritifera имеет несколько разновидностей. Раковины из Австралии характеризуются черной окраской края, а раковины, обладающие зеленым перламутром, обитают около островов в южной части Тихого океана. Pinctada maxima дают самые крупные жемчужины.

Представители рода Pinna – это *морские мидии*, продуцирующие красноватый, фиолетовый и черный жемчуг. Раковины Tridacna gigas являются наиболее крупными и тяжелыми. Они могут достигать 1м в диаметре и весить до 225 кг. Жемчуг дают также головоногий моллюск Nautilus Pompilius, брюхоногие моллюски семейства Strobus gigas, которые продуцируют розовый жемчуг и Haliotis, чей перламутр окрашен в зеленый цвет. Встречаются также жемчужины желтого и даже голубого цвета.

Жемчужные унии, которые обитают в **пресных водах**, относятся к семейству Unio и Unio margaritifera. В Европе представителем этого семейства является Margaritana margaritifera (рис. 3.20) – в реках Прибалтики, Карелии, Кольского полуострова, Приморья,

Скандинавии, Англии, Норвегии. Несколько типов жемчужных уний, которые обладают стойким блеском и дают красивые жемчужины добывается в США: Quadrula ebena - «голова негра», Pleurobema aescopus, Quadrula undulata и Quadrula plicata, Lampsilis, Tritogonia verrucosa и Plagiola securis.



Рис. 3.20. Речные раковины-жемчужницы (Корнилов, Солодова, 1983)

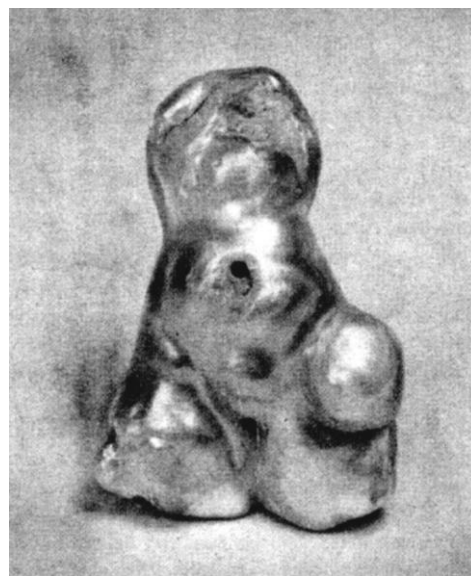
Жемчужные устрицы живут колониями – униями. Они обитают в морской воде при температуре 25⁰С на небольшой глубине – от 1 до 2,4 м. Для жизни речных моллюсков необходима чистая

проточная или стоячая вода. Среднегодовые колебания температуры не должны превышать 16⁰С. Морские жемчужницы живут от 3 до 11 лет. Речные жемчужные унии живут гораздо дольше – до 100 лет. В холодное время года они впадают в спячку, что ведет к образованию годовых колец на раковинах.

ОБРАЗОВАНИЕ ЖЕМЧУЖИН

Образование жемчуга моллюсками – ненормальный процесс. На наличие жемчужины в раковине часто указывает ее искаженная форма (рис. 3.21). Приблизительно одна из сорока устриц содержит жемчужины.

Рис. 3.21. Жемчужина-блистер (5 см) неправильной формы «барокко» (Корнилов, Солодова, 1983)



Причиной, вызывающей рост жемчужины, является не только твердый материал, например песчинка или живой организм, попавший внутрь раковины, но и любое раздражение, повреждение ее мантии, поэтому *природные жемчужины могут вообще не содержать инородного ядра*. Клетки животного, испытавшего раздражение от инородного тела, формируют жемчужный мешок – *цисту*, которая служит ростовой камерой для жемчуга. Процесс образования жемчужин сходен с

процессом образования раковины. Они растут благодаря последовательному отложению слоев, выделяемых клетками эпителия. В драгоценных жемчужинах эти слои образованы перламутром. Призматический слой раковины редко участвует в образовании жемчужины, за исключением некоторых пресноводных моллюсков. Иногда восточные жемчужины имеют небольшое ядро, темная окраска которого обусловлена избытком органического вещества.

СВОЙСТВА ЖЕМЧУГА

Ирризирующий блеск поверхности жемчужин и перламутрового слоя раковин является результатом нескольких оптических явлений:

- *интерференции света*, отраженного от последовательно перекрывающих друг друга тонких просвечивающих пластинок, составляющих поверхность жемчужины (рис. 3.22). Игра в красных и зеленых тонах возможна при толщине слоев арагонита 0,004-0,006мм, а при толщине более 0,017мм игра слабеет.

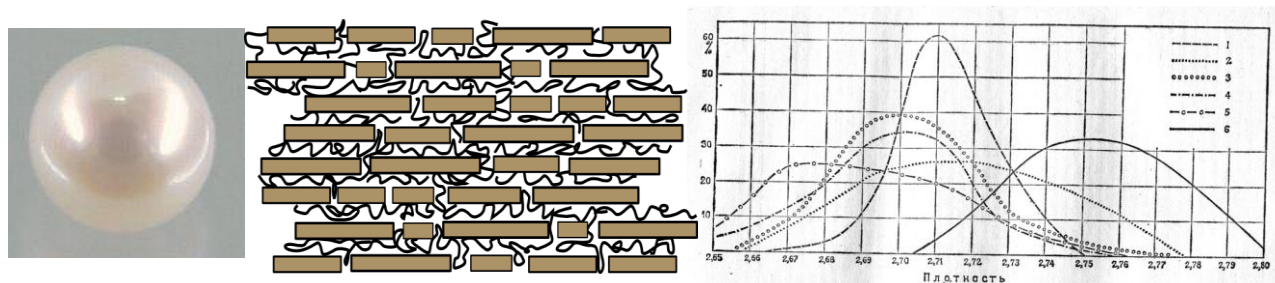


Рис. 3.22. Оптические свойства и строение жемчуга (Фарн, 1991)

- *дифракции света*, проходящего через решетку, образованную линиями встречи пластинок арагонита с поверхностью жемчужины. Жемчужины ирризируют сильнее, чем перламутровый слой раковин, благодаря кривизне поверхности.
- *прозрачности поверхности слоев*, которая варьирует, так как внешний слой может быть обогащен конхиолином и такие жемчужины имеют коричневый цвет и не блестят.

Цвет жемчужин обусловлен степенью просвечиваемости внешней оболочки и характером подстилающего ее слоя. Карбонат кальция в форме кальцита или арагонита – бесцветный или белый, поэтому цвет жемчуга обыкновенно, белый. Конхиолин в тонком срезе желтоватый; а в толстых слоях его цвет бурый или почти черный. Цвет зависит от количества кристаллов арагонита на единицу поверхности. В среднем на 1мм² приходится 1200 кристаллов арагонита. Если их количество меньше, то жемчужина имеет желтый оттенок, если от 1200 до 1500, то жемчужина имеет розовый оттенок, если более 1500 - зеленоватый. Некоторые слабые оттенки цвета связаны с наличием примесных веществ,

присутствующих в абсорбированной воде. Установлены примеси Al, Ba, Fe, Mg, Si, Mn, Cu, Ag, Mo, Pb, Sr, Sb, Ti, Na, Sn, Zr, La (табл.3.10).

Таблица 3.10.

Химический состав жемчуга (Фирн, 1991)

Вещества	Состав жемчуга (в %)	
	мелеагрин	пинны
CaCO ₃	91,72	92,27
Конхин	5,94	4,21
H ₂ O	2,23	3,10
Примеси	0,11	0,42

Морские устрицы				Пресноводные моллюски
Компоненты	<i>Pinctada mortensi</i>	<i>Pinctada margaritifera</i>	<i>Pinctada maxima</i>	<i>Hyriopsis shelegli</i>
H ₂ O (вес.%)	0.51	0.48	0.51	0.38
CaO (вес.%)	53.28	53.1	52.87	53.29
Mg, ppm	140	190	349	40
Sr, ppm	1157	1220	1616	312
K, ppm	5	49	56	48
Li, ppm	1	1	0	0
Cu, ppm	1.3	0	5	0.6
Zn, ppm	2.5	1.9	8.5	4.6
Mn, ppm	16	16	20	476
Cl, ppm	993	101	815	208
SO ₄ , ppm	1515	1836	126	561
P, ppm	60	9	4	150

Состав жемчуга	CaCO ₃ (араконит)	H ₂ O	конхиолин
<i>МОРСКОЙ</i>	до 92%	до 4%	до 4%
<i>РЕЧНОЙ</i>	от 10 до 95%	от 0,5 до 4%	от 4,5 до 85%

Цвет мантии у моллюсков задан генетически, поэтому и перламутр раковин из различных районов характеризуется небольшими различиями в окраске (рис. 3.23): у австралийских раковин он серебристо-белый, а у манильских – с широкой золотистой каймой. У раковин, живущий в заливе Шаркс-Бей на побережье западной Австралии желтовато-зеленый перламутровый слой с бледно-желтой окраской края. Жемчужины из Вест-Индии – ярко-розовые, панамские – золотисто-коричневые, мексиканские – красновато-коричневые и черные, а жемчужины из Персидского залива и Цейлона имеют нежный кремовый оттенок.



Рис. 3.23. Разнообразие окрасок жемчуга (tzarskiekanikuli.ru)

Степень контроля организмов за процессом минерализации была доказана экспериментально. Подложили кокколитовую раковину, продуцирующую кальцит, в устрицу-жемчужницу, продуцирующую арагонит, и получили кальцит в арагонитовой среде.

Существенные отличия наблюдаются и в строении жемчужин, полученных из пресноводных или морских моллюсков и выращенных искусственно. Речные жемчужины сложены слоями *призматических кристаллов* арагонита. Драгоценные *морские жемчужины* сложены слоями *пластинчатых кристаллов* арагонита. Жемчужины из раковин мидий, выловленных в Феодосийской бухте, состоят из призматических кристаллов арагонита, серых в центре и белых на периферии. Слои разделены тонкими слоями органического вещества. Также морские и пресноводные жемчужины различаются по химическому составу (табл. 3.10).

Искусственно выращенные жемчужины всегда имеют ядро (рис. 3.25), являющееся затравкой, внедренной в тело моллюска. Они отличаются по плотности (2.8 у выращенных и 2.6 у природных).

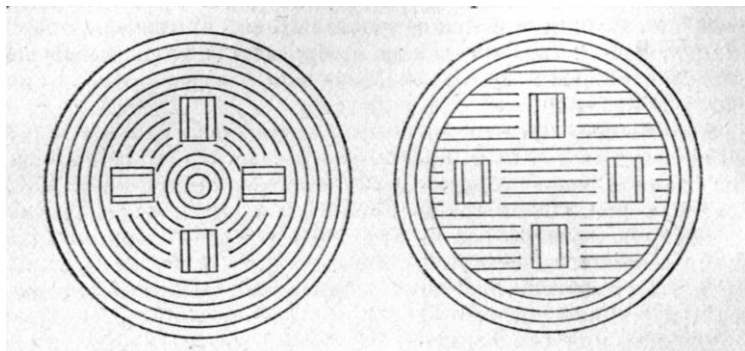


Рис. 3.25. Схема расположения кристаллов арагонита в природной жемчужине (слева) и в искусственно выращенной (справа) (Корнилов, Солодова, 1983)

Способ выращивания жемчуга был предложен Токиши Ношикава. Скорость роста на фермах контролируется и составляет 2000 слоев в 1 мм, т.е. 3-4 слоя за 1 день и 8 мм за 6 лет.

Морской жемчуг добывается и выращивается в теплых южных морях у побережья Японии, Флориды, Индии, Персидского залива. *Речной жемчуг* добывают в Китае, США, Франции, Восточном Пакистане, на Северо-западной части России. Как правило, в одной раковине находится 1-3 жемчужины, но известна находка у берегов Индии раковины с 87 жемчужинами. Чем больше в раковине жемчужин, тем они мельче.

Вес жемчуга ювелиры меряют в гранах. Один гран равен 0,25 карат. Самая крупная жемчужина весила 450 карат (1800 гран). Она хранится в Геологическом музее в Лондоне и имеет размеры 51мм*114мм*83мм. Так как в жемчуге присутствует органическое вещество, то со временем оно может высыхать и разлагаться. Жемчуг «стареет», «умирает», он тускнеет, расслаивается, разрушается. Известны, однако, украшения из жемчуга, которые не потеряли своей красоты в течение многих сотен лет.

3.7. Эволюция и история биоминерализации

Степень контроля и степень специфичности процесса различны у разных организмов и на различных этапах биоминерализации и менялись в процессе эволюции. По степени сложности среди процессов биоминерализации выделяют несколько групп.

Первоначально развивалась только одноклеточная минерализация. Это, прежде всего, продукты деятельности бактерий, в том числе отложение кремнезема, формирование строматолитовых рифов, образование джеспиллитов, колчеданных руд в районе черных и белых курильщиков и даже золота. Такую биоминерализацию следует назвать *внеклеточной* и она характерна прежде всего для прокариот. Межклеточная биоминерализация проявляется у растений. Примером ее являются спиккулы губок, которые собираются при повышении содержания CaCO_3 и распадаются при его снижении. Внутриклеточная биоминерализация характерна для диатомовых и радиолярий, продуцирующих кремнезем, кокколлит и фораминифер, продуцирующих карбонаты кальция. Наиболее сложные процессы протекают при формировании тканевой многоклеточной минерализации. Логично считать *исходным типом индуцирующую биоминерализацию*, но нельзя утверждать, что усиление биологического контроля за минералообразованием прямо связано с совершенствованием органического мира. Среди современных прокариот преобладает индуцируемый тип биоминерализации, а для магнитотактических бактерий доказан жестко контролируемый специальным геном тип минерализации, возникший не менее 2 млрд. лет назад. Вместе с тем, у многоклеточных организмов имеет место и индуцируемая патологическая биоминерализация. Существует корреляция между формами жизни и биоминеральными процессами:

Силификация: диатомеи, фораминиферы, радиолярии;

Кальцификация (карбонатизация):

Кальцит – кокколитофориды, фораминиферы, археоцетаты

Арагонит – Coelenterata, моллюски, Bryozoa, хордовые;

Фосфатизация: артроподы, брахиоподы, конодонты, хордовые.

Тот же ряд наблюдается и у растений:

Силификация – диатомеи, некоторые цветковые;

Карбонатизация – высшие водоросли, кокколитофориды;

Апатит – водоросли;

Оксалаты – высшие растения.

С начала кембрия организмы стали использовать все 3 главных процесса биоминерализации.

Существует связь между типом скелетообразования и уровнем развития организмов:

Si – одноклеточные растения и примитивные животные;

P – высшие скелетные организмы

Рассмотрим основные этапы эволюции биоминерализации.

Докембрийский этап биоминерализации представлен, в основном, продуктами бактериальной деятельности (преимущественно индуцируемая минерализация) и состав продуктов биоминерализации в большой степени связан с условиями окружающей среды. Практически одновременно со строматолитами в истории Земли появились железистые кварциты, образование которых сейчас подавляющим большинством исследователей связывается с биологической активностью пока неизвестных прокариотических организмов. Доказательства биогенного происхождения докембрийских сульфидов с возрастом до 2,7 млрд. лет получены на основе изотопного состава серы. В марганцевых минералах с возрастом 1,6 млрд. лет обнаружены ископаемые бактерии, сходные с ныне живущими.

Фанерозойская история биоминерализации. В начале кембрия установлен всплеск биоминерализации, связанный с приобретением ею скелетной функции. Возникает способность органических макромолекул связывать неорганические ионы, поставляемые из цитоплазмы и из окружающей среды. Это привело к массовому распространению *контролируемой биоминерализации* в опорных, покровных и защитных структурах различных организмов.

Эволюция карбонатной скелетной биоминерализации

Наиболее древние свидетельства присутствия биогенного арагонита в геологической истории известны с ордовика. Обычно в процессе диагенеза арагонит переходит в кальцит. Однако, образование кальцита или арагонита в скелете жестко детерминировано биологическими особенностями организма, поэтому присутствие таксона, секретирующего определенный минерал, служит свидетельством изначального присутствия этого минерала в геологическом прошлом, даже если его скелет изменен и представлен кальцитом.

На протяжении фанерозоя установлено *несколько основных закономерностей в развитии карбонатного минералообразования.*

1. Наблюдался общий рост распространенности биогенных карбонатов. Наибольшее количество их связано с рифостроящими организмами. Первыми были археоциаты в

кембрии. В ордовике, силуре, девоне - строматопоры, табуляты; в конце палеозоя – кораллы ругозы и известковые водоросли. Начиная с юры, огромный вклад в морское накопление карбонатов начинают вносить планктонные организмы: коколитофориды и фораминиферы. Максимум биогенное карбонатообразование достигало *в меловом периоде*.

2. Преобладание арагонита над кальцитом в общей массе биогенно образованного карбоната. Внутри отдельных групп организмов тенденции различны. В качестве эволюционной смены минеральных видов характерен пример кораллов: палеозойские кораллы имели кальцитовый скелет, а мезокайнозойские – арагонитовый. Некоторый дисбаланс внесли появившиеся в мезозое кокколитофориды и планктонные фораминиферы с кальцитовым скелетом.

Не совсем ясно, когда фосфор начал принимать участие в биоминерализации. В начале кембрия геологически одновременно появилось примерно равное количество групп, имевших карбонатный и фосфатный скелет, хотя иногда можно предполагать вторичную диагенетическую фосфатизацию первично органического плотного скелета

Существует корреляция между важнейшими процессами биоминерализации (карбонатизацией, силификацией, фосфатизацией) и эволюцией биосферы в геологической истории. Довольно ясным представляется вопрос *о связи скелетной биоминерализации, представленной стабильными минералами, с высотой организации органического мира.* **Кремневая биоминерализация** характерна для скелетов одноклеточных представителей растительного (диатомовые) и животного царств (радиолярии, губки). **Фосфатная биоминерализация** участвует в построении скелета "высших" беспозвоночных (частично у членистоногих, у брахиопод) и у хордовых. Можно сделать вывод, что *фосфатная минерализация была использована живыми организмами в качестве скелетного материала на более высокой эволюционной ступени развития.*

3.8. Зарождение жизни

В заключение необходимо сказать несколько слов о зарождении жизни на абиогенном субстрате. Вопросы о переходе «неживого» в живую субстанцию и состав этой субстанции остаются дискуссионными. Наиболее распространено представление о том, что первичными структурными элементами жизни были нуклеотиды, синтезированные абиогенным путем (Sylvestre, 1991). Позднее появились биоактивные молекулы **типа РНК** (рибонуклеотил), обладающие каталитической активностью, еще позднее – белки и ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота). Реальность формирования живой материи на минеральной матрице вытекает из многочисленных экспериментальных данных, показывающих осуществление сорбции аминокислот на структурной поверхности минералов. Аналогия ряда свойств кристаллов и живых организмов (рост, сборка,

массообмен, воспроизведение себе подобных, реакции на внешние раздражители) была подмечена и оценена академиком **А. И.м Опаариным** (1894—1980) в его работах середины XX века. *В качестве неорганического субстрата предлагаются различные минералы.*

Во-первых, – **глинистые силикатные минералы**. Было отмечено, что изначальные организмы «сделаны буквально из глины» (Кернс-Смит, 1985). Возможность закрепления органических радикалов на пластинках глинистых силикатов (каолинита), с учетом их кристаллоструктурных особенностей проанализирована в ряде работ (Кернс-Смит, 1985; Куковский, 1986). Органические молекулы могут удобно располагаться не только на поверхности пластин каолинита, но и в их межслоевом пространстве, особенно при наличии винтовых дислокаций спирального роста (Яхонтова и др., 1991). Полярность структуры каолинита вдоль нормали к поверхности слоя и соразмерность длин полимеров ДНК и размеров кристаллической структуры минерала вдоль его структурного слоя весьма благоприятны для размещения в межслоевом пространстве полярных органических мономеров. Каолинит является единственным слоистым силикатом, у которого Al-катионы, легко отделяясь от слоя $[\text{SiO}]_4$ -тетраэдров, создают активные каталитические центры, благоприятные для **внедрения (интеркаляции) в структуру органических молекул**. Еще одна важная для биосинтеза структурная особенность каолинита – блоковое (мозаичное) строение его кристаллов, что влечет возможность осуществления реакций фазовых переходов, протонирования, испарения, конденсации и гидратации (Калязин, Смородин, 1995). Возникают условия энергетической мозаичности кристаллов, с которыми может быть сопряжена энергетика формирующейся клеточной структуры, синтез АТФ, образование мембранного потенциала клетки и переориентация ферментов. Отсюда представляется вероятным, что путь развития протожизни определяется движением от простейших полимеров (молекул прото-ДНК), образованных на каолининовой подложке, до более сложных конструкций типа прото-вирусов и прото-бактериофагов.

В-вторых, внимание привлекают **природные гели**, обладающие интенсивным зародышеобразованием, формированием локальных каталитических центров, высокой пористостью и диффузной самоорганизацией. Для них характерны разнообразные химические реакции, хаотичное поведение параметров и переходы от беспорядка к локальному порядку в виде формирования цепочечных фрагментов «структуры», т.е. возможность удовлетворять условия масштабного самоподобия. Ряд исследователей (В. Фекличев) называют в качестве генных подложек пленчатые **глинисто-гидроксил-железистые мембраны** гелевой природы, формирующиеся в полостях выветривающихся пород. Пленки имеют волокнисто-слоистую структуру, что их роднит со структурой бактериальных мембран – важнейшего энергетического элемента клетки.

Надо отметить попытку связать начало жизни с *сульфидными подложками*, в частности с *пиритом*. В соответствии с этой концепцией, окисление сульфида могло образовать энергетическую подпитку жизни. Не исключены также возможности участия в протобиогенезе в виде минеральных матриц *апатита*, структура которого позволяет, с учетом длин связей и величин валентных углов, полимеризовать органические мономеры с образованием связей, характерных для белков и нуклеиновых кислот. В соответствии со структурным моделированием в этом случае наиболее благоприятными считаются грани и структурные плоскости [1010]. Апатитовая матрица способна не только закрепить протобиотические структуры, но и обеспечить их жизненно необходимым фосфором (Мак-Коннел, 1977). Как показали расчеты, *карбонатные матрицы* (кальцит) в этом плане менее удобны из-за ограниченности содержания белков аминокислотного типа в составе биокарбонатных комплексов. Однако, имея полярные оси, карбонаты могут быть участниками кодирования белков при возникновении генетического кода клетки (Лапидес, 1983). Кроме того, *начало жизни, возможно, связано с углеводородными молекулярными системами – битумами*, которые синтезируются как в условиях Земли, так и в космосе и которые по составу иногда *приближаются к белкам*. Будучи подложками, они могут не только стимулировать обменные процессы, но и вести отбор левых и правых форм белков.

К сожалению, проследить путь сложнейших преобразований взаимодействующих неорганической (минеральной) и органической (биота) системы практически невозможно, хотя подобные весьма полезные, попытки такой реконструкции известны (Керн-Смит, 1985).

Контрольные вопросы

1. Значение и главные функции биоминерализации.
2. Разнообразие и распределение биоминералов.
3. Роль биоминерализации для литологии и геохронологии.
4. Роль биоминерализации для рудообразования.
5. Основные виды и типы биоминерализации.
6. Дайте характеристику биоминералов фосфора.
7. Дайте характеристику биоминералов Са.
8. Дайте характеристику биоминералов Si.
9. Дайте характеристику органических биоминералов.
10. Дайте характеристику эволюции биоминерализации во времени.
11. Приведите примеры биологически индуцированной и биологически конолируемой биоминерализации.

ЛЕКЦИЯ 4

РОЛЬ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРОЦЕССАХ БИОМИНЕРАЛИЗАЦИИ

Среди разнообразных процессов биоминерализации несомненный интерес представляет возможность участия микроорганизмов в формировании минералов и пород.. Изучение современных микроорганизмов — разветвленная область исследований, которой занимаются не только отдельные ученые, но и институты, например, Институт микробиологии РАН.

Микробы имеют простую морфологию (форму) и с этой точки зрения представляют трудный для изучения объект. Это простые шарики, нити, гантеле- и веретенообразные формы микронной размерности (рис. 4.1). Они принадлежат к одноклеточным микроорганизмам и часто имеют форму палочки. Реже распространены клетки поровой формы (кокки), собранные в цепи (стрептококки) или в изометрической формы скопления (стафилококки). Известны формы в виде запятых или завитков (спириллы и вибрионы). Размер бактериальных клеток — это доли микрона или микроны.

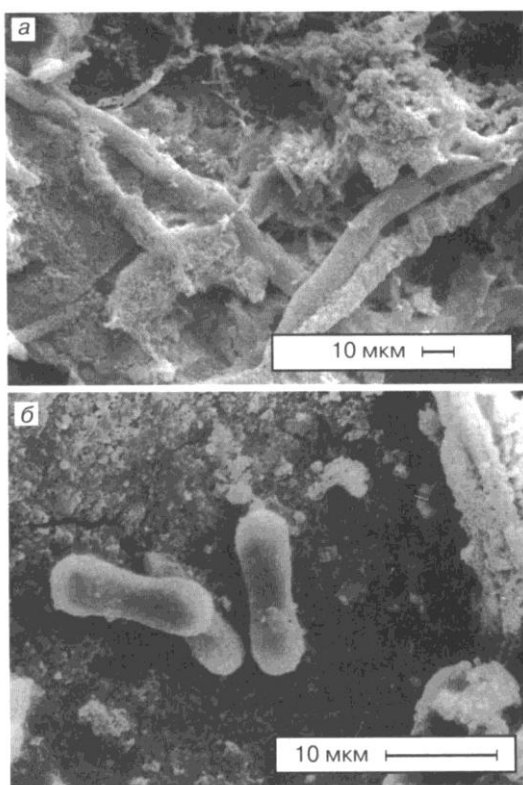


Рис. 4.1. Ископаемые бактерии (Заварзин, 2000): нитчатые (Монголия, нижний кембрий) и гантелевидные (Казахстан, нижний кембрий).

В такой биокосной системе, как окисленные руды, бедной органическим веществом, широко распространены простейшие одноклеточные микроорганизмы (протисты). К ним относят так называемые гемолитотрофные бактерии, использующие в своих клеточных процессах энергию преобразования (окисления или восстановления) неорганического минерального вещества. В зависимости от источников углерода, необходимого для воспроизводства биомассы, хемолитотрофы делятся на автотрофы, использующие неорганический углерод, и гетеротрофы, «питающиеся» органикой. На рудных месторождениях шире распространены автотрофы (Яхонтова, Грудев, 1978).

Основные различия современных микробов устанавливаются на биохимическом

уровне. например, *пурпурные*, некоторые *зеленые* бактерии и *цианобактерии* (рис. 4.2) накапливают в клетках **полифосфат**. Некоторые пурпурные *серобактерии* накапливают в клетках серу.

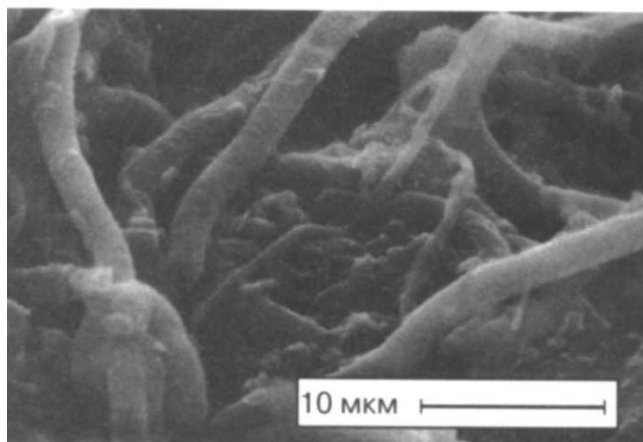


Рис. 4.2. Фоссилизированные современные цианобактерии (Розанов, Заварин, 1997)

Часто бактерии являются элементо-специфическими, т.е. способны к накоплению тех или иных элементов или соединений.

У ископаемых микробов ученые лишены возможности анализировать биохимические особенности. Остаются морфология и продукты жизнедеятельности: *Fe-бактерии* образуют породы, богатые окислами Fe, для деятельности *анаэробных бактерий*, характерно образование пирита (FeS_2) и других сульфидов. Образование многих осадочных пород можно связать с деятельностью микробов, например, фосфоритов, карбонатов и высокоуглеродистых пород (Громов, 1996). Крайне интересными были исследования микробных сообществ в аномальных условиях, похожих на условия на Земле в архейское и протерозойское время. Это мелководные бассейны типа Сиваша и минеральных источники (рис. 4.3.). Предполагалось, что такие микробные сообщества из-за консерватизма многих микроорганизмов и сходства условий могут более всего напоминать древние биоты Земли.

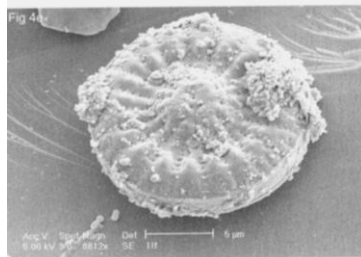
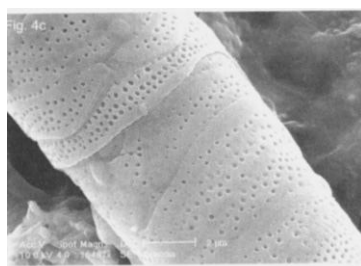
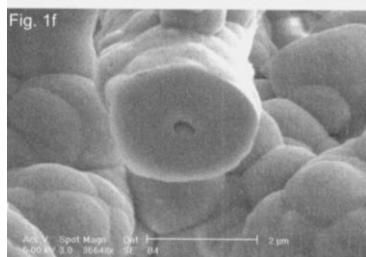
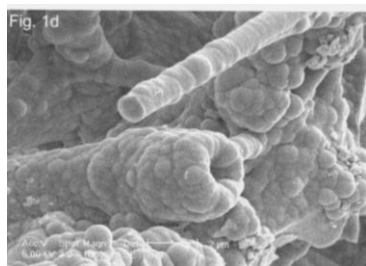


Рис. 4.3. Различные виды бактерий из вулканической зоны Тауро (Чжу, 2003)

Кроме того, и в обычных глинистых породах, если они содержат хотя бы минимальное количество углерода, легко обнаружить

фоссилизированные остатки микробов, в том числе *цианобактерий*. С этой точки зрения были изучены вендские породы Приуралья, где в обычных аргиллитах обнаружили нитевидные *цианобактерии*. Аналогичные результаты были получены и по глинистым породам нижнего

кембрия Сибирской платформы и Южной Австралии (рис. 4.4).

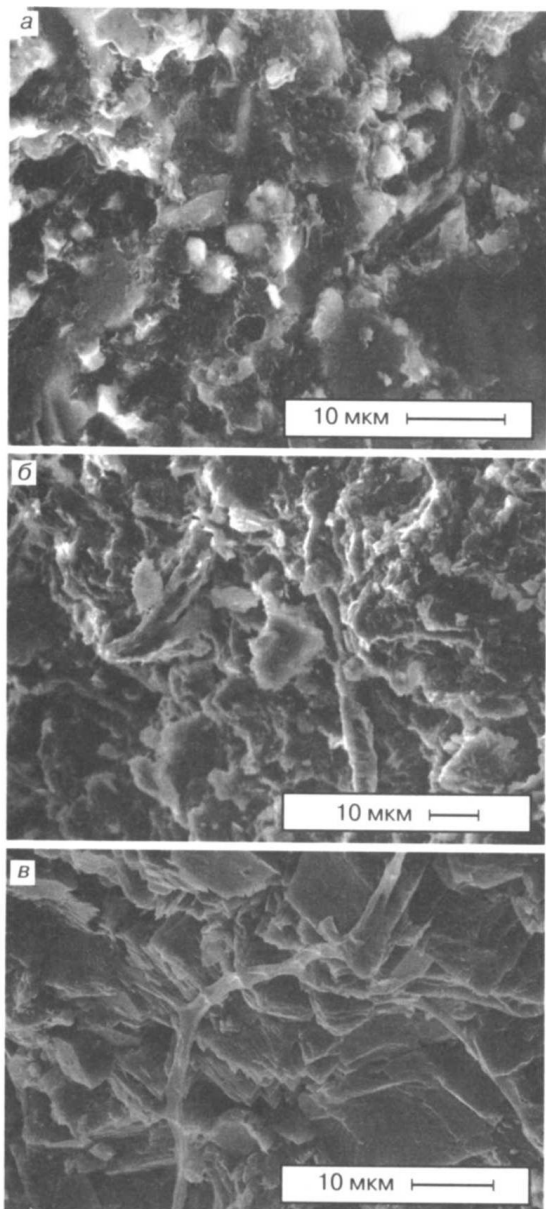


Рис. 4.4.
Фоссилизированные цианобактерии в древних породах (Розанов, 1997):
а – сланцы среди протерозойских джеспилитов Курской магнитной аномалии,
б – глинистые сланцы вендских отложений европейской части России,
в – глинистые известняки кембрийского возраста в Австралии.

Исследования древних силикатных пород показывают, что при накоплении глинистых осадков микробы могут участвовать в разных процессах:

- играть роль организатора транспорта глинистых частиц на дно,
- быть катализаторами образования аутигенных силикатов в слизистых чехлах цианобактерий.

Раньше считалось, что осаждение доломита – $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ и галогеносолей не имеет отношения к деятельности микроорганизмов, а теперь стало известно, что *галобактерии* растут при очень высоких содержаниях NaCl и

оптимальных температурах роста 30—50°C. Отмечен рост галобактерии на поверхности *рапы* (насыщенного соляного раствора). Бактерии найдены в фосфоритах, которые раньше

считались хемогенными, то есть осажденными химическим путем (рис. 4.5).

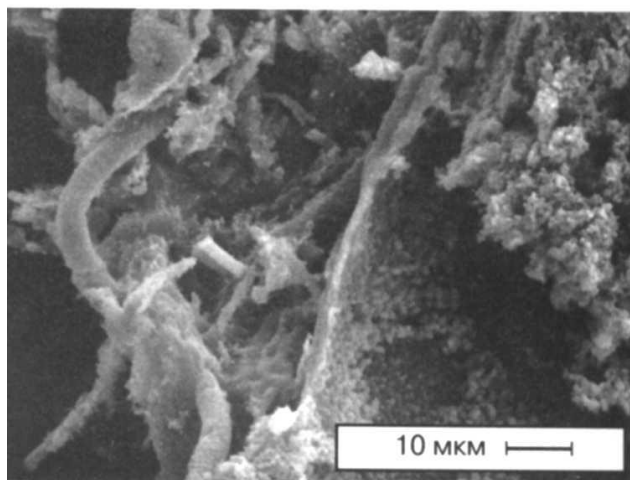


Рис. 4.5. Цианобактерии (нити) и пурпурные бактерии из кембрийских фосфоритов Монголии (Розанов, 1997).

Большое внимание уделяется карбонатным микритам, образование которых в *биогермных* и *рифовых* ассоциациях, является результатом

деятельности бактерий.

Одновременно с электронно-микроскопическим изучением пород были начаты уникальные исследования по искусственной фоссилизации (*литификации*) ныне живущих цианобактерий. Эксперименты подтвердили, что *цианобактерии, осаждавая карбонат или фосфат, фоссилизируются с огромной скоростью*. Всего несколько часов требуется для того чтобы чехлы нитей цианобактерий окаменели. Стремительное окаменение (фоссилизация) бактерий, показанное в эксперименте, объяснило хорошую их сохранность в породах (рис. 4.3–4.5). Ранее предполагалось, что процесс фоссилизации должен быть длительным. Не имеющие скелетных оболочек организмы должны были разлагаться и поэтому не могли сохраняться в ископаемом состоянии. Проведенными экспериментальными работами было установлено, что в течение большей части геологической истории Земли **процесс фотосинтеза**, осуществляемый сейчас высшими растениями, выполняли цианобактерии, благодаря жизнедеятельности которых в атмосфере появился кислород (Заварзин, 1984). Поэтому в циклах развития биоты и закономерной смене состава продуктов выветривания горных пород наблюдаются прямые геохронологические корреляции (табл. 4.1.).

Таблица 4.1.

Развитие биоты и изменение состава продуктов выветривания горных пород на границе протерозоя и фанерозоя (Аристовская, 1980)

Стратиграфическая шкала		Виды биоты	Типы отложений	
Фанерозой		Растения Древнейшие беспозвоночные	Красноцветы	почвы
Протерозой	Верхний	Водоросли	Железистые кварциты	Окисленные коры выветривания Восстановленные коры выветривания
	Средний	Древнейшие протоцисты		
	Нижний	Сульфатредуцирующие цианобактерии		
Архей		Древнейшие строматолиты и автотрофы		

4.1. РОЛЬ БАКТЕРИЙ В ПРОЦЕССАХ РУДООТЛОЖЕНИЯ

Исследования последних лет показывают, что бактерии играют важную роль не только в процессах осадконакопления, но и в процессах рудогенеза. Была выявлена их роль в процессах переотложения и накопления золота, железа и других металлов в поверхностных условиях.

Накопление золота

Зарождение биогенного золота может быть внутриклеточным и внеклеточным. Экспериментально было показано, что бактерии *B. Mesentericus niger* поглощают золото из хлоридных растворов (Амосов, 1993), а затем их клетки лопаются, оставляя сферические частицы «нового» золота. Схожие формы наблюдались в природных образцах, например в окисленных рудах месторождения Парма (Бенин). В этих рудах методами РЭМ выявлены эллипсоидальные частицы самородного золота, сгруппированные в цепочки, характерные для бактерий, присоединяющихся к твердому субстрату. Биогенная природа новообразований золота хорошо подтверждается находками полных псевдоморфоз по микроскопическим водорослям и бактериям. Псевдоморфозы по нитчатым водорослям были описаны для образцов из рудника Елена (ЮАР). В образцах из рудопроявления Апапель (Камчатка) методом оже-спектроскопии были обнаружены остатки панцирей диатомей и цисты зеленых водорослей, состоящие из золота с примесями кремния и серебра (рис. 4.6).

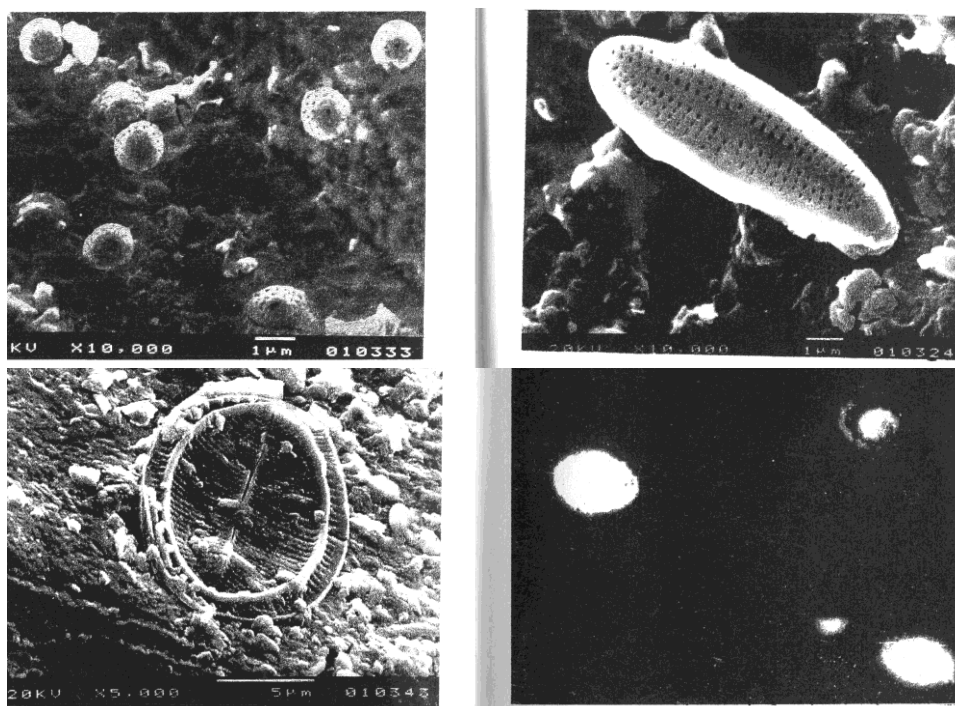


Рис. 4.6.

*Псевдоморфозы
Au по
микроскопическим
водорослям и
бактериям и их оже-
топограммы
(Амосов, 1993)*

Весьма характерные гирлянды полых золотых эллипсоидов образуют псевдоморфозы по почкующимся (budding) почвенным бактериям *Pedimicrobium manganicus*. Такие псевдоморфозы встречены не только в корках выветривания, но и в россыпях. Также в россыпях были выявлены литифицированные золотом колонии бентоносных микроорганизмов с преобладанием цианобактерий рода Chaetosiphon. Такие формы были установлены в россыпях Ниманского района Хабаровского края, в образцах из участка Таловейс в Карелии, на участке Кабагалдон в Северной Осетии и на месторождении Воронцовское на Урале. Геликоидально закрученные двойные спирали термофильных сульфатредуцирующих бактерий *Thiodendron* были

найжены в отложениях реки Агстафа в Азербайджане. Экспериментально изучая способность к адгезии коллоидного золота, ученые установили, что процесс происходит наиболее активно, если в опытах присутствует несколько различных культур.

Огромная роль органического вещества в накоплении золота особенно отчетливо проявлена на примере **месторождения Карлин** в штате Невада (США). Подсчитанные запасы этого месторождения составляют 110 т при содержаниях золота 10 г/т. Золото тонкодисперсное. Размер его частиц — 0,005-0,2 мк. Зоны тонко рассеянного золота образуют согласные залежи в известняках, окварцованных вблизи оруденения. Золото адсорбируется углеродистым веществом и даже образует золотоорганические соединения.

Таким образом, в поверхностных условиях остаточное эндогенное самородное золото может обрастать «новым» экзогенным золотом, укрупняясь и образуя самородки, большая часть которых как раз и была найдена в верхних частях («головках») рудных жил (рис. 4.7).

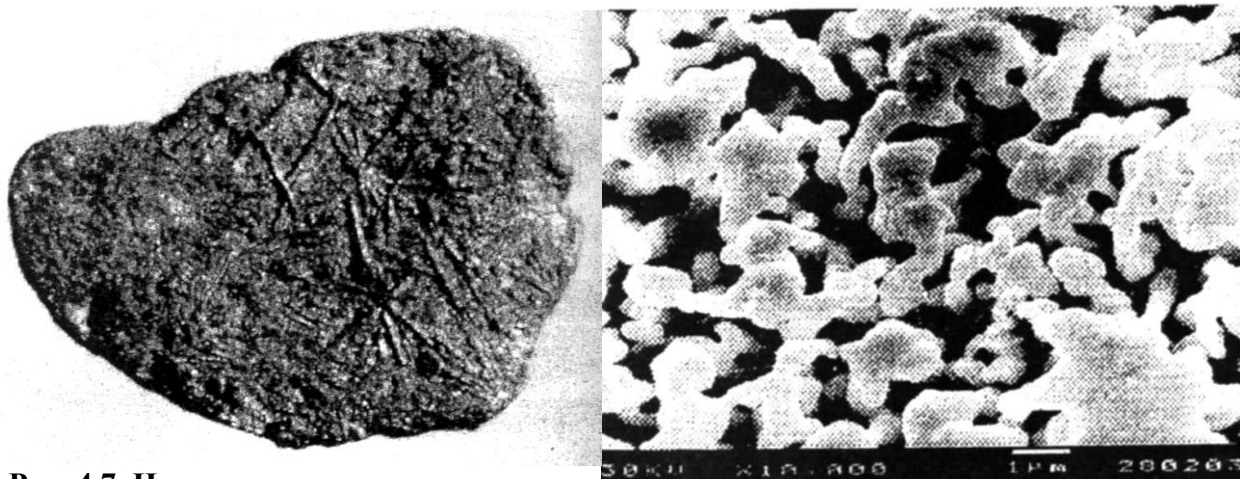


Рис. 4.7. Нитевидные кристаллы «нового золота» на окатанной поверхности (а) и микростроение частиц «горчичного золота» из россыпей

Накопление железа

Для геохимии и минералогии наибольший интерес и значение представляют микроорганизмы, способные осуществлять окислительно-восстановительные реакции с участием неорганических соединений. Большая работа была проделана по изучению роли микроорганизмов в формировании *руд железа*. Эти исследования показали, что роль бактерий в биогеохимическом цикле железа велика (Fredrikson et al., 1998).

Бактериальное окисление Fe было установлено еще в 1927 году Хольварсеном и Старка (табл. 4.2) Образование *ферригидрита* в анаэробных условиях за счет окисления Fe^{2+} аноксигенными фотофторами установлено (Ehrenreich et al.) в 1994 г. Восстановление металлов необходимо для связывания продуктов метаболизма (H_2 , H_2S), токсичных для жизнедеятельности этих микроорганизмов (табл. 4.2).

Таблица 4.2.

Группы микроорганизмов, окисляющих железо (Заварзина, 2009)

Группы микроорганизмов, окисляющих железо

Eh	pH = 1,5-4,0	pH = 5,5-8,0
+300-500	Ацидофильные хемолитотрофы – развиваются на сольфатарных полях вулканов, окисляют пирит до лепидокрокита: археи, бактерии – <i>Thobacillus ferrooxidans</i> , <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> , <i>Acidianus</i> , <i>Ferroplasma sulfobacillus</i>	Хемоорганотрофы – используют железо для удаления токсичного для них кислорода – <i>Siderocapse</i>

Проведенными исследованиями установлено, что *железоредакция* энергетически выгоднее, чем *сульфатредукция* и *метаногенез* и определен ряд минералов Fe в зависимости от скорости их бактериальной редукции. Скорость редукции увеличивается в ряду:

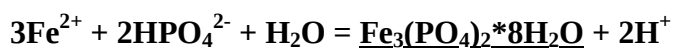
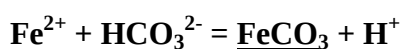
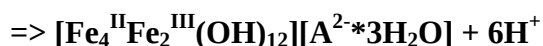
Гематит – $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	–	только в тропиках,
Гетит – $\alpha\text{-FeOOH}$	}	любые почвы,
Акагенит – βFeOOH		
Лепидокрокит – γFeOOH		
Ферригидрит – $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
Маггемит – $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$		

Меняются и условия их накопления.

В результате деятельности железобактерий образуется биогенный магнетит, обладающий рядом специфических особенностей. Это суперпарамагнитные (<30 нм) или однодоменные (30-250 нм) микрокристаллы кубической, октаэдрической или пластинчатой формы. Образование такого магнетита происходит в результате деятельности 2-х типов бактерий. Во-первых, это *магнетотактические* бактерии (*Magnetospirillum*), открытые в 1975 году Ричардом Блекмором, в которых микрокристаллы магнетита ориентированы вдоль {111} – оси легкой намагниченности, что и создает в них дипольный магнитный момент. Эти бактерии могут жить только в очень узком интервале температур, Eh и pH. Они не живут в средах, насыщенных кислородом, в кислых средах или в термальных водах. *Магнетосомы* сохраняются в осадках после гибели бактерий и их находки используются в палеоклиматологии. Например, было установлено, что в теплых водах Тихого океана и юга Атлантики микрокристаллы биомангнетита имеют форму *октаэдров*, а в холодных водах Антарктики – *призмы*. Колонии этих бактерий ориентируются вдоль линий магнитного поля

Земли и движутся к полюсам.

Другой способ образования биомagnetита – деятельность железоредукторов (*Geobacter metallireducens*), которые восстанавливают железо из аморфных гидроксидов, главным образом, из ферригидрита. Этот процесс дает в 5000 раз больше magnetита, чем magnetотактические бактерии. Суперпарамагнитный magnetит, характерный для диссимиляторных железоредукторов, обнаружен в осадках Женевского Озера (Giccs, Eggar, 1999). Этот процесс был изучен экспериментально. В опытах, в средах, содержащих $[\text{CO}]_3^{2-}$ и $[\text{PO}]_4$ шло **образование сидерита и вивианита** по реакции:



Опыты показали, что *в процессе анаэробной инкубации* в богатых железом осадках может происходить *полная иммобилизация фосфата* из-за осаждения его в виде вивианита или сорбции на гидроокислах железа, однако при добавлении SO_4 железоредукция подавляется сульфидогенезом, что способствует освобождению фосфора и его переходу в раствор. Экспериментально были изучены также *процессы окисления magnetита*. Они показали, что на его кристаллах образуется биопленка (*S. putrificiens*) и 11% Fe переходит в гематит, образуя мартитовые структуры (Brown et al, 1997). В результате проведенных экспериментов и изучения продуктов метаболизма был установлен полный цикл Fe при нейтральных pH и нормальной температуре поверхности Земли (рис. 4.8):

В этом цикле выделяется две основные ветви (рис. 4.9):

Окислительная часть: железобактерии → образование ферригидрита.

Восстановительная часть: железоредукторы → окислы и гидроокислы железа (однодоменный magnetит, сидерит, вивианит, гематит, гетит).

Роль микроорганизмов велика в образовании всех типов железных руд.

1. **Озерно-болотные руды.** О роли микроорганизмов в их образовании первым заявил Эренберг еще в XIX веке. Эту гипотезу поддерживал и В.И. Вернадский, но затем возобладал химический подход, предложенный академиком Н.М. Страховым в 1947г. Реабилитировать бактерии удалось проф. Б.В. Перфильеву, который изобрел специальное оборудование, позволяющее наблюдать процессы диагенеза в илах. Эти наблюдения показали, что в озерных осадках существует 2 зоны жизнеобитания бактерий:

Процессы преобразования минералов железа, происходящие с участием бактерий:

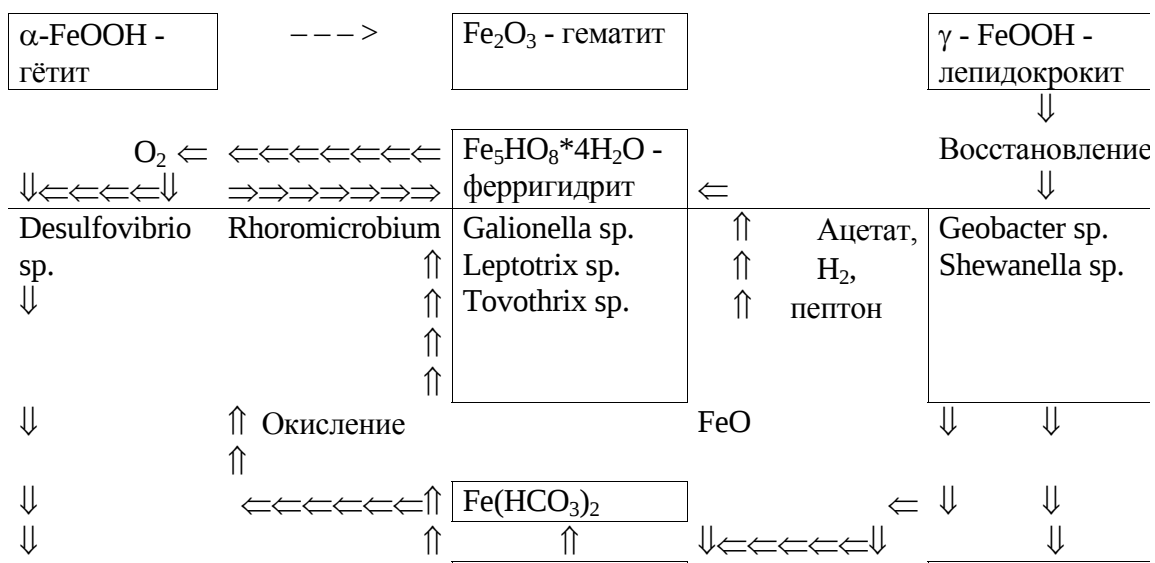


Рис. 4.8. Процессы преобразования минералов железа, происходящие с участием бактерий (Заварзина, 2009)

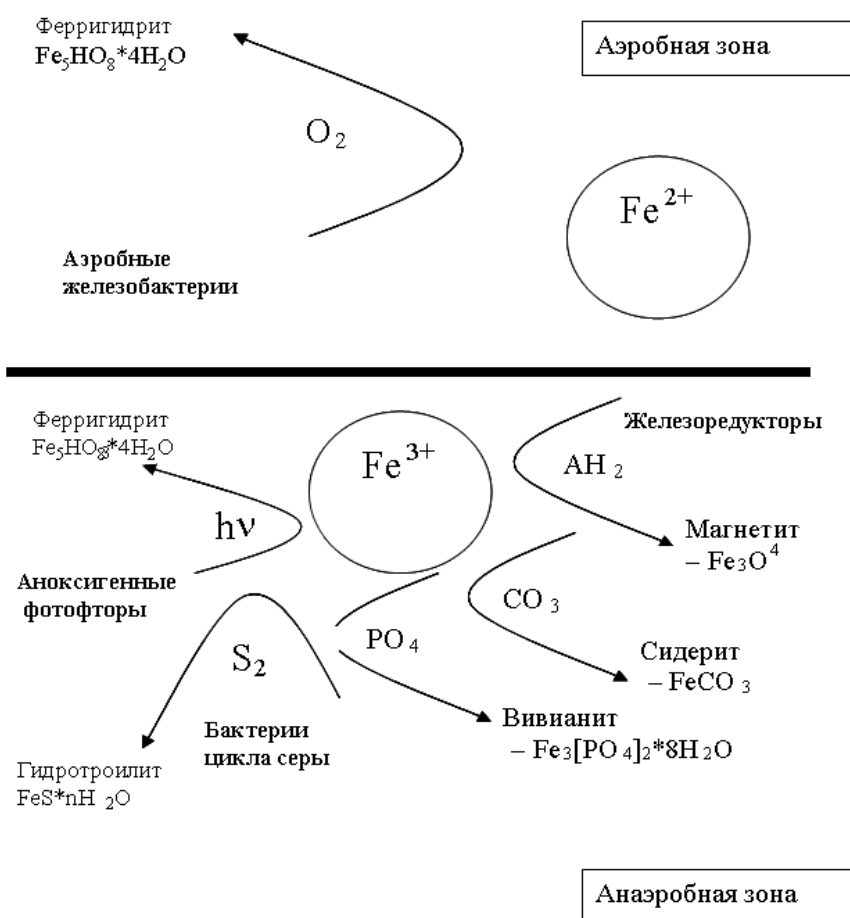


Рис. 4.9.

Полный цикл Fe на поверхности Земли при нейтральных pH

(Заварзина, 2009)

- сверху – Metallogenium, окисляющие марганец, им нужно больше кислорода,
- снизу – железобактерии, окисляющие железо, которые могут жить при меньших концентрациях кислорода.

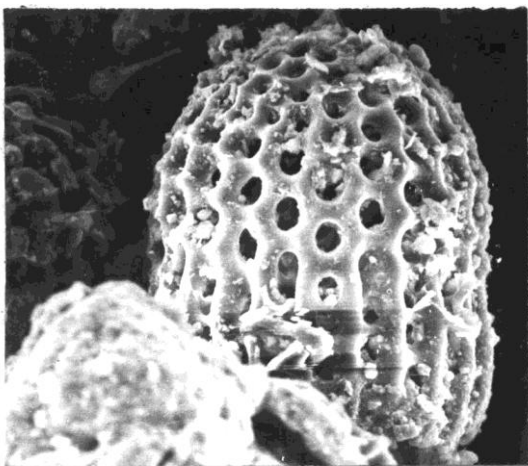
Так как в болотах нет барьера типа река-море, то очевидно, что здесь действует именно бактериальный механизм образования Fe-Mn руд.

2. Железо - марганцевые конкреции и корки на дне океанов образуются при посредстве бактерий Metallogenium, Siderocapsa, Siderococcus. Эти корки покрывают 10% дна Тихого океана и состоят из следующих минералов: пиролюзита – MnO_2 , гётита – $\alpha-FeOOH$, акагенита – $\beta-FeOOH$, лепидокрокита – $\gamma-FeOOH$, ферроксигита – $\delta-FeOOH$. С чисто химических позиций образование конкреций необъяснимо, так как растворимость MnO_2 составляет 10^{-6} мол/л, т.е. в 1000 раз выше, чем его концентрация в морской воде, а конкреции не растворяются. Образование оксидов четырехвалентного марганца возможно только путем очень быстрого окисления марганца, которое невозможно провести химическим путем. Экспериментально была подтверждена возможность образования вернадита и марганец-ферроксигита в тодорокит-содержащих осадках при участии культуры *Metallogenium*. В течение трех дней на тодорокит выросли заметные количества вернадита. Схему бактериального образования конкреций разработал В.С. Савенко (1985). Механизм образования зрелых минеральных агрегатов железо-марганцевых конкреций представляется таким.

На первой стадии происходит биогенное образование гидроксидов марганца (марганцевого ферроксигита – $H(Fe,Mn)O_2$ и вернадита – $MnO_2 \cdot H_2O$) путем взаимодействия бактерий и продуктов их метаболизма (перекиси водорода) с коллоидными растворами свежих морских осадков и комплексными соединениям *двухвалентных* железа и марганца океанской воды.

На второй стадии идет осаждение и накопление гидроксидов *трехвалентного* железа и *четырёхвалентного* марганца вместе с опаловидным кремнеземом в обстановке непрерывающейся бактериальной активности. Опал надежно фиксирует останки бактерий. Обнаруживается морфологическое сходство между выделениями гидроксидов железа и марганца и реликтами клеток ферробактерий, что указывает на их непосредственное участие в процессе.

На последней стадии, в процессе диагенеза осадков, гидроксиды марганца и железа, слагающие корки и конкреции, преобразуются в бузерит $CaMnMn_7O_{16} \cdot 4H_2O$ – бернасит $(Mn^{2+}Mn_3O_7 \cdot 3H_2O)$ – асболоановые $Mn^{2+}(Ni,Co)Mn^{4+}(O,OH)_6$ руды.



Конкреции растут на дне, т.е. на границе ил – вода. Иловые осадки содержат высокие концентрации марганца, и именно здесь осуществляется переход Fe(II) в Fe(III) и Mn(II) в Mn(IV) в результате деятельности бактерий. Оруденелые клетки затем отмирают и агрегируются в железо-марганцевых конкрециях (рис. 4.10).

Рис. 4.10. Органические остатки в Fe-Mn конкрециях, выявляемые в РЭМ

3. **Железистые кварциты.** Уникальность этих образований, содержащих минералы трехвалентного и двухвалентного железа, в тонком переслаивании окислов железа с карбонатами и сульфидами при низких содержаниях фосфора ($< 0,2\%$). В их составе установлены: кварц, магнетит, сидерит, минералы группы доломита-анкерита, железистый хлорит – грюнерит $(\text{FeMg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, железистая слюда – стильномелан $\text{K}_{0,6}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_6\text{Si}_8\text{Al}(\text{OOH})_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, железистая роговая обманка – рибекит $\text{Na}_2\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$, пирит, пирротин. Для объяснения минеральных и текстурных особенностей джеспилитов привлекались различные гипотезы:

1. терригенно-осадочная (В.Н. Холодов, Н.М. Страхов), объясняющая их образование коагуляцией коллоидных растворов Fe и Si;
2. вулканогенно-осадочная (Гудвин, А.С. Монин, О.Г. Сорохтин), объясняющая смену Si-сидеритовых и Fe-силикатных прослоев вулканическими эманациями в условиях мелкого моря со сменой сидеритовой фации на шамозитовую и окисную в процессе роста Eh;
3. метаморфогенно-осадочная.

Последняя гипотеза не объясняет целый ряд фактов:

- отсутствия обломков пород и глин в отложениях,
- тонкое переслаивание магнетита и гематита, так как диагенез окисдно-карбонатно-силикатных осадков не приводит к образованию магнетита.

Роль гидротерм подтверждена высокими скоростями накопления осадков – 10^{12} г/год и положительной европиевой аномалией ($\text{Eu}/\text{Sm} = 1-3,73$). Имеется целый ряд фактов, объяснить которые может только биогенная гипотеза:

- первичная гетерогенность оксидов Fe по изотопному составу кислорода ($\delta^{18}\text{O} = +1,3 \div -6,8 \text{ ‰}$);

- изотопия оксидов железа не соответствует изотопии воды;
- приуроченность «легких» оксидов железа к слоям с сидеритом.

Наблюдаемые противоречия снимаются при сопоставлении современных цианоматов с докембрийскими строматолитами. В обоих случаях наблюдается тонкая расслоенность биоматов:

- сверху – фотосинтезирующие цианобактерии, продуцирующие кислород;
- внизу – анаэробные микроорганизмы, осуществляющие разложение органики и выделяющие H_2S , CO_2 , CH_4 , H_2 .

Сопоставление современных экспериментальных данных с результатами изучения джеспилитов позволяет предложить следующий механизм их образования:

- Источник железа – континентальный сток плюс гидротермальная и вулканическая деятельность срединно-океанических хребтов и «черных курильщиков».
- Осаждение железа в виде гидроксидов в мелководных бассейнах.
- Окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ за счет фотосинтезирующих организмов или *аноксигенных фотофторов* при минимуме кислорода ($8 \cdot 10^5$ кл/грамм осадка).

Повышенные температуры Земли в докембрии требуют участия термофилов, открытых в 1995 году в горячих источниках Камчатки и Курильской гряды.

4.2. Роль микроорганизмов в гипергенных процессах

Об участии микроорганизмов в процессах выветривания было известно еще в XIX веке. Первые исследования показали, что бактерии, живущие в горной породе, образуют кислотные продукты метаболизма, которые разрушают породу. В *деструкции силикатных минералов* горных пород (полевые шпаты, слюды, смектиты, каолинит) и кварца, а также в процессах корообразования участвуют силикатные бактерии *Bacil. mucilagenosus* (культура Александрова), жизнедеятельность которых протекает в мало минерализованных, практически нейтральных водах. Являясь аэробами, они обладают как автотрофным, так и гетеротрофным способом усвоения углерода. Будучи гетеротрофами, они активно развиваются на органических (углеводных) соединениях – сахарозе, глюкозе, разрушая их до CO_2 и H_2O . В *ожелезненных корах выветривания* в участках с ограниченным доступом кислорода и при наличии органики распространены железобактерии (*Metallogenium personal*), окисляющие соединения Mn и Fe (сидерит), характерные для заболоченных почв. Здесь же живут железобактерии и фотосинтезирующие гетеротрофы.

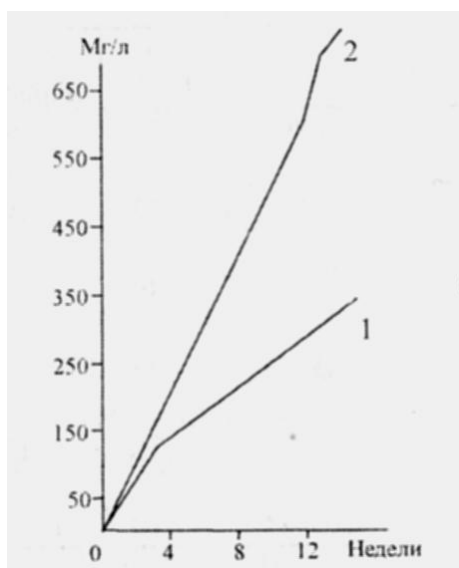
Экспериментально установлена *возможность деструкции серпентинитов* и серпентинизированных ультрабазитов с помощью автотрофных нитрифицирующих

бактерий, которые выщелачивают Mn и Si. Вызывает интерес обнаружение анаэробной культуры *Pseudomonis chromatophila*, развивающейся в ультрабазитах за счет восстановления Cr и переводящей Cr в состав смектитов (волконскоит) и гидрослюд.

4.2.1. Эксперименты по бактериальному выщелачиванию

Изучение взаимодействия *Bacillus mucilaginosus* с породообразующими минералами (кварцем, полевыми шпатами, хлоритами, смектитами) показало (Яхонтова и др., 1991) активное выщелачивание с ее помощью кремнезема. Было установлено, что степень выщелачивания зависит от разных кристаллохимических факторов (степени кристалличности кварца, количества анортитовой составляющей в плагиоклазах).

Бактериальное выщелачивание полевых шпатов было изучено на образцах плагиоклазов, для которых был определен состав и структурное состояние. В экспериментах были представлены плагиоклазы упорядоченной серии низкий альбит-анортит, имеющие ламелярное строение, и разупорядоченный (высокий) альбит, который отличался фазовой однородностью. Результаты экспериментов сопоставлялись с поведением плагиоклазов в абиогенных системах. *Холостые опыты* показали, что за время эксперимента (15 недель) суммарное выщелачивание SiO_2 составило не более 2%. При этом какой-либо дифференциации проб не наблюдалась. *При участии бактерий* разложение плагиоклазов протекало в 3-10 раз интенсивнее. Определилась четкая прямая зависимость между номером



плагиоклаза, т.е. содержанием в нем тетраэдрического алюминия, и количеством выщелоченного кремнезема (рис. 4.11). Немаловажное значение имела фазовая неоднородность образцов, составившая благоприятную основу для их выщелачивания.

Вид поверхности образцов абиогенного и биогенного опытов показан на рис. 4.12.

Рис. 4.11. Графики бактериального выщелачивания SiO_2 (Яхонтова и др., 1991) из альбита (1) и анортита (2)

В первом случае поверхность альбитизированного микроклина мало изменена. В результате деятельности бактерий поверхность покрылась ажурным агрегатом, состоящим из шаров диаметром около 0,002 - 0,005 мм, сочлененных друг с другом. Исследование методом электронно-зондового микроанализа обнаружило в их составе Si, Al, K, Na, Ca, т.е. все элементы полевых шпатов.

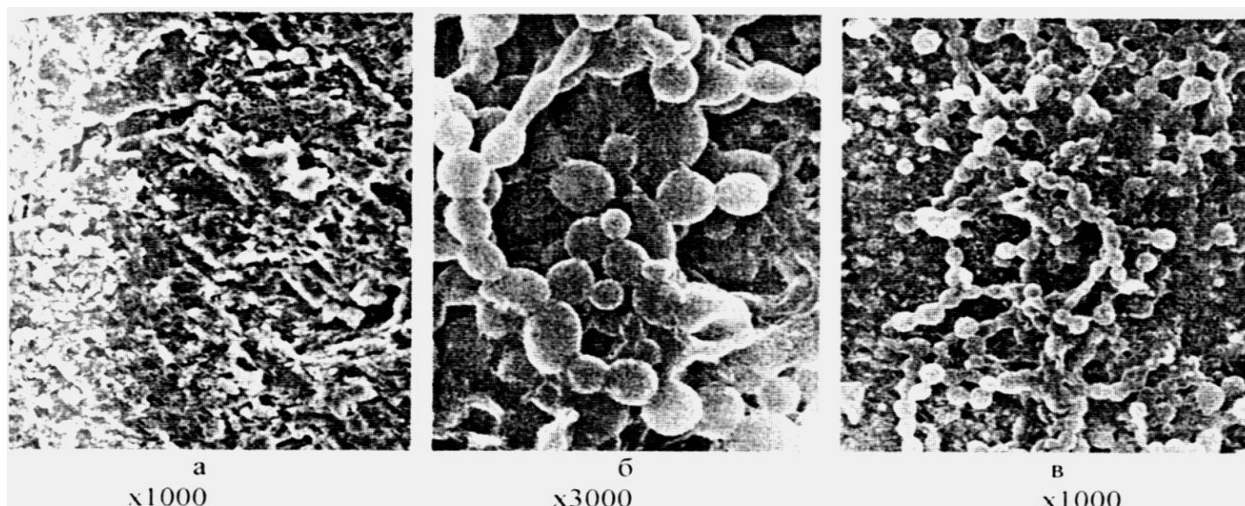


Рис. 4.12. Вид поверхности пластинки альбитизированного микроклина: а – после холостого опыта; б, в - после бактериального выщелачивания (Яхонтова и др., 1991)

Таким образом, удалось увидеть продукты бактериального разрушения алюмосиликатов – совместно скоагулированные гидрогели кремния и алюминия, аллофаноидной природы, сорбиовавшие щелочи и щелочные земли.

Биовыщелачивание других силикатов изучалось на примере минералов островной, ленточно-цепочечной и слоистой структур.

Первую серию образцов составил ряд **дистен-андалузит-силлиманит**, в котором, при одинаковом содержании SiO_2 , координационная позиция алюминия – разная. В опытах интенсивность выщелачивания возрастала от дистена к силлиманиту пропорционально изменению координационного числа Al от 6 до 4, т.е. структура силикатов с тетраэдрическим алюминием подверглась более сильному разрушению (табл. 4.5).

Среди слоистых силикатов и алюмосиликатов, интенсивность выщелачивания наиболее высокая у шамозита и глауконита, кристаллическая структура которых мало совершенна, химический состав переменен и, как правило, не стехиометричен. Наиболее устойчив к процессу бактериальной деструкции оказался тальк, слоистая структура которого, особенно тетраэдрические безглиноземистые сетки, наиболее идеальна, а магний не замещен ни алюминием, ни железом.

Смектиты (монтмориллонит, нонтронит и др.) в процессе выветривания силикатных пород являются промежуточными продуктами. При изменении pH среды смектиты замещаются минералами кремнезема (опалом, кристобалитом, кварцем), бёмитом или гиббситом, гидроксидами железа. Разрушение смектитовых минералов совершается в

водных растворах путем гидролиза связей Si и Al. В качестве разрушителей смектитов помимо иона водорода могут действовать бактерии.

Таблица 4.5.

Результаты биовыщелачивания силикатов в течение 15 недель (Яхонтова и др., 1991)

Минерал к его формула	Место отбора образца	Структурные особенности, координационное число алюминия	Содержание SiO ₂ в мг	Количество выщелоченного SiO ₂	
				мг/г	%от содержания
Дистен Al ₂ [SiO ₄]O	Таганай, Урал	Субцепочечный. 6	370	27	7
Андалузит Al ₂ SiO ₅	Семиз-Бугу, Казахстан	Субслоистый, 6 и 5	370	32	1
Силлиманит Al[AlSiO ₅]	Не известно	Ленточный. 6 и 4	370	40	II
Таумасит* Ca ₃ [Al(OH) ₆] ₁₅ O ₄][CO ₃]9H ₂ O	Кодерский массив. Якутия	Цепочечный (Al отсутствует), Si=6	100	50	
Шамозит (Fe,Al)[(Si,Al) ₃ SiO ₁₀](OH) ₈	Висловское месторождение. КМА	6 и 4	250	90	35
Глауконит K,Ca(Fe,Mg)(Fe,Al)(OH)[AlSi ₃ O ₁₁]	Бахчисарай. Крым	6 и 4	500	80	16
Мусковит KAl ₂ (OH) ₂ [AlSi ₃ O ₁₀]	Мамское месторождение Иркутской области	6 и 4	460	54	12
Каолинит Al ₄ (OH)H[Si ₄ O ₁₀]	Просьяновское месторождение Днепропетровской области	6	460	54	12
Монтмориллонит Al ₂ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]*2H ₂ O	Аскани, Грузия	6	600	52	9
Тальк Mg(OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]	Афганистан		620	28	

В работах Л.К. Яхонтовой с соавторами впервые было проведено исследование разрушения минералов группы смектитов с помощью силикатных бактерий. Для экспериментов использовали образцы из месторождения глин Аскани: бентонит, аскангель, Н-монтмориллонит, и Са-монтмориллонит. Полученные результаты свидетельствуют о том, что бактерии заметно интенсивнее разрушают минералы, которые содержат максимальную концентрацию тетраэдрического Al, т.е. являются алюмосиликатами. Эти данные полностью согласуются с результатами бактериального выщелачивания других силикатов. *Высокая упорядоченность структуры минерала-силиката и наличие тетраэдрического Al составляют благоприятную основу выщелачивания с участием бактерий.*

Квац. Для экспериментов было подготовлено несколько образцов:

- горный хрусталь;
- дымчатый раухтопаз, который имеет повышенное количество алюминия и компенсирующих атомов калия и натрия (центры O-Al),
- типичный халцедон.
- рентгеноаморфный опал.

Образцы ранжировались по размеру кристаллитов от 5 до 0,1 мкм. Предполагалось, что более мелкозернистый кварц должен выщелачиваться интенсивнее. За основу структурной характеристики кварца был принят индекс кристалличности, оцененный методом ИК-спектроскопии по интенсивности дублета полос поглощения в области $800-780\text{ см}^{-1}$ (Плюснина, 1978). Опыты проводили четыре недели. В абиогенном растворе образцы разлагались очень слабо и однотипно. Наибольшую интенсивность бактериальной деструкции показал кварц с высокой степенью кристалличности (рис. 4.13).

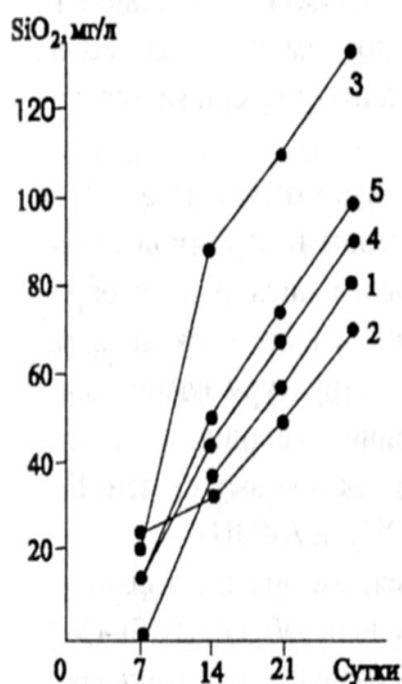


Рис. 4.13.

Графики выщелачивания образцов SiO_2 с различной степенью кристалличности (Яхонтова и др., 1991)

Методом ЭПР-спектроскопии определялось содержание дефектов, связанных с изоморфной примесью Al в тетраэдрической позиции. Полученный ряд увеличения количества дефектов совпал с рядом увеличения степени бактериального выщелачивания проб.

На опале бактерии не развивались — минерал практически не выщелачивается.

Полученные результаты позволили сделать следующие выводы:

1. с помощью бактерий кварц разрушается даже в нейтральном растворе;
2. наиболее интенсивно выщелачивается кварц с примесными дефектами — тетраэдрическим алюминием;
3. для процесса благоприятна низкая степень кристалличности образцов;
4. аморфные разновидности SiO_2 бактерии не разрушали.

Таким образом, силикатные бактерии развиваются лишь на кристаллическом минеральном субстрате и контроль за биовыщелачиванием следует вести, опираясь на данные по концентрации в минерале Al-дефектов.

Опыты показали, что выщелачивание кварца и силикатов с помощью бактерий намного превышает скорость и интенсивность разрушения минералов в абиогенном водном растворе при $\text{pH} = 5-7$. Развитие бактериальных клеток на силикатном субстрате происходит так же успешно, как и на органической основе. Бактерии существуют и размножаются на кристаллических силикатах (кварце, полевых шпатах). В образующейся системе осуществляется процесс разрушения электронной структуры силиката, чему благоприятствуют различные дефекты, в первую очередь заселение кислородных тетраэдров алюминием, приводящее к ослаблению ковалентных связей.

Получены следующие **ряды снижения устойчивости минералов**:

- горный хрусталь (10-9) – халцедон (7-6) – кварц с Al-O-центрами (1);
- альбит упорядоченный (10) – альбит разупорядоченный (8,5) – лабрадор (7) – анортит (1);
- дистен (10) – андалузит (8) – силлиманит (1);
- тальк (10) – монтмориллонит (9) – каолинит (8) – мусковит (8) – глауконит (6) – шамозит (1).

В этих рядах деструкция (разрушение) минералов усиливается с увеличением роли в их кристаллических структурах 4-координационного алюминия.

Каолинит изучали (Яхонтова и др., 1991) при взаимодействии силикатных бактерий *War. mucilagenosus*. Объектами исследования послужили образцы, представленные двумя типами псевдоморфоз каолинита по биотиту, которые перед бактериальной обработкой исследовали дифрактометрическим методом (рис. 4.14).

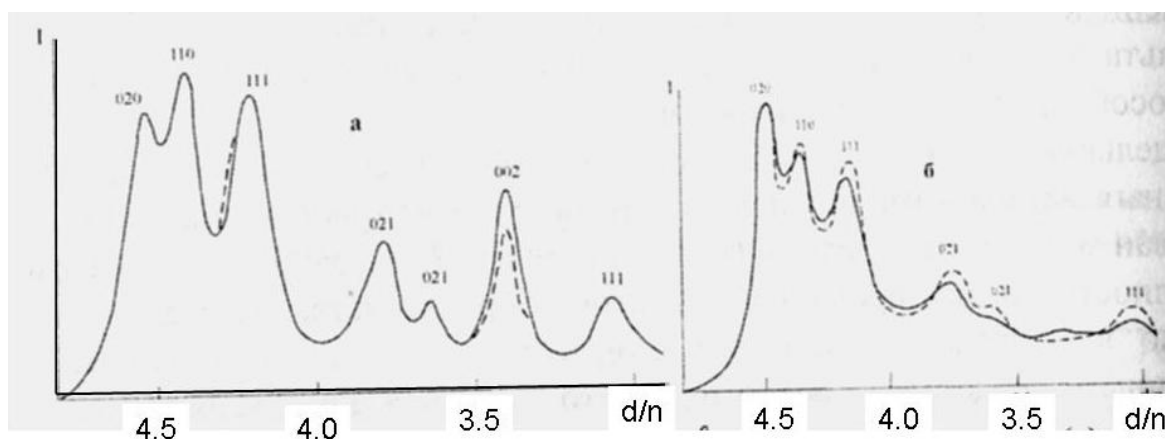


Рис. 4.14. Дифрактограммы каолинита до (сплошная линия) и после (штриховая линия) бактериальной обработки (Яхонтова и др., 1991)

Анализ полученных данных показал, что для наиболее сильно выщелачиваемого каолинита характерен комплекс структурных особенностей:

- 1) совершенство структуры, обладающей геликоидальным межслоевым пространством и высокой концентрацией винтовых дислокаций;
- 2) большая скорость интеркаляции – насыщения проб гидразин-моногидратом;
- 3) относительно невысокая фрактальная размерность, т.е. степень однородности и самоподобия;
- б) довольно крупные средние блоки.

Низкая эффективность выщелачивания связана с несовершенством структуры и с большим временем проникновения метаболитов в мелкие структурные блоки. Важна также роль механизма формирования псевдоморфоз в результате послыйного роста при отсутствии винтовых дислокаций. Наиболее интенсивно разрушающимися оказываются образцы с наибольшей структурной упорядоченностью, с геликоидальным межслоевым пространством и винтовыми ростовыми дислокациями, с повышенными показателями интеркаляции и фрактальной размерностью (Яхонтова и др., 1991). Эти данные подтвердили *определяющую роль структурного упорядочения минералов в процессе бактериального выщелачивания.*

Минералы, структурное состояние которых близко к аморфизированному (янтарь, опал), в биокосном взаимодействии не проявляются как жизнеобеспечивающий субстрат. Микроорганизмы на таких подложках инертны. Высокоупорядоченные структуры минералов в большей степени соответствуют структурной организованности живой клетки.

4.3. Биотехнологии

Применение биотехнологий при разработке месторождений полезных ископаемых весьма перспективно и эффективно. В биотехнологических процессах используются:

- тионаобактерии (окисляющие сульфиды);
- сульфат-редуцирующие бактерии (для осаждения металлов из сточных вод);
- микроорганизмы, которые осаждают золото и другие металлы;
- бактерии, окисляющие и восстанавливающие железо и марганец;
- бактерии, разрушающие силикаты, карбонаты и оксиды.

Это направление начало развиваться в 60-х – 70-х годах XX столетия в США в медно-добывающей промышленности. Сейчас биотехнологии активно используются при добыче меди. Около 30% ее добывается таким способом и себестоимость ее в 5 раз ниже добытой традиционными методами. Традиционные способы добычи тонкодисперсного золота из пирит-арсенопиритовых руд (например, цианирование) могут быть заменены добычей с помощью бактерий. Перспективным представляется применение биотехнологий при добыче

урана, золота, цинка, никеля. *Биотрансформация минералов железа также находит техническое применение*, например, в каолине под действием железоредукторов гематит переводят в магнетит и отделяют с помощью магнитной сепарации, снижая содержание железа в сырье с 0,7 до 0,34%. Бактериальное разрушение смектитов вызывает большой интерес в связи с возможностями бактериального обескремнивания (обогащения) высококремнистых (смектитсодержащих) бокситов.

В биогеотехнологической практике прогнозные оценки по устойчивости минералов могут быть получены путем использования экспериментальных данных измерения электродных потенциалов (ЭП) сульфидов (Яхонтова и др., 1991). Процесс биовыщелачивания находится под контролем донорных свойств минерального субстрата. Прогноз стабильности сульфидов при биокосном взаимодействии может быть получен также по комплексу электрофизических характеристик этих минералов (тип полупроводника, концентрация носителей, их подвижность, величины электрохимических потенциалов).

Опыты показывают, что сульфиды с дырочной проводимостью (р-тип), с более широкой запрещенной зоной в бактериальных средах устойчивее. Их ЭП выше по сравнению с электронными аналогами (п-тип). Например, в сернокислом растворе с $pH=3$ ЭП пирита р- и п- типа различаются существенно (0,6 и 0,45 В). По величинам ЭП сульфиды могут быть размещены в ряды, прогнозирующие их относительную устойчивость. Установлено, что *бактериальное извлечение Ni контролируют закономерно меняющиеся величины ЭП никелевых минералов. При переработке **золотосодержащих арсенопиритовых** руд используются микроорганизмы, переводящие золото в раствор. Исследования бактериального разрушения арсенопирита показали, что эффективность процесса контролирует тип проводимости сульфида – арсенопирит с электронным типом проводимости разрушается интенсивнее. Фактором, благоприятным для процесса, является также низкий ЭП полупроводника п-типа (Яхонтова, Нестерович, 1983).*

Исследования выявили, что *устойчивость минерала-полупроводника в процессе бактериального выщелачивания находится под контролем его полупроводниковых свойств. Для образцов р-типа наименьшая устойчивость сульфидов связана с концентрацией и подвижностью носителей тока (дырок). Существенное значение имеет и степень неоднородности электрических свойств минералов.*

На рис. 4.15 представлены выявленные зависимости выщелачивания Fe из арсенопирита п-типа от его полупроводниковых свойств: концентрации электронов (n) и дырок (p), их подвижности (U), эффективной массы и плотности состояний электронов и дырок (m), химического потенциала, которые рассчитывались на основе величин термо-электродвижущей силы и электропроводности. Результаты исследования проб арсенопирита

n-типа, подвергнутых обработке тионовыми бактериями показали, что *устойчивость сульфоарсенида определяется прямой зависимостью от концентрации электронов (n) и электрохимического потенциала и обратной – от подвижности электронов (U).*

В настоящее время на основе электрохимической модели исследован процесс бактериального окисления многих сульфидных минералов – халькозина, борнита, халькопирита, пирита, арсенопирита, пирротина и пентландита (Яхонтова. Нестерович, 1983). Опыты проводились с использованием бактерий *ferrooxidans* в сернокислом растворе при pH=2,5-3 в условиях термостатирования препаратов при +30°C.

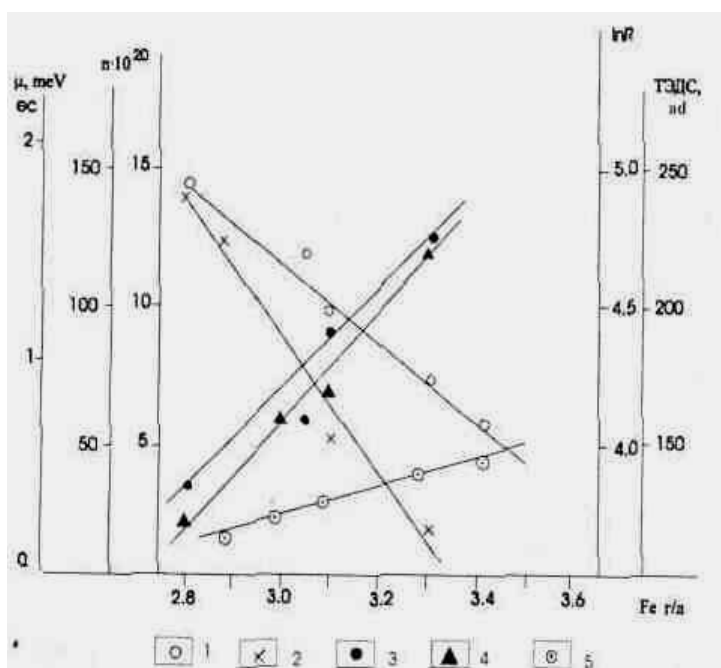


Рис. 4.15.

Зависимость биовыщелачивания арсенопирита n-типа от его электрохимических характеристик (Яхонтова, Нестерович, 1983):

- 1 – электрохимический потенциал,
- 2 – концентрация электронов,
- 3 – электродвижущая сила,
- 4 – электропроводимость,
- 5 – подвижность носителей

Для **халькозина** было установлено интенсивное выщелачивание меди (за 12 суток – 15%), опережающее выход в раствор серы, т.е. в бактериальном процессе *действовал механизм экстракции металла*. Экстрагирование меди происходило в течение первых 6 суток. Торможение и прекращение окисления минерала было связано с интенсивным изменением поверхности частиц. Важно, что *процесс бактериального выщелачивания оказался возможным контролировать измерением окислительного потенциала среды и электродного потенциала сульфида*.

Процесс окисления сульфидов существенно усложняется, когда они образуют полиминеральные ассоциации – руды. **Окисление руд направляется и контролируется особенностями электрохимических реакций, протекающих между контактирующими минералами и участвующими в этом процессе микроорганизмами.** В настоящее время имеются данные по бактериальному окислению простейших рудных ассоциаций – сульфидных пар, в частности тех, которые характерны для колчеданных месторождений. Получены результаты по бактериальному окислению пары **халькозин-**

пирит. Эксперименты показывают, что пирит по отношению к халькозину занимает катодную позицию (ЭП пирита выше ЭП халькозина) и потому *в системе имеется сразу два катода – пирит и микроорганизм Th. ferrooxidans*, оба стимулирующие процесс окисления халькозина. В результате **выход меди в раствор резко увеличивается** (за 8 суток – 50%). Эти эксперименты показывают, что **добавка высокопотенциального («катодного») сульфида способствует интенсификации окисления другого минерала в смеси, находящегося в анодном положении.**

Результаты, полученные на основании имеющихся экспериментов по бактериальному окислению сульфидов, позволяют сделать следующие выводы (Яхонтова и др., 1991):

1. Окисление сульфидных минералов с помощью бактерий происходит по законам электродных (коррозионных) процессов, в которых сульфид-донор занимает по отношению к бактериальным клеткам анодное положение.

1. Бактериальное окисление сульфидов ощутимо интенсифицируется, когда минералы образуют смеси друг с другом. В смесях (полиминеральных рудах) минерал, обладающий более высоким потенциалом, наряду с бактериальными клетками, выполняет роль дополнительного катода, усиливающего процесс окисления минерала с низким ЭП.

3. В практике бактериального выщелачивания сульфидных руд следует учитывать минеральный тип руды, наличие в ее составе высокопотенциальных минералов и характер их сочетаний друг с другом. В случае нехватки в составе руды «катодных» сульфидов (например, пирита) можно рекомендовать их добавку, увеличивающую выход металла в раствор.

4. Одна из важнейших проблем, связанных с бактериальной деструкцией сульфидов, а также с организацией и развитием биотехнологии, заключается в выявлении влияния на этот процесс химико-структурных особенностей минералов.

Контрольные вопросы:

1. Дайте биохимическую и морфологическую характеристику микроорганизмов, участвующих в процессах минералообразования, опишите их метаболизм.

2. Роль микроорганизмов в процессах осадконакопления.

3. Роль микроорганизмов в процессах рудообразования.

4. Роль микроорганизмов в процессах гипергенеза.

5. Какие свойства минералов контролируют участие микроорганизмов при извлечении и концентрировании металлов

ЛЕКЦИЯ 5

ПРОЦЕССЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Термин **гипергенез** ввел в научную литературу А.Е. Ферсман, подразумевая под этим термином все экзогенные процессы, т.е. и *выветривание и осадконакопление*. Более узкое использование этого термина предложила Л.К. Яхонтова, относившая к гипергенным процессам только те, которые происходят на суше, т.е. собственно выветривание, причем механическое выветривание, происходящее без образования новых минеральных фаз и приводящее к формированию россыпей, из рассмотрения исключалось. В результате под термином **гипергенез** предлагалось рассматривать только ***биохимическое выветривание, приводящее к образованию новых минералов.***

Так как биохимическое выветривание происходит по-разному в зависимости от минерального субстрата, то в минералогии гипергенеза принято рассматривать три **главных биокосных системы**, продукты выветривания в которых представлены разным набором минеральных фаз:

1. Зоны окисления рудных месторождений (преобладают процессы преобразования первичных эндогенных сульфидов).
2. Коры выветривания по магматическим и метаморфическим кристаллическим горным породам (преобладают процессы гидролиза алюмосиликатов).
3. Почвы, развивающиеся на различном минеральном субстрате.

5.1. Агенты выветривания и параметры гипергенеза

Поскольку выветривание происходит на поверхности Земли, то ***главными агентами выветривания*** являются:

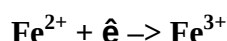
- поверхностные (грунтовые) воды;
- атмосферные газы (O₂, CO₂, N₂);
- органическое вещество (главным образом, бактерии и органические кислоты).

Именно специфический набор агентов выветривания определяет перечень **основных процессов, приводящих к преобразованиям минералов в зоне гипергенеза:**

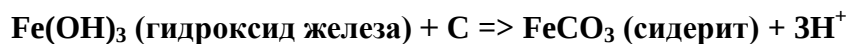
1. ***Гидролиз***, т.е. разложение минералов, в основном, силикатов с участием главных компонентов воды: H⁺ и OH⁻, например:



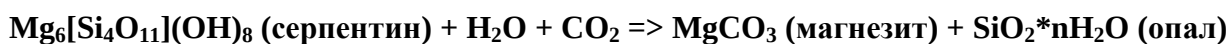
2. **Окисление** с участием свободного кислорода или под действием микроорганизмов с изменением (повышением) валентности металлов, например:



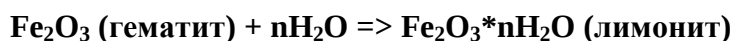
3. **Восстановление**, главным образом, при взаимодействии с $\text{C}_{\text{орг}}$ или посредством бактерий, например:



4. **Карбонатизация** при взаимодействии с углекислотой, растворенной в поверхностных грунтовых водах, например:



5. **Гидратация**, приводящая к переводу оксидов в гидроксиды и кристаллизации многочисленных гидроксосолей, например:



6. **Вынос подвижных компонентов**, образующих легко растворимые соли K, Na, Ca, Mg, Fe^{2+} и **накопление малоподвижных элементов**, образующих плохо растворимые оксиды и гидрооксиды – Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , FeOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH .

Главными параметрами, регулирующими скорость протекания этих процессов будут следующие:

- постоянное атмосферное давление ($P = 1 \text{ атм}$);
- небольшой температурный диапазон (от $- 50^\circ\text{C}$ до $+ 50^\circ\text{C}$), регулируемый **климатом**, т.е. часто важна не сама температура, а ее отклонения. Например, интенсивность и направленность процессов минералообразования будут различны в криогенной и аридной зонах, в зонах с умеренным или влажным тропическим климатом (табл. 5.1);

Классическим примером *влияния климата* на протекание процессов выветривания является *развитие полного профиля коры выветривания в жарких влажных условиях с формированием типичных латеритов, легированных бурых железняков и бокситовых руд или частичного неполного профиля в умеренном климате с образованием залежей каолинита по гранитам* (Глуховецкое, Просьянское месторождения на Украине) и *силикатно-никелевых отложений по ультрабазитам на Урале* (рис. 5.1).

- окислительно-восстановительный потенциал (рис. 5.2), так как руды – это природные гальванические элементы (действие воды, свободного кислорода, бактерий усиливают протекание электрохимических коррозионных процессов);
- кислотность и щелочность среды (рис. 5.2), регулируемые содержанием углекислоты и органических кислот. С изменением pH происходит, например, изменение минеральных *форм арсенатов кальция и меди*.

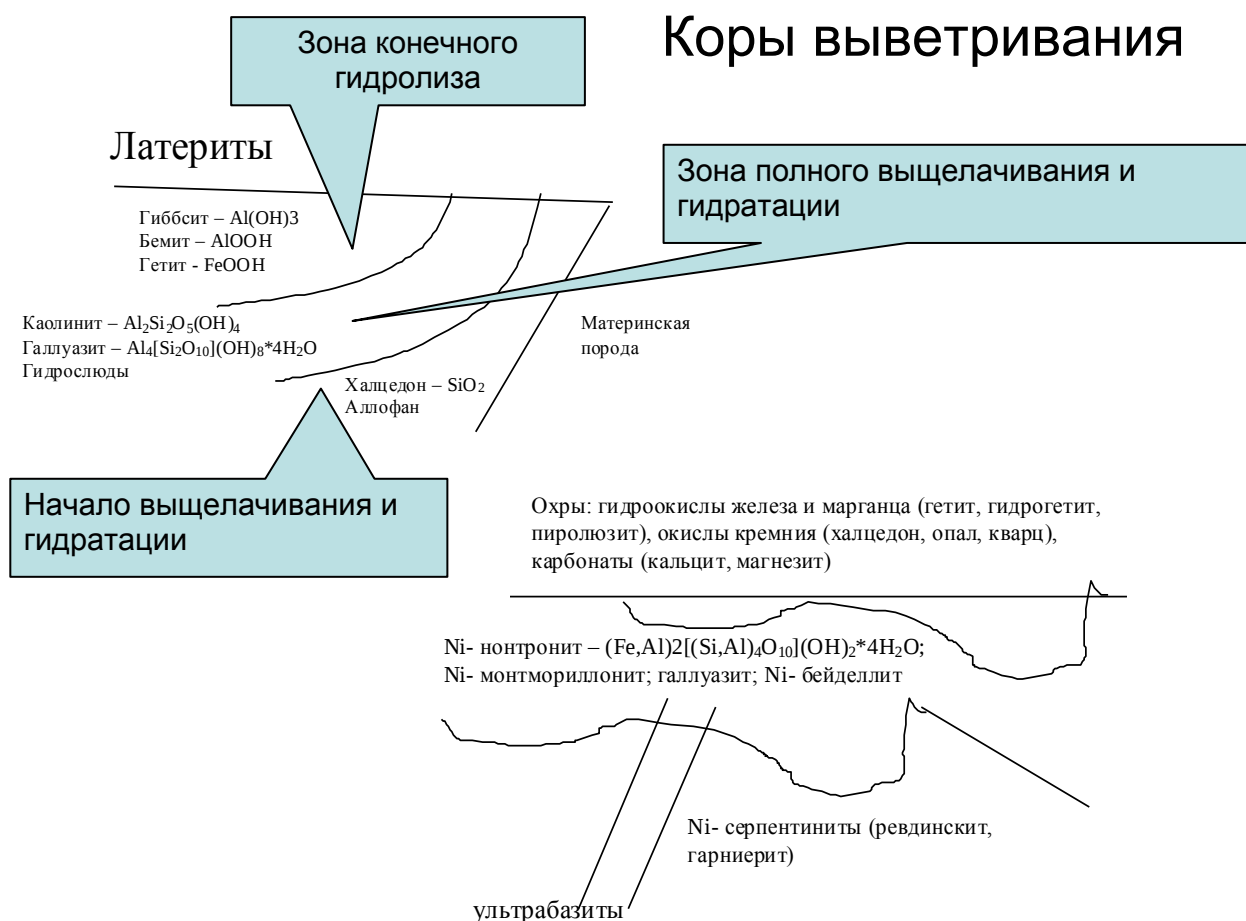


Рис. 5.1. Развитие кор выветривания по магматическим породам кислого, щелочного и основного состава

Таблица 5.1

Влияние климата на трансформацию и синтез в корях выветривания (Таргулян, 1971)

Таблица 10

Трансформации и синтез в корях выветривания

Ландшафт	Продукты трансформации	Продукты синтеза	Унаследованные компоненты
Пустыни, полупустыни	практически отсутствуют	отсутствуют или легкорастворимые соли,	абсолютно преобладают
Леса умеренного пояса	относительно мало; слюда-сметиты, хлорит-сметиты	карбонаты, аморфные соединения Fe, Mn, сметиты, метагаллуазит	преобладают
Леса субтропического и экваториального пояса	много; сметиты:	каолинит-сметит, гетит, гиббсит, метагаллуазит, аморфные соединения Fe, Al, Si, Mn	отсутствуют • или частично сохраняются в нижних горизонтах

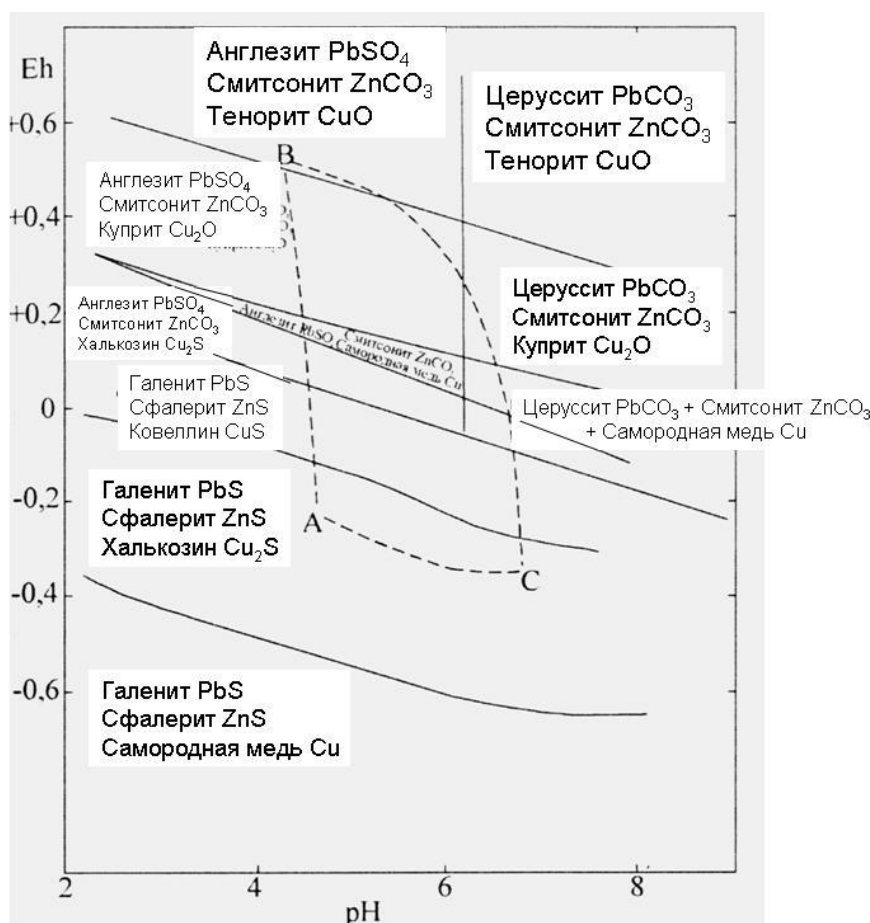


Рис. 5.2.
Диаграмма устойчивости
сульфидов и продуктов их
окисления
(Гаррелс, Крайст, 1978)

при pH = 6 устойчивы
фармаколит –
 $\text{Ca}[\text{HAsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и тиролит
 $\text{Cu}_9\text{Ca}_2[\text{AsO}_4]_4(\text{OH})_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
при pH = 8 они
замещаются гёренитом –
 $\text{Ca}_5[\text{HAsO}_4]_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и
конихальцитом –
 $\text{CuCa}[\text{AsO}_4]\text{OH}$
при pH < 5 идет
замещение вейлитом –
 $\text{Ca}[\text{HAsO}_4]$ и оливинитом –
 $\text{Cu}_2[\text{AsO}_4]\text{OH}$

- геологическое строение территории, которое определяет развитие преимущественно площадных кор выветривания на платформах и преимущественно линейных кор выветривания в орогенных областях.

Минералогия зоны гипергенеза весьма разнообразна. Всего известно более 5000 минеральных видов и из них около 1500 – гипергенные минералы, в числе которых около 1000 – это минералы зоны окисления рудных месторождений. Современные методы исследования расширили возможности диагностики, таких тонкокристаллических фаз и теперь в год регистрируется порядка 15-20 новых минералов.

Причин такого минерального разнообразия несколько:

1. В зоне гипергенеза происходит **разделение химических элементов**, их выделение из изоморфных смесей, например:



2. Широкое **развитие полиморфизма и политипии**, так как отсутствие высокого давления расширяет возможности занятия атомами различных

координационных полиэдров, не всегда отвечающих плотнейшей упаковке.

Например, для водного фосфата меди $\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})$ известно 4 типа структуры.

3. Возможности *широких вариаций состава* минералов, связанные с изменением соотношения $\text{Me} + \text{H}_2\text{O} + \text{примеси}$, как, например, в малахите и азурите.
4. Главная причина разнообразия минеральных видов в гипергенезе – это *возможность вхождения в состав минерала разновалентных ионов*, занимающих разные структурные позиции (табл. 5.2):

Таблица 5.2

Различные степени валентности главных катионов и серы

0	+1	+2	+3	+4	+5	+6
		Fe	Fe			
		Mn	Mn	Mn		
			V		VO_4	
		Pb	Pb	Pb		
			As		AsO_4	
			Sb		Sb	
Cu	Cu	Cu				
S, C		S, Se, Te		CO_3		SO_4
		Ni, Co				
		Cr				CrO_4
		Mo				MoO_4
Hg		Hg				
				U		$(\text{UO}_2)^{2+}$

5.2. Стадии гипергенеза

Наиболее отчетливо основные стадии процесса можно проследить, рассматривая конкретные примеры формирования зоны гипергенеза на конкретных геологических объектах. Рассмотрим в качестве примера знаменитое *Березовское месторождение золота* на Среднем Урале, найденное Ерофеем Марковым в 1745г. Это была первая находка рудного золота в России и первый золотой рудник (Шарташский) был заложен на этом месторождении в 1748 г. Месторождение отрабатывается до сих пор.

Главным спутником самородного золота на месторождении является кварц (SiO_2) и сернистые соединения тяжелых металлов (сульфиды железа, свинца, цинка и меди). Кварцевые жилы (рис. 5.3), содержащие самородное золото и сопровождающие его сульфиды, образуют серии сближенных параллельных или кулисообразных жил и

прожилков небольшой мощности (10-20 см), но значительные по протяженности (до 2 км) и глубине (до 1,5 км). Обычно золотосодержащие кварцевые жилы сопровождаются мощными зонами измененных вмещающих пород (метасоматитами) с прожилково-вкрапленной минерализацией.

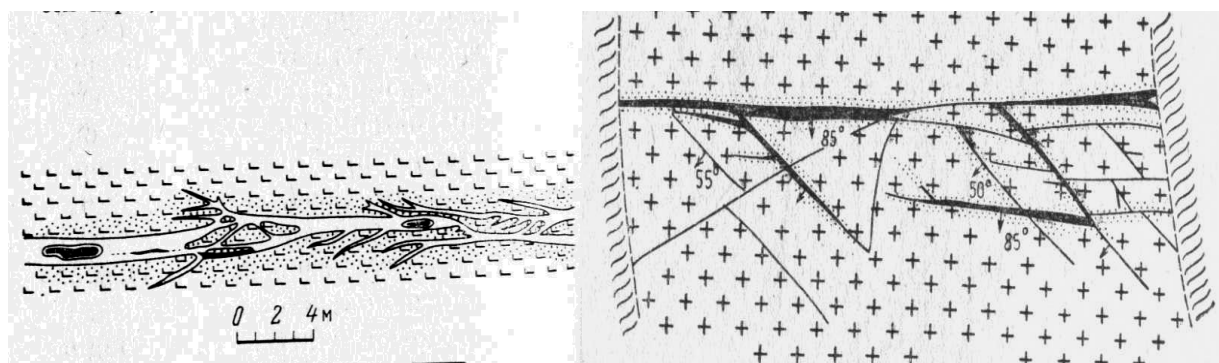


Рис. 5.3. Золотоносные жилы Березовского месторождения (по Кутюхину, 1978): а – красичные жилы в тальк-карбонатных породах, б – дайка гранит-порфиров с лестничными жилами

По минеральному составу руды разделяют на золото-кварцевые (рудных минералов меньше 1,5%) и золото-сульфидно-кварцевые (рудных минералов 1,5-20%). Березовское месторождение относится к среднеглубинным и имеет тесную пространственную связь с магматическими комплексами кислого и среднего состава (гранитоидами и диоритами). Месторождения этого типа широко распространены на территории России. Сульфидные минералы распределены в жилах неравномерно. В результате кристаллизации на стенках трещин кварца и сульфидов с самородным золотом образуются полосчатые, гнездовые и друзовые текстуры руд, а при обрастании обломков вмещающих пород – крустификационные. Поздние ассоциации цементируют брекчии ранее образованных руд, образуют секущие их прожилки. Размах оруденения составляет 1,5-2 км.

Заложенные во вмещающих породах шахты пересекают золотоносные жилы, которые располагаются параллельно друг другу (рис. 5.3) или в дайках гранодиоритов (лестничные жилы) или в верхних зонах вмещающих пород (красичные жилы). Последние получили свое название из-за того, что вмещающие породы, сильно измененные и превращенные в метасоматиты, при выветривании разлагаются с образованием каолининовых глин («беяки») и гидроокислов железа («красики»). Минеральную славу месторождения составляют находки прекрасных по форме крупных кристаллов сульфидов (табл. 5.2), сопровождающих самородное золото в рудах: зеркально гладкие и штрихованные кубы пирита, кубы и кубооктаэдры галенита и блеклых руд. Золотоносные сульфиды отличаются специфическим химическим составом. Они не стехиометричны и, например, в арсенопирите отношение $Fe/S+As \geq 0,5$ и $As/S \leq 1$.

Таблица 5.2

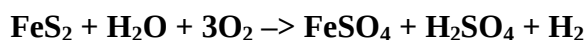
Состав первичных руд Березовского месторождения

Пирит	FeS ₂
Галенит	PbS
Блеклые руды	Cu ₁₀ (Zn,Fe) ₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃
Айкинит	PbCuBiS ₃
Самородное золото	Au
Халькопирит	CuFeS ₂
Арсенопирит	FeAsS
Доломит	CaMg(CO) ₂

На месторождении известно около 100 гипергенных минералов. Главным двигателем процесса является пирит, в котором соотношение Me/S = 1:2, что и определяет появление свободной серной кислоты при его разложении. Основным стабилизатором процесса является доломит и, благодаря его присутствию, металлы, высвобождающиеся из сульфидов под действием серной кислоты, связываются в карбонаты.

Формирования зоны гипергенеза – процесс стадийный.

1 стадия – сульфатная – это стадия растворения (выщелачивания). Окисление серы и перевод сульфидов в сульфаты происходит в аэробной богатой кислородом среде с участием бактерий из класса «oxidans».



Так как большинство сульфатов тяжелых металлов (за исключением сульфата свинца – англезита) – это хорошо растворимые соли, то на первом этапе формируются только сезонные минералы – простые (SO₄²⁻) и кислые (HSO₄⁻), водные (*nH₂O) сульфаты цинка, железа и меди (*купоросы*) – табл. 5.3.

Таблица 5.3

Минералы – водные сульфаты меди (Яхонтова, Зверева, 2007; <http://www.mindat.org>, В.Н. Смольянинова, Новые минералы – LXIV, LXVII, LXVIII)

Пуатвенит Халькантит Бутит	Cu[SO ₄]*H ₂ O Cu[SO ₄]*5H ₂ O Cu[SO ₄]*7H ₂ O	Купоросы: pH<3; Eh<0,2В Смольнокит Роценит
Антлерит Брошантит Познякит (мон.) Лангит (ромб.) <u>Роуволфит</u>	Cu ₃ [SO ₄](OH) ₄ Cu ₄ [SO ₄](OH) ₆ Cu ₄ [SO ₄](OH) ₆ *H ₂ O Cu ₄ [SO ₄](OH)*H ₂ O Cu ₄ [SO ₄](OH) ₆ *2H ₂ O	Основные соли: Сидеротил Мелантерит Fe ²⁺ [SO ₄]*7H ₂ O
<u>Ктенасит</u> Удоканит <u>Серпиерит</u> Шуленбергит	(Cu, Zn) ₅ [SO ₄] ₂ (OH) ₆ *6H ₂ O Cu ₈ [SO ₄] ₃ (OH) ₁₀ *H ₂ O Ca(Cu,Zn) ₄ [SO ₄] ₂ (OH) ₆ *3H ₂ O (Cu,Zn) ₇ [SO ₄] ₂ (OH) ₁₀ *3H ₂ O	Рудные отвалы: Пизанит (Cu,Fe)[SO ₄]*7H ₂ O

Рамсбекит	$\text{Cu}_{15}[\text{SO}_4]_4(\text{OH})_{22} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Цианотрихит Вудвардит Халькоалюмит Накауриит	$\text{Cu}_4\text{Al}_2[\text{SO}_4](\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Cu}, \text{Al})_9[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuAl}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_8[\text{SO}_4]_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$	Кировит $(\text{Fe}, \text{Mg})[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Спанголит Обертит	$\text{Cu}_6\text{Al}[\text{SO}_4](\text{OH})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{CuAl}[\text{SO}_4]_2\text{Cl} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	
Редгиллит Алперсит Кобяшевит Миолиит Бейрдит Эдвардсит Танданьит Монтетризант	$\text{Cu}_6(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ $(\text{Mg}, \text{Cu})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Cu}, \text{Zn})_7(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb}_2\text{Cu}_4\text{Te}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ $\text{Cu}_3\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_2\text{Cu}_9(\text{AsO}_4)_4(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{OH})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_6(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	В штеках
Кренкит Натрохальцит Девиллин Кампильяит Камеролаит	$\text{Na}_2\text{Cu}[\text{SO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NaCu}_2[\text{SO}_4]_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCu}_4[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnCu}_4[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_4\text{Al}_2[\text{SO}_4, \text{HSbO}_4]\text{CO}_3(\text{OH})_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Заброшенные выработки, крепи

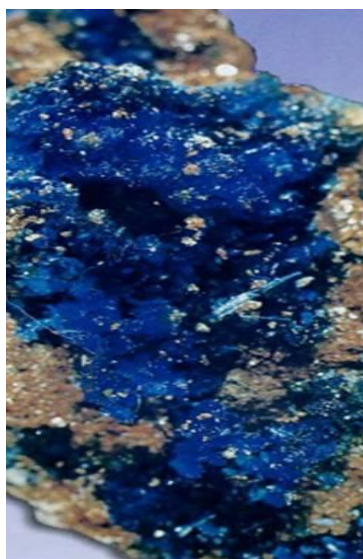
Рис. 5.4.

Водные сульфаты меди и железа и их ИК-спектры:
(Яхонтова, Зверева, 2007)

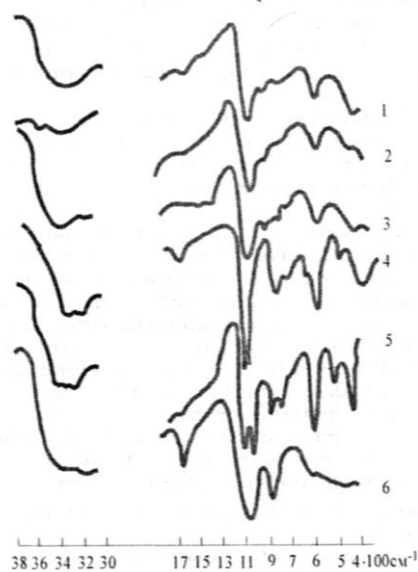
1 – ктенасит, 2 –
роуволфит, 3 – вудвардит,
4 – серпиерит, 5 –
познякит, 6 – питтицит



Брошантит

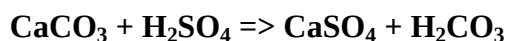


Халькантит



На втором этапе эти легкорастворимые фазы, такие как халькантит – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, переходят в труднорастворимые основные соли с образованием таких минералов, и брошантит – $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (рис. 5.4). Железо в этих минералах только двухвалентное!

2 стадия – карбонатная – с участием атмосферного CO_2 и углекислоты, появляющейся при разложении жильных карбонатов.



Формируются такие минералы как **карбонаты меди** – азурит, малахит (рис. 5.5) и **карбонаты свинца** – церуссит.



Именно поэтому, церуссит встречается в рудах чаще, чем англезит, хотя произведение растворимости англезита выше. Здесь же образуются **карбонаты двухвалентного железа** – **сидерит** и **коппианит**.

Трехвалентное железо нерастворимых минеральных фаз не образует и связывается в инертные оксиды и гидроокисы, образующие лимонит (гематит + гетит + гидрогетит).

Именно на этой стадии происходит расхождение таких геохимически близких металлов, как сурьма, мышьяк и висмут, изоморфно замещающих друг друга в составе блеклых руд и сульфосолей.



а **б** **в**
Рис. 5.5. Карбонаты меди: азурит (а) и малахит (б) и арсенат свинца – миметезит (в)
(yandex.ru/images)

As → V- валентный, образует арсенаты свинца и цинка (табл. 5.4; рис. 5.5).

Таблица 5.4.

Арсенаты Zn и Pb (Яхонтова, Зверева; 2007; <http://www.mindat.org>, В.Н. Смольянинова, Новые минералы – LXII, LXIII, LXIV, LXV, LXVI, LXVII, LXVIII, LXIX)

Странскиит Чурсинит Шультенит Оданиелит	$Zn_2Cu[AsO_4]_2$ $Hg_3[AsO_4]$ $Pb[HAsO_4]$ $H_2NaZn_3[AsO_4]_3$	Месторождение Цумеб, Намибия
Цумкорит Вариканит Хельмутвинклерит Тометзекит Охуэлаит Кеттигит Метакеттигит	$PbZn_2[AsO_4]_2 \cdot 2H_2O$ $Zn_3[AsO_4]_2 \cdot 2H_2O$ $PbZn_2[AsO_4]_2 \cdot 2H_2O$ $Pb(Cu,Zn)_2[AsO_4]_2 \cdot 2H_2O$ $ZnFe_2^{3+}[AsO_4]_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_3[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$ $(Zn,Fe)_3[AsO_4]_2 \cdot 8(H_2O,OH)$	$Zn \leftrightarrow Cu$
Адамин (ромб.) Арсендеклуазит Дюфтит Аустинит	$Zn_2[AsO_4]OH$ $ZnPb[AsO_4]OH$ $PbCu[AsO_4]OH$ $CaZn[AsO_4]OH$	

Просперит Арсенбракебушит Карминит Гердтреммелит Филипсборнит Сегнитит Леграндит Лотармейерит Феррилотармейерит Малимит	$\text{Ca}_2\text{Zn}_4[\text{AsO}_4]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Zn})[\text{AsO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{PbFe}_2^{3+}[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_2$ $(\text{Zn}, \text{Fe})(\text{Al}, \text{Fe})_2[\text{AsO}_4](\text{OH})_5$ $\text{PbAl}_3[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{PbFe}_3[\text{AsO}_4]_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$ $\text{Zn}_2[\text{AsO}_4](\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{ZnMn}^{3+})_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ $\text{CaZnFe}^{3+}[\text{AsO}_4]_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_2\text{Fe}_3^{3+}[\text{AsO}_4](\text{OH})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Арсениты: Рейнерит Лейтит Коритнигит Нилит Джорджиадезит Арсенцумебит
Джемесит Дагганит Прайзингерит Ателестит Миметит	$\text{Pb}_2\text{Zn}(\text{Fe}^{2+}, \text{Zn})_2\text{Fe}^{3+}_4(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{10}$ $\text{Pb}_3\text{Zn}_3[\text{AsO}_4]_2(\text{TeO}_6)$ $\text{Bi}_3[\text{AsO}_4]_2\text{O}(\text{OH})$ $\text{Bi}_2[\text{AsO}_4]\text{O}(\text{OH})$ $\text{Pb}_5[\text{AsO}_4]_3\text{Cl}$	
Эрикаполит Дэвидллойдит Арсенгопеит Янбрюсит Ауриакусит Веселовскит Нихолмит Джоэльбрюггерит Цинколивинит Барахонаит – (Al) Барахонаит – (Fe) Плюмбоагардит	$\text{Cu}_3(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mg})_4\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{AsO}_4)](\text{H}_2\text{O})_2$ $\text{Fe}^{3+}\text{Cu}^{2+}\text{AsO}_4\text{O}$ $(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co})\text{Cu}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cd}_3\text{Zn}_2(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb}_3\text{Zn}_3(\text{Sb}, \text{Te})\text{As}_2\text{O}_{13}(\text{OH}, \text{O})$ $\text{CuZn}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ $(\text{Ca}, \text{Cu}, \text{Na}, \text{Al})_{12}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_8(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Ca}, \text{Cu}, \text{Na}, \text{Al})_{12}\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)_8(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Pb}, \text{TR}, \text{Ca})\text{Cu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	

Sb → **III и V- валентная**, она образует **оксиды и гидроксиды Sb** (Яхонтова, Зверева; 2007; <http://www.mindat.org>, В.Н. Смольянинова, Новые минералы – LXII).

Сенармонтит (куб.)	Sb_2O_3
Валентинит (ромб.)	Sb_2O_3
Кокандит	$\text{Sb}_{6+x}\text{O}_{8+x}(\text{SO}_4)(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x} \quad (x = 0.3)$
Сервантит	$\text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$
Стибиконит	$\text{Sb}^{3+}\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_6(\text{OH})$
Ромеит	$(\text{Ca}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Na})_2(\text{Sb}^{5+}, \text{Ti}^{4+})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$
Шафарцикит	$\text{Fe}^{2+}\text{Sb}_2^{3+}\text{O}_4$
Партцит	$\text{Cu}_2\text{Sb}_2(\text{O}, \text{OH})_7$
Трипугиит (Скуокриkit)	$\text{Fe}^{3+}\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_4$
Мопунгит	$\text{NaSb}^{5+}(\text{OH})_6$
Биндгеймит	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_7$
Гидроромеит	$\text{Ca}_{2-x}\text{Sb}_2^{5+}(\text{O}, \text{OH})_{6-7} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Кермезит	$\text{Sb}_2\text{O} \cdot \text{S}_2$
Биндгеймит	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$
Цинкалстибит	$\text{Zn}_2\text{AlSb}(\text{OH})_{12}$

Bi → **III- валентный**, он образует карбонаты:

Бисмутит	$\text{Bi}[\text{CO}_3](\text{OH})$
----------	-------------------------------------

3 стадия – стадия разложения силикатов из вмещающих пород, включая метасоматиты, например, слюд (типа серицита) – $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$. Это стадия зрелой зоны окисления, когда образуются разнообразные водные алюмосиликаты.

В процессе разложения, из силикатов высвобождаются изоморфные примеси, т.е. элементы с очень низкими содержаниями в первичных эндогенных рудах, такие как хром (1-2%) и ванадий (0,001%). Образуются *хроматы* (Cr^{5+}) и *ванадаты* (V^{4+} , V^{5+}), в том числе железа и меди:

В лиственитах Урала – **крокоит** – CaCr_2O_4

В сланцах Марокко – **ванадинит** – $\text{Pb}_5[\text{VO}_4]_3\text{Cl}$

Благодаря присутствию акцессорного апатита в гранитах, появляются разнообразные фосфаты (рис. 5.6), в том числе:

Пироморфит
Псевдомалахит
Бирюза
Цинклипскомбит
Плимерит
Скорионит
Феррибушмакит

$\text{Pb}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$
 $\text{Cu}_5[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 $\text{ZnFe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$
 $\text{ZnFe}^{3+}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$
 $\text{Ca}_3\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Pb}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)\text{OH}$



Рис. 5.6. Оранжевый крокоит и голубая бирюза (yandex.ru/images)

4 стадия – стадия разрушения, когда формируется «железная шляпа», состоящая только из оксидов и гидрооксидов:

Оксиды и гидроксиды Si, Fe, Mn (Яхонтова, Зверева, 2007; <http://www.mindat.org>)

Si

Кварц	SiO_2
Халцедон	SiO_2
Опал	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Fe

Магнетит	Fe_3O_4
Гематит (триг.)	Fe_2O_3
Маггемит (куб.)	Fe_2O_3
Гидрогематит	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ферригидрит	$\text{HFe}_4\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}^{3+}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$
Берналит	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Гётит	$\alpha\text{-FeOOH}$
Акаганеит	$\beta\text{-FeOOH}$
Лепидокрокит	$\gamma\text{-FeOOH}$
Ферроксигит	$\delta\text{-FeOOH}$
Гидролепидокрокит	$\gamma\text{-FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Гидрогётит	$\alpha\text{-FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Швертманнит	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}[\text{SO}_4]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Сребродольскит	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
Гримальдит	$\text{CrO}(\text{OH})$
Mn	
<u>Пиролюзит (тетр.)</u>	MnO_2
Рамселлит (ромб.)	MnO_2
Нсутит	$(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})(\text{O}, \text{OH})_2$
Ахтенскит (гекс.)	Mn^{4+}O_2
<u>Вернадит</u>	$(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Na})(\text{O}, \text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Гроутит (ромб.)	$\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})$
<u>Манганит (мон.)</u>	$\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})$
Криптомелан	$\text{K}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$
Коронадит	$\text{Pb}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$
Литиофорит	$(\text{Al}, \text{Li})\text{Mn}^{4+}\text{O}_2(\text{OH})_2$
Янгунит	$(\text{Fe}, \text{Mn}^{2+})\text{Mn}_5^{4+}\text{O}_8(\text{OH})_6$
<u>Тодорокит</u>	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_{1-x}(\text{Mn}, \text{Mg})_6\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<u>Псиломелан</u>	минеральная смесь переменного состава $m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Рансьеит	$(\text{Ca}, \text{Mn}^{2+})\text{Mn}_4^{4+}\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Вудрафит	$(\text{Zn}, \text{Mn}^{2+})_2\text{Mn}_5^{4+}\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
<u>Бернессит</u>	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.5}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
Халькофанит	$\text{ZnMn}_3^{4+}\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Цезаролит	$\text{PbMn}_3^{4+}\text{O}_6(\text{OH})_2$
Цзяншуйит	$\text{MgMn}_3^{4+}\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<u>Асболан</u>	$(\text{Ni}, \text{Co})_{2-x}\text{Mn}^{4+}(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

5.3. Главные минералы гипергенеза и их роль в миграции опасных химических элементов

Естественно, что в месторождениях с другим исходным минеральным составом руд будут образовываться свои особые гипергенные продукты.

На месторождениях кобальта и никеля, например, таких как Бу-Аззер в Марокко или Хову-Аксы в Туве, главными рудными минералами являются арсениды и сульфидарсениды:

Никелин – NiAs ;

Герсдорфит – NiAsS ;

Кобальтин – CoAsS ;

Скуттерудит – $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3$;

Раммельсбергит - $(\text{Ni}, \text{Co})\text{As}_3$;

Арсенопирит - FeAsS

Здесь будут формироваться специфические зоны окисления, содержащие как нерастворимые продукты выветривания, *соли мышьяковой кислоты*, в которых мышьяк имеет валентность 5 (рис. 5.7):

аннабергит - $(\text{Ni}, \text{Co})_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

эритрин - $(\text{Co}, \text{Ni})_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

скородит - $\text{Fe}[\text{AsO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

минералы группы розелита –

$\text{CoCa}_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

фармакосидериты –

$\text{Fe}_2^{3+}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Ca}[\text{AsO}_4]_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

и соли мышьяковистых кислот, в которых мышьяк трехвалентный.



Рис. 5.7. Красные кобальтовые цветы – минерал эритрин

(yandex.ru/images)

Наибольшую опасность представляют при этом промежуточные продукты окисления, например, оксид трехвалентного мышьяка – **арсенолит – As_2O_3** . Это соединение, называемое белым мышьяком, растворимо в воде и может вызывать заражение грунтовых вод, почв и окружающей среды, являясь причиной заболевания растений, животных и человека. Вместе с ним образуются и другие оксиды и гидрооксиды трехвалентного мышьяка, имеющие сложный состав: карибибит, шнейдерхенит, лудлокит, лазаренкоит – $\text{CaFe}^{3+}\text{As}^{3+}\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

В отличие от мышьяка, сурьма *нерастворимых солей сурьмяных кислот не образует и присутствует в зоне окисления только в форме оксидов*, в которых тоже имеет различную валентность (+3 и +5). Процессы окисления антимонита идут по следующей схеме (Яхонтова и др., 1974): $\text{Sb}_2\text{S}_3 \Rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3$ (валентинит – ромб, сенармонтит – куб) $\Rightarrow \text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$ (сервантит) $\Rightarrow \text{Sb}^{3+}\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_6(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (стибиконит).

При добавлении катионов из боковых пород появляются гидрооксиды более сложного состава, в том числе с Ca, Ag, Cu, Fe. Например, такие как гидроромейит – $\text{Ca}_{22}\text{Sb}_2^{5+}(\text{O}, \text{OH})_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или минералы группы арсениосидерита, около 10 видов которых описано в месторождениях Италии.

Описанные процессы можно наблюдать и при формировании зоны окисления **на месторождениях 5-элементной формации**, таких как месторождение Яхимов в Рудных горах. В этих рудах присутствуют минералы свинца, кобальта, сурьмы, серебра и урана. Для

серебра главными формами являются самородное серебро, сульфид серебра – акантит – Ag_2S , очень редко – аргентоярозит, а также галогениды: хлораргерит – AgCl , бромаргерит – AgBr , иодаргерит – AgI . Минералы эти очень ковкие. Первые два соединения образуют изоморфные смеси, а последнее – нет. В месторождениях Австралии эти гипергенные минералы серебра образуют огромные по запасам залежи – десятки тонн руды. Предполагают, что их образование происходило под действием погребенных рассолов.

Особые минеральные ассоциации образуются **на месторождениях урана**. Такая минерализация характерна, например, для месторождения Шинкалукве в Катанге (Заир), для месторождения Стрельцовского в России и месторождения Яхимов в Моравии. Первичным минералом здесь является уранинит – UO_2 .

Первая стадия – это окисление урана до шестивалентного состояния. При этом первичным продуктом разложения является **настуран или урановая чернь** – аморфная смесь $(\text{UO}_2)_x(\text{UO}_3)_y$, из которой образуются сложные смеси гидроксидов шестивалентного урана: $\text{U}^{6+}\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{A}^{2+}\text{U}_2^{6+}\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где А – это свинец, барий, кальций.

Вторая стадия – образование **минералов уранил-иона**. Это более 20 минеральных видов из группы **урановых слюдок**:

- фосфаты (отенит, торбернит),
- арсенаты (цейнерит – $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$),
- ванадаты (тюямунит, карнотит),
- сульфаты (уранопилит, меджидит – $\text{Cu}(\text{UO}_2)[\text{SO}_4] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)
- карбонаты (фоглит) с общей формулой:

$\text{A}_m(\text{UO}_2)_x(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где А = Mg, Ca, Ni, Zn.

Установлены селенаты, такие как керстенит, мандариноит. Молибдатов нет. Есть сложные урансодержащие оксиды молибдена – $\text{MoU}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

5.4. Роль тионовых и сульфатредуцирующих бактерий в процессах гипергенеза

Бактериальный фактор преобразования минералов представляется крайне важным, поскольку скорость процесса при участии бактерий возрастает на пять порядков по сравнению с абиогенным (чисто химическим). Микроорганизмы, особенно бактерии, широко распространены в зоне **окисления рудных месторождений** (рис. 5.8) и принимают активное участие в образовании этих зон.

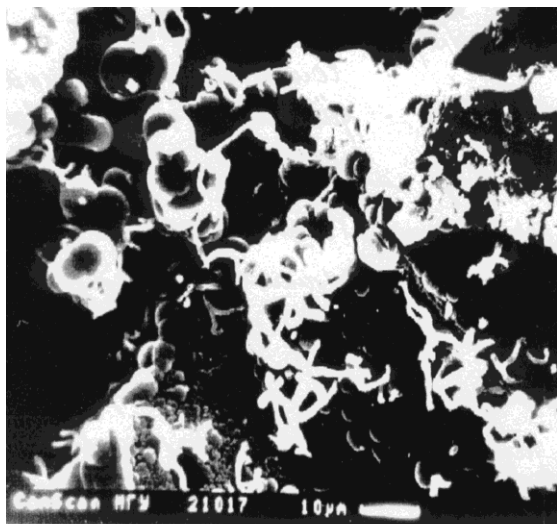


Рис. 5.8. Бактерии и микроорганизмы в сфалеритовой руде (Яхонова, Нестерович, 1983)

Установлено, что тионовые бактерии принимают активное участие в окислении сульфидных руд. В 1950-1960-е годы была доказана их способность стимулировать **окисление закисного железа** в кислом растворе ($\text{pH} < 3$). Для пирита этот процесс описывался следующими реакциями (Яхонова, Нестерович, 1983):

$\text{FeS}_2 + 3,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ – химическим путем,

$2\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ - бактериальным путем,

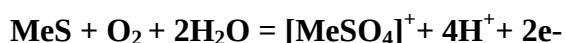
$\text{FeS}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3\text{FeS} + 2\text{S}$ - химическим путем,

$\text{S} + 1,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ - с помощью бактерий.

В конце 1950-х годов было показано прямое воздействие *ferrooxidans* на ковеллин и халькозин (Bryner, Anderson, 1957; **Razzell**, Trussell, 1963), а затем на пирит, халькопирит и борнит (Гайдаржиев, Грудев, 1972). Прямой контакт тионовых бактерий с сульфидами подтвердился электронно-микроскопическими исследованиями (Berry, Murr, 1976; Пивоварова, 1977), которые показали избирательную адсорбцию бактериальных клеток на сульфидной поверхности.

В настоящее время *появляется все больше доказательств электрохимической модели бактериального окисления сульфидов в условиях прямого контакта микроорганизма с минералом*. Клетка, благодаря своим окислительным ферментам и катализаторам, стимулирует окислительный процесс на минерале, в результате чего получает необходимую для своего существования и развития энергию.

Как правило, один грамм руды содержит $10^4 - 10^9$ бактерий. Широко распространены в сульфидных рудах – тионобактерии. Бактериальная активность лимитируется практически только температурными условиями. Оптимальная температура для функционирования большинства тионовых бактерий $20-30^\circ\text{C}$. Это автотрофы, они живут в аэробных условиях и предпочитают кислые обстановки. Только некоторые могут жить в нейтральных или щелочных условиях. **Основная функция тионобактерии - разрушение и окисление первичных минералов (сульфидов и их аналогов) с образованием сульфатов**. Один из примеров реакции, в которой принимает участие тионобактерия (Яхонтова и др., 1986):



Тионовые бактерии, распространенные на рудных месторождениях, принимают участие в окислении соединений с восстановленной формой серы — сульфидов, арсенидов, серы самородной, а также тиосульфатных и сульфитных образований в растворе.

Универсальным микроорганизмом, окисляющим сульфиды, является бактерия *Thiobacillus ferrooxidans*, которая использует в качестве энергетического субстрата практически все сульфидные минералы, восстановленные соединения серы (S^0 , SO_3^{2-} и др.) и другие закисные элементы в растворе, в частности железо. Этот микроорганизм был открыт более 50 лет назад в кислой шахтной воде. Было доказано, что окисление сульфата закиси железа, содержащегося в воде, происходит с помощью *Thiobacillus ferrooxidans*.

Сульфатредуцирующие бактерии, известные на рудных месторождениях, объединяются в два главных рода – *Desulfotomaculium* и *Desulfovibrio*. Они развиваются в условиях низкого окислительного потенциала среды (0,1-0,2 В) в нейтрально-щелочных растворах при наличии органического вещества. С их помощью происходит **восстановление серы из сульфатов** до S^{2-} , H_2S , S^0 . Это анаэробы, использующие углекислый газ и водород. Известны на больших глубинах (до 3-4 км). Среди них есть типичные термофилы, выдерживающие температуру до 90°C. Большинство этих бактерий устойчиво к высокой концентрации солей (до 300 г/л). Главной жизнеобеспечивающей функцией служит стимулирование реакций восстановления сульфатной серы до сероводородной. В результате создаются условия для образования биогенных сульфидов (пирит, марказит и др.).

Тиобактерии играют важную роль в вовлечении селена и теллура в гипергенную миграцию в виде комплексных соединений, таких как $(Se,Te)O_3(OH)_4$. Такие микроэлементы как Ge, In, Cd, Ga, Re, Au также извлекаются из сульфидных руд при разрушении их тиобактериями. Бактерии участвуют в процессах выветривания всех пород и руд.

Биогенное разрушение антимонита *Stibiobacter senarmonitii* происходит в два этапа:

1. сначала антимонит Sb_2S_3 превращается в сенармонтит Sb_2O_3
2. затем сенармонтит переходит в стибиконит.

Хорошо изучена роль микроорганизмов в превращениях свинцовых минералов в зоне гипергенеза (рис. 5.10).

Преобразование галенита и других сернистых соединений свинца в зоне гипергенеза начинается с окисления в водно-воздушных условиях и завершается образованием сульфата свинца — англезита. Для галенита возможны три реакции окисления с образованием соответственно ионов Pb^{+2} , $[PbHSO_4]^+$ и $Pb_4(OH)_4^{4+}$. Способность окислять галенит была установлена для *Thiobacillus ferrooxidans* Х. Л. Эрлихом в 1962 г. В опытах pH растворов снижался до 3,5 и образовался осадок сульфата свинца — англезита. Англезит формировался в виде прозрачных кристаллов размером 0,007—0,05 мм.

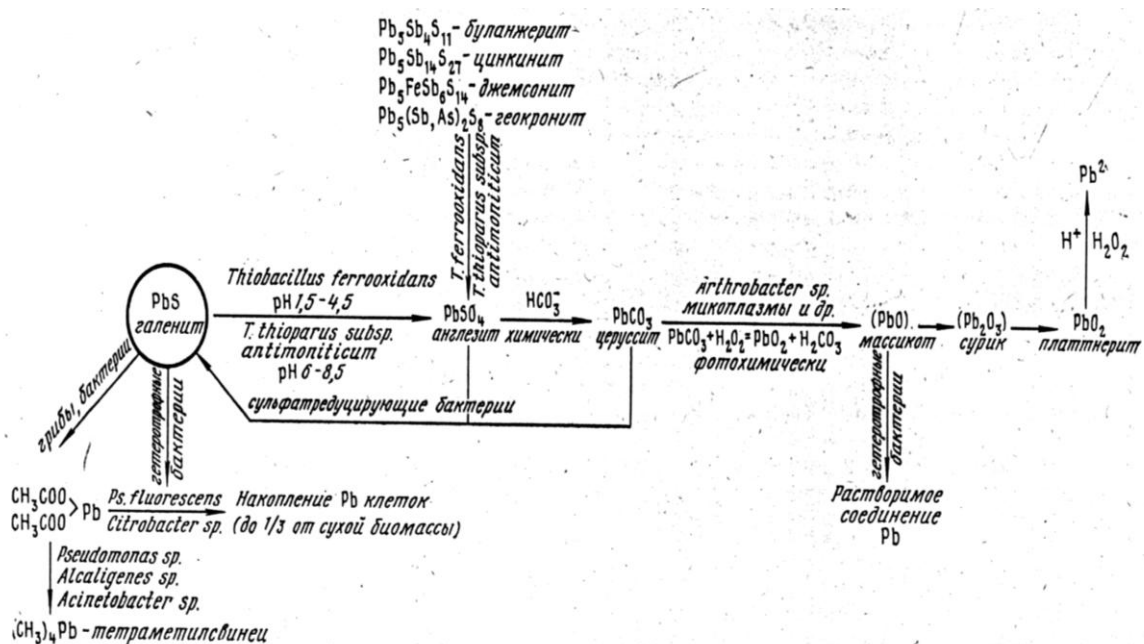


Рис. 5.10. Роль микроорганизмов в превращениях свинцовых минералов (Витовская, 1972)

T. ferrooxidans может окислять и другие сложные сульфиды, содержащие, кроме свинца, сурьму, железо и мышьяк. В результате проведенных опытов pH среды заметно снижался (табл. 5.5.), а свинец переходил в раствор (табл. 5.6):

Таблица 5.5.

Изменение pH растворов в опытах по бактериальному выщелачиванию

(Яхонтова и др., 1986)

Сульфид		pH
Буланжерит $Pb_5Sb_4Sn_{11}$	—	1,82
Цинкениит $Pb_6Sb_{14}S_{27}$	—	1,87
Джемсонит $Pb_5FeSb_6S_{11}$	—	2,0
Геокронит $Pb_5(Sb, As)_2S_8$	—	2,2
Стерильный контроль	—	3,5

На рис. 5.11 виден кристалл галенита, окруженный ореолами новообразованного англезита и бактериями. В природе окисление галенита происходит в тех месторождениях, где встречается пирит, так как при окислении пирита образуются кислые условия среды, благоприятные для развития этой бактерии.

В образцах из ртутно-сурьмяного месторождения Хайдаркан была выделена культура тионовых бактерий (*Thiobacillus thioparus* subsp. *Antimoniticum*), которые окисляли восстановленные соединения серы, включая антимонит, при **pH 6—8**. Количество этих бактерий достигает нескольких тысяч в 1 мл. Они способны окислять сложные сульфиды

сурьмы и свинца — буланжерит и цинкениит. Можно предположить, что в природе им принадлежит большая роль в окислении сульфидов свинца.

Таблица 5.6.

Результаты бактериального выщелачивания свинца (Ляликова, Ермилова 1986)

Условия опыта	Pb в растворе, мг/л	
	в начале опыта	через 5 недель
PbS+ среда +T. ferrooxidans	0,2	11,9
PbS 4- среда -f- T. ferrooxidans	0,2	6,7
PbS + стерильная среда, pH 3,5, контроль • .	0,2	0,8
PbS + среда 4-T. thioparus subsp. artimoniticum	1,2	5,3
PbS - - среда + T. thiothioparus subsp. antimoniticum	1,2	8,3
PbS + стерильная среда, pH 7,6, контроль	1,2	1,3



Рис. 5.11.

Галенит, окруженный кристаллами англезита и бактериями, увел. 1200х. Изображение в поляризационном микроскопе.

(Ляликова, Ермилова 1986)

В большинстве природных соединений свинец двухвалентен, однако в зонах окисления встречаются такие соединения, как сурик, представляющий собой закись—окись свинца Pb_3O_4 и платтнерит — двуокись свинца PbO_2 . Платтнерит был обнаружен (Голованов, 1965) в зонах окисления свинцово-цинковых месторождений Узбекистана и Центрального Казахстана. Двухвалентный свинец переходит в четырехвалентный лишь под действием сильных окислителей, в частности, перекиси водорода. Перекись водорода — обычный продукт, образуемый микроорганизмами при окислении органических веществ. Некоторые из них нейтрализуют ее реакции с восстановленными соединениями металлов. Опыты по бактериальному окислению карбоната свинца подтвердили образование желтой окиси свинца — массикота - PbO и коричневого **платтнерита**.

Предполагалось, что платтнерит образуется, в основном, на месторождениях, расположенных в южных широтах под действием солнечных лучей фотохимическим путем. Однако, этот процесс наблюдался и в церкви Иоанна Богослова в Ростовском Кремле в

условиях, полностью исключаящих солнечную радиацию. Фрески в церкви реставрировались с применением свинцовых белил и они приобрели коричневый цвет благодаря переходу основного карбоната свинца в платтнерит. При этом на красочном слое был обнаружен микроорганизм, способный развиваться на минеральной среде, содержащей церуссит. Таким образом, и на казахстанских месторождениях наряду с фотохимическим процессом происходит микробиологический процесс превращения церуссита.

Микроорганизмы способны проводить не только окислительные, но и **восстановительные процессы**. Одним из наиболее распространенных в рудных месторождениях анаэробов являются *сульфатредуцирующие бактерии*, которые используют водород и некоторые органические вещества, окисляя их за счет кислорода сульфатов с образованием сероводорода. Количество сульфатредуцирующих бактерий на месторождениях достигает 10000 клеток/мл. Были проведены опыты по обработке сульфатредуцирующими бактериями свинцовых руд (Яхонова и др., 1986). Опыты показали, что бактерии способствовали превращению поверхностного слоя церуссита в сульфид. В результате флотуемость возрастала на 25%.

Изучались также окисленные свинцовые руды Таджикистана со степенью окисленности от 40 до 70%, в которых основные рудные компоненты – галенит, церуссит, англезит и плюмбоярозит. После обработки сульфатредуцирующими бактериями в опытах возрастал выход свинца в процессе флотации сульфидов, т.к. сульфатредуцирующие бактерии образовали вторичные сульфиды свинца.

Бактериальному превращению в анаэробных условиях был подвергнут также **крокоит** (PbCrO_4). Бактерии *Pseudomonas chromatophila*, выделенные из пород Кимперсайского хромитового месторождения, восстановил хром до трехвалентного состояния и свинец перешел в раствор (Яхонтова и др., 1991).

Гетеротрофные анаэробные *сульфат-редуцирующие бактерии* (*Desulfovibrio* и *Desulfotomaculum*) встречаются в глубоких горизонтах зон окисления с весьма ограниченным доступом кислорода и CO_2 или в присутствии органического вещества при pH 4-10. Они найдены в самых различных обстановках: в соленых озерах, океанических осадках, в подземных водах и нефтях, в тропиках и в Антарктике. Максимальная температура, при которой они могут существовать – 150°C. В рудных месторождениях они концентрируются около уровня подземных вод. В одном мл их содержится более чем $3 \cdot 10^3$. Внутри зон окисления рудных месторождений области со стоячими сульфатными растворами, содержащими сульфатредуцирующие бактерии, служат *геохимическими барьерами*. В процессе своей жизнедеятельности эта клетка освобождает H_2S и вызывает *процесс сульфидизации* и (при наличии других бактерий) образование самородной серы. Активность

сульфатредуцирующих бактерий вызывает **образование биогенных сульфидов** (пирита, марказита, пирротина, сфалерита, вюртцита). Предполагают, что с их деятельностью связано образование стратиформных сульфидных месторождений. *Сульфаты, образующиеся в результате деятельности микроорганизмов, обогащены легкой серой.*

5.5. Роль электрохимических реакций в процессах гипергенеза

Электрохимические процессы играют значительную роль в природе. Они активно протекают на границах раздела минералов, различающихся по электропроводности, при взаимодействии с электролитами, роль которых играют природные растворы.

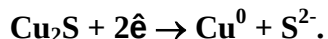
Геоэлектрохимические процессы могут осуществляться в различной геологической обстановке. При этом происходят окислительно-восстановительные реакции, и на фазовой границе идет перераспределение зарядов и изменение валентного состояния элементов. Эти реакции приводят к возникновению новых минералов, преобразованию взаимодействующих с минерализованным раствором минералов, изменению состава растворов.

Было установлено (М. Сато), что большинство природных электрохимических процессов протекает стадийно. На первой стадии происходит разрыв химических связей. На последующих стадиях происходит изменение потенциала системы, осуществляется передача электронов от одного вещества к другому, и в системе возникает электрический ток. Направление тока – от минерала с более высоким электродным потенциалом к минералу с более низким значением этого параметра. Такие системы называются **микрोगальваническими**. Они возникают в сульфидных залежах, в графитсодержащих породах, оксидных и гидрооксидных рудах.

Благодаря экспериментальным исследованиям бактериального разрушения сульфидов было установлено (Яхонтова, Нестерович, 1983), что устойчивость минералов находится под контролем их полупроводниковых свойств. Устойчивость сульфоарсенидов определяется прямой зависимостью от концентрации электронов (n) и электрохимического потенциала (ЭП) и обратной – от подвижности электронов (U). ***Окисление руд направляется и контролируется особенностями электрохимических реакций, протекающих между минералами, растворами и микроорганизмами*** (Яхонтова и др., 1986). *В зонах контакта сульфидов с ионными растворами происходят окислительные (анодные) или восстановительные (катодные) реакции.*

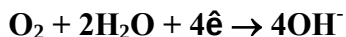
Электрохимические катодные реакции, сопровождающиеся присоединением электронов разнообразны. Среди них выделяют 6 основных типов (Сахарова, Батракова, 1985).

1. Реакции, при которых происходит восстановление минеральной фазы катода и образуется самородный металл. Типичным примером такой реакции является новообразование самородной меди по халькозину:



S^{2-} переходит в раствор, и наблюдается постепенное возрастание отношения Me/S , где Me – металл.

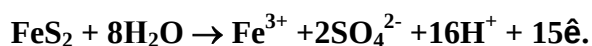
2. Реакции частичного восстановления металла с уменьшением его валентности в твердой фазе минерала-катода и возникновением новообразований. К реакциям этого типа относится реакция замещения ковеллина халькозином: $2\text{CuS} + 2\hat{e} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$. Примером более сложной, стадийно протекающей реакции этого типа, может служить восстановление халькопирита с образованием ряда промежуточных продуктов (борнита, ковеллина, халькозина).
3. Реакции восстановления катионов раствора, когда вновь образующаяся минеральная фаза отлагается на поверхности минерала-катода. Нередко новообразованная фаза обнаруживает кристаллографическую ориентировку на подложке. Типичные примеры – это реакции избирательного осаждения самородного золота или серебра на сульфидах железа, меди или свинца (на пирите, халькопирите, галените).
4. Реакции, протекающие на инертных катодах (графите, платине) и не сопровождающиеся обменом ионами между минералом-катодом и раствором. Роль проводника электронов играет двойной электрический слой минерала-катода. Этот тип реакций, по-видимому, является ответственным за осаждение золота в углистых толщах. Электрохимические реакции в данном случае происходят на границе золотоносного раствора и графита, обладающего электронной проводимостью.
5. Реакции восстановления молекулярного кислорода, растворенного в природных растворах-электролитах:



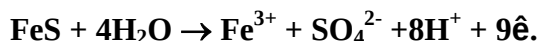
Анодные реакции, сопровождающиеся потерей электронов, также разнообразны. Среди них выделяют следующие типы (Сахарова, Батракова, 1985).

1. Реакции анодного преобразования минералов на фазовой границе "металл-раствор" при окислении анода (серы или ее аналогов) и при сохранении валентности металла. Примером таких процессов является формирование железных шляп в зоне гипергенеза сульфидных месторождений, образующихся в несколько последовательных стадий:

– реакция анодного растворения пирита по уравнению



– реакция стадийного окисления пирротина:



Реакции, в процессе которых происходит окисление и металлов и анионов. Примером такой реакции может служить окисление халькопирита:



2. Реакции, сопровождающиеся электрорастворением и окислением металла. Пример реакции этого типа – растворение и окисление самородного золота и переход его в ионную форму: $\text{Au}^0 \rightarrow \text{Au}^+ + \text{e}^-$.

Важнейшими факторами, определяющими характер анодных реакций, являются окислительно-восстановительный потенциал и кислотно-щелочной режим электрохимической системы.

Электрохимические реакции объясняют закономерности формирования зоны гипергенеза рудных месторождений (Яхонтова, Грудев, 1978), способствуют пониманию механизма миграции металлов и выноса их из минералов и их агрегатов. По аналогии с рядом напряжений металлов, известным из курса общей химии, для характеристики природных процессов вводится понятие **ряда напряжений минералов** (Свешников, 1967):

самородное золото – марказит – пирит – халькопирит-арсенопирит – блеклые руды – теллурувисмутит – висмутин – пирротин – аргентит – галенит, сфалерит.

От положения минерала в этом ряду зависит ход электрохимических реакций. Для минералов с повышенными значениями потенциалов, расположенных в начале ряда, характерны катодные процессы, а в конце – анодные. Первые являются восстановителями самородных металлов и нередко замещаются сульфидами, сульфосолями, а вторые – легко поддаются анодному растворению и окислению с переводом катионов в раствор.

На контактах минералов, обладающих различными электродными потенциалами, возникают **микрогальванические пары**, в которых роль катодов играют минералы с повышенными потенциалами, а анодов – с пониженными. Возникающая ЭДС зависит от разности потенциалов минералов, соотношения площадей взаимодействующих фаз, характера поверхности контакта, состава и концентрации электролитов.

Многообразие химических реакций, протекающих на границе "минерал-раствор" (гидролиз, диссоциация, комплексообразование и др.), в значительной мере определяется величинами Eh и pH. Построение таких бинарных диаграмм позволяет изучить устойчивость тех или иных минералов, комплексов, частиц в различных окислительно-восстановительных условиях и при различных концентрациях ионов водорода. Впервые построение зависимостей Eh-pH для системы "металл-вода" было предложено М. Пурбе, в честь которого их и стали называть диаграммами Пурбе (см. рис.5.2). Моделирование природных

электрохимических процессов при различных потенциалах и различных физико-химических параметрах растворов позволяет воспроизводить кинетику природных реакций. Изучение потенциалов минералов в различных минералообразующих процессах дает ключ к расшифровке природных явлений.

Контрольные вопросы:

1. Дайте определение гипергенеза.
2. Перечислите и охарактеризуйте типы биокосных систем.
3. Назовите и охарактеризуйте главные агенты выветривания.
4. Назовите и охарактеризуйте главные процессы биохимического выветривания.
5. Назовите и охарактеризуйте главные параметры, контролирующие процессы гипергенеза.
6. Назовите и охарактеризуйте основные причины минерального разнообразия в зоне гипергенеза.
7. Назовите и охарактеризуйте главные стадии процесса окисления сульфидных руд.
8. Какова роль микроорганизмов в процессах гипергенеза.
9. Какова роль электрохимических процессов в формировании зоны окисления сульфидных руд.

ЛЕКЦИЯ 6

ОСОБАЯ БИОКОСНАЯ СИСТЕМА – ПОЧВЫ

Почва – это особая биокосная система. Это органо-минеральное природное образование, обладающее свойствами, присущими как живой, так и неживой природе.

Почвы образуются в результате преобразования поверхностных слоев литосферы (грунтов) под совместным воздействием воды, воздуха и организмов. Главной функцией почвы является ее плодородие – способность обеспечивать растения водой и пищей, т.е. участвовать в воспроизводстве, воспроизведении биомассы. **Наиважнейшая функция почв** – производство первичной биопродукции как основы возобновляемых природных ресурсов и главного источника питания человечества.

6.1. Главные функции педосферы и состав почв

Совокупность почв Мира выделяют в особую оболочку, называемую педосферой (от греческого «педон»- почва). Это общемировая биоэнергетическая и биохимическая система, способная к саморазвитию и саморегуляции, обеспечивающая существование и воспроизводство живых организмов. Хотя педосфера и не образует сплошной оболочки, так как почвы развиты только на суше, но ее геоэкологическая роль чрезвычайно велика. Почвы образуются на земной поверхности там, где взаимодействуют все основные геосферы: литосфера, гидросфера и биосфера. О роли почвенного покрова в экологии человека хорошо написал **В.И. Вернадский**: «Все яснее становится нам значение почвы в биосфере – не только как субстрата, на котором живет растительный и животный мир, но и как область биосферы, где наиболее интенсивно идут разнообразные химические реакции, связанные с живым веществом».

Главными функциями почвенного покрова являются:

- *биоэкологическая*, т.к. это место размещения и функционирования живого вещества;
- *биоэнергетическая*, так как здесь происходит преобразование солнечной энергии, аккумулированной в гумусе, в биомассу;
- *биогеохимическая*, как активного агента в глобальных циклах основных химических элементов земной коры;
- *геологическая*, т.к. здесь идет преобразование (выветривание) почвообразующих пород;
- *гидрологическая*, т.к. это область активного водообмена между геосферами

Большой вклад в становление и развитие науки о почвах – почвоведение внесли известные российские ученые – В.В. Докучаев, В.В. Добровольский и многие другие.

В состав почвы входят 4 основные части:

1. *Твердая часть*, состоящая из минерального и органического вещества (гумуса);
2. *Жидкая часть* – почвенный раствор;
3. *Газообразная часть* – почвенные газы;
4. *Живая часть* – почвенные организмы.

Рассмотрим более подробно каждую из составляющих почв.

Твердая часть почв состоит из 2-х главных компонентов:

- - минеральное вещество;
- - органическое вещество.

Минералы, входящие в состав почв принято разделять на 2 группы:

- первичные, унаследованные от геологических пород, на которых происходило формирование почвенного субстрата (геодермы). Это, главным образом, кварц, различные по составу полевые шпаты и слюды, а также темноцветные минералы (пироксены и амфиболы);
- вторичные минералы представлены глинистой составляющей. Это разнообразные слоистые силикаты: каолинит, монтмориллонит, гидрослюда и смектиты, которые образуются при разложении первичных минералов в процессе их выветривания или непосредственно в процессе почвообразования.

Главными методами изучения минерального вещества почв являются рентгенофазовый и термический анализы.

Рентгенофазовый анализ в этом случае проводится по специальной методике. Сначала почву отмучивают, а потом снимают серию рентгенограмм илистых фракций в несколько этапов: без обработки, после насыщения глицерином, после нагрева до 350°C и после нагрева до 550°C. В результате на дифрактограммах мы получаем главные линии глинистых минералов (табл. 6.1). В ходе обработки проб глицерином, пик разбухающих минералов на 14Å⁰ (монтмориллонита) – уширяется и смещается. При нагревании пик каолинита на 7,15Å⁰ – пропадает из-за полиморфных переходов, а пик иллита на 10Å⁰ – проявляется из-за потери воды гидромусковитом (рис.6.1).

Не менее информативен и термический анализ (рис.6.2), так как на кривых ДТА мы имеем в определенных температурных интервалах характеристические пики потери веса, связанные с разложением сульфатов (150-200°C) и карбонатов (900°C), с выделением плохо связанной молекулярной воды (150-200°C) и дегидратацией (600°C) слоистых

силикатов, а также с их последующим разложением или фазовыми преобразованиями (900-1000°C).

Таблица 6.1

Главные линии почвообразующих минералов на рентгенограммах и их относительные интенсивности (ASTM)

Минерал	Главные линии и их интенсивности				
Монтмориллонит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	15,3(10)			4,50(10)	3,07(10)
Вермикулит $\text{Mg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	13,7(10)			2,65(4)	2,55(6)
Иллит $(\text{K}, \text{H}_2\text{O})\text{Al}_2[(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$		9,98(10)		4,47(8)	3,31(6)
Гидромусковит $(\text{K}, \text{H}_2\text{O})[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Al}]_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$				4,47(0)	3,33(6)
Каолинит - $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$			7,14(10)		3,57(10)
Диккит - $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$			7,17(1)		3,59(10)
Накрит - $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$			7,15(10)	4,42(8)	3,59

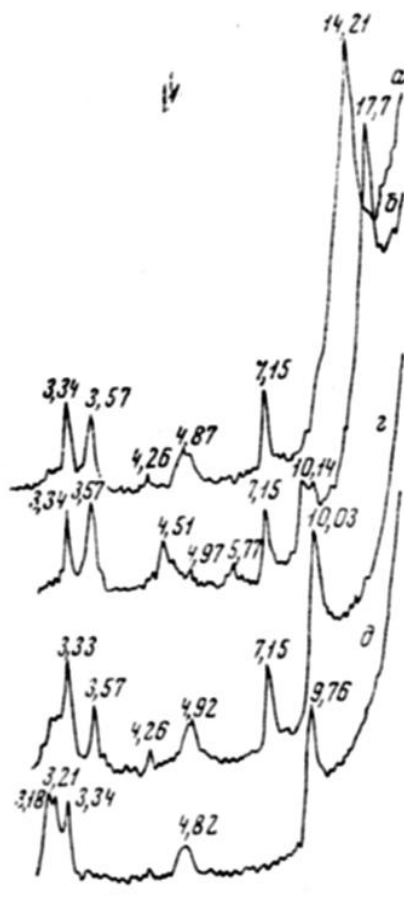


Рис. 6.1. Изменение пиков на дифрактограммах илистых фракций (Таргульян, 1971):

a + H₂O;
б – в глицерине;
z – 350°;
д – 550°.

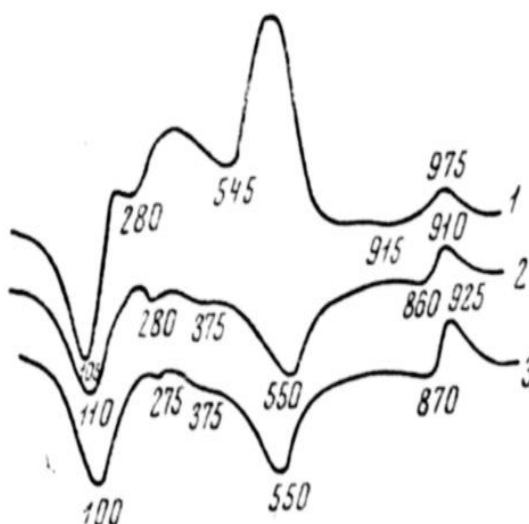


Рис. 6.2.
Термограммы илистых фракций из различных горизонтов почвенного покрова (Таргульян, 1971)

Помимо минерального состава, важнейшей характеристикой твердой части почв является **гранулометрия**.

По размерности частицы, слагающие почву, делят на 5 групп (табл.6.2):

Таблица 6.2

Гранулометрический состав почв

Мелкозем	1-3 мм
Песок	0,05-1мм
Пыль (лесс)	0,001-0,05мм
Ил	0,0001-0,005 мм
коллоиды	

Соотношение частиц различной размерности определяет одно из главных свойств почв – их дисперсность. Поэтому признаку почвы принято разделять на 4 главные группы:

- Песок (рыхлый и связанный)
- Супесь
- Суглинок (легкий и тяжелый)
- Глина (легкая и тяжелая).

Главное, что при этом меняется – это суммарная поверхность, а вслед за этим и другие важнейшие **физические свойства почв**: пористость, водопроницаемость, водоподъемная способность, влагоемкость, плотность, поглотительная способность, буферность.

Главными компонентами минерального вещества почв являются: Si, Al, Fe, K, Na, Mg, Ca, P, S. Не менее важен и микроэлементный состав, т.е. содержание в почвах Cu, Mo, I, B, F, Pb. Перечисленные химические элементы входят в состав почв не только в виде минеральных частиц, но и в виде *органического вещества* – гумуса.

Гумус – от латинского «humus» - земля, почва. Это перегной, органическая, обычно темно окрашенная часть почвы, образующаяся в результате биохимического превращения растительных и животных остатков, так называемого «*опада*». В гумусе содержатся основные элементы питания растений, которые под действием микроорганизмов становятся доступными для них. В состав гумуса входят две основных группы органических соединений:

- гуминовые кислоты (наиболее важные для плодородия почв)
- фульвокислоты (креновые кислоты), являющиеся основными накопителями ядовитых веществ.

Гуминовые кислоты, являющиеся главнейшей составляющей почв, – это высокомолекулярные аморфные органические вещества, которые образуются при бактериальном разложении растительных остатков или при длительном воздействии на

них кислорода атмосферы и пластовых вод. Содержание гуминовых кислот в земной коре колеблется в широких пределах от 50% в торфах до 60-100% в бурых углях. В почвах максимальное их количество характерно для *черноземов* – это всего 10% (рис. 6.3).

Строение гуминовых кислот сложно. В состав этих молекул входят ароматические ядра, карбоксильные и карбонильные группы, спиртовые и фенольные гидроксилы, метоксильные группы. Они способны к реакциям ионного обмена и образуют растворимые и нерастворимые **гуматы**, т.е. соли гумусовых кислот. *Гумусовые кислоты* являются мощным геохимическим агентом, способствующим разложению горных пород и минералов, концентрации, рассеиванию и переотложению химических элементов в Земной коре. Их содержание в почвах различных типов колеблется весьма значительно (рис.6.3).

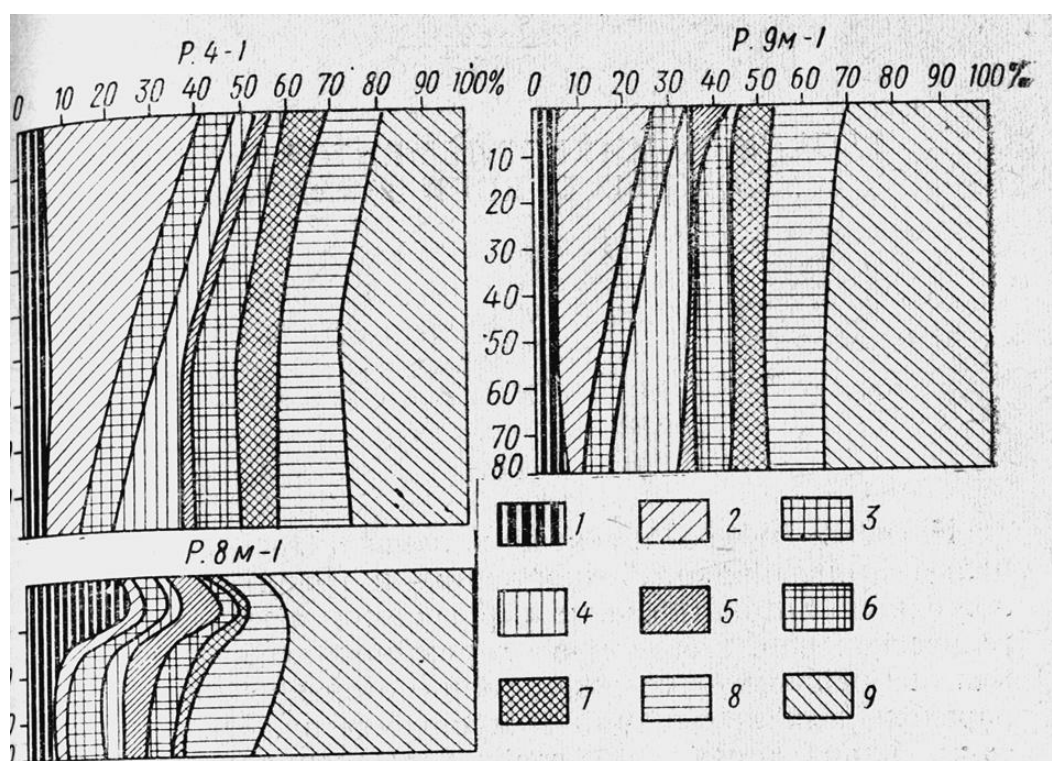


Рис. 6.3. Фракционный состав гумуса южного чернозема (Р.4-1); каштановой почвы (Р.9м-1) и осолоделого чернозема (Р.8м-1): гуминовые кислоты (1-3), фульвокислоты (4-8), гумины (9) (Таргульян, 1971)

Жидкая часть почв – это почвенные растворы, которые располагаются в порах между минеральными и органическими частицами. Растворы поступают в почву из атмосферных осадков, оросительных и грунтовых вод. Баланс жидкости в поровом пространстве определяется соотношением поступившего раствора и раствора, израсходованного на почвенный сток, испарение и десукцию (отсасывание корнями растений). Состав и структура почвенных растворов сложны, и растворенные вещества в них могут находиться в различных формах:

- в виде истинных растворов;
- в виде коллоидных растворов.

Это определяет разную скорость диффузии, т.е. скорость подачи питательных веществ. Заполняя поры, растворы переносят элементы питания. Эффективность процесса определяется способом переноса: капиллярным; гравитационным; пленочным и др.

Недостаток влаги приводит к образованию *растворимых солей* – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , соды, что находит отражение в соляных профилях (рис. 6.4).

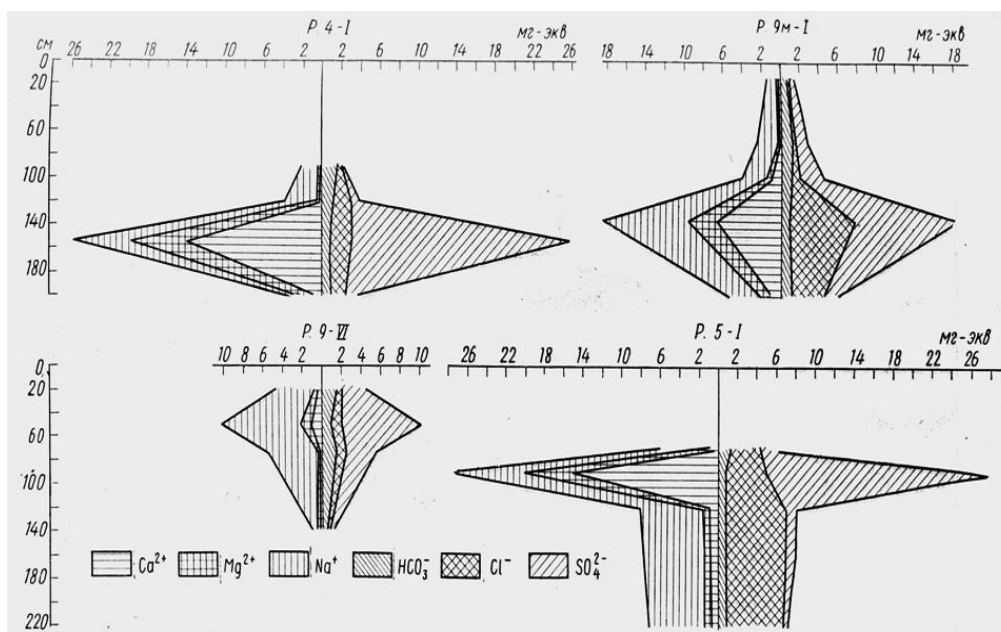


Рис. 6.4. Соляные профили южных черноземов (P.4-I, P.9-VI) и каштановых почв (P.9м-I, P.5-I) (Таргульян, 1971)

Газообразная часть почв – это летучие соединения: N_2 , O_2 , CO_2 , органические летучие соединения, которые вместе с почвенными растворами заполняют поровое пространство. Почвенные растворы, заполняя поры (рис. 6.5), затрудняют газовый обмен, усиливая процессы восстановления и замедляя процессы окисления.

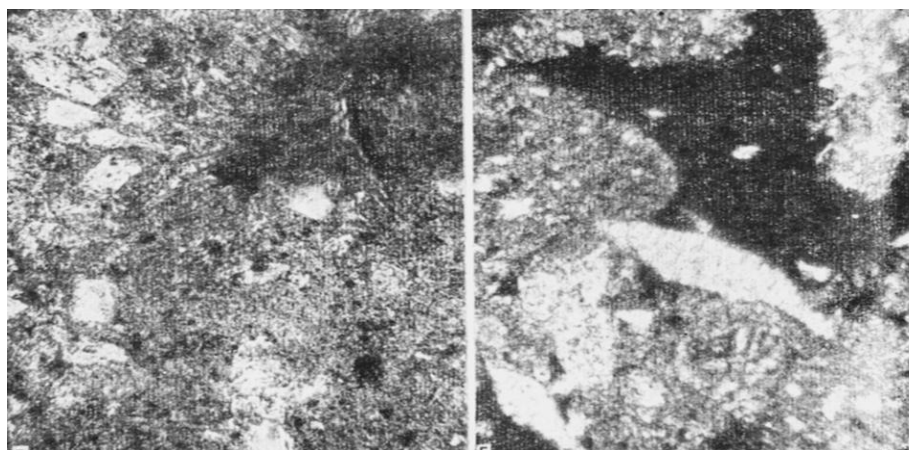


Рис. 6.5. Микроструктура южного чернозема: видны выделения микрозернистого кальцита, кристаллы гипса (светлые) и поры (темные) (Волковинцер, 1978)

Соотношение и состав газов и почвенных растворов определяют рН почв:

- кислые почвы – это подзолы, серые лесные, торфяные;
- щелочные почвы – содовые солонцы;
- нейтральные – черноземы, луговые почвы, коричневые лесные.

С изменением рН меняются формы нахождения и переноса металлов (рис. 6.6):

- Наблюдается различия в поведении Cu и Zn;
- Есть корреляция Zn с гумусом (гуматы);
- Есть корреляция Cu с CO₂ (карбонаты) и Cu с илом (сорбция);
- Для Co нет корреляции ни с илом, ни с гумусом, ни с CO₂, т.е. этот металл находится в водном растворе;
- С глубиной происходит смена форм нахождения: Zn из гумусовой фазы переходит в карбонатную и глинистую (ил).

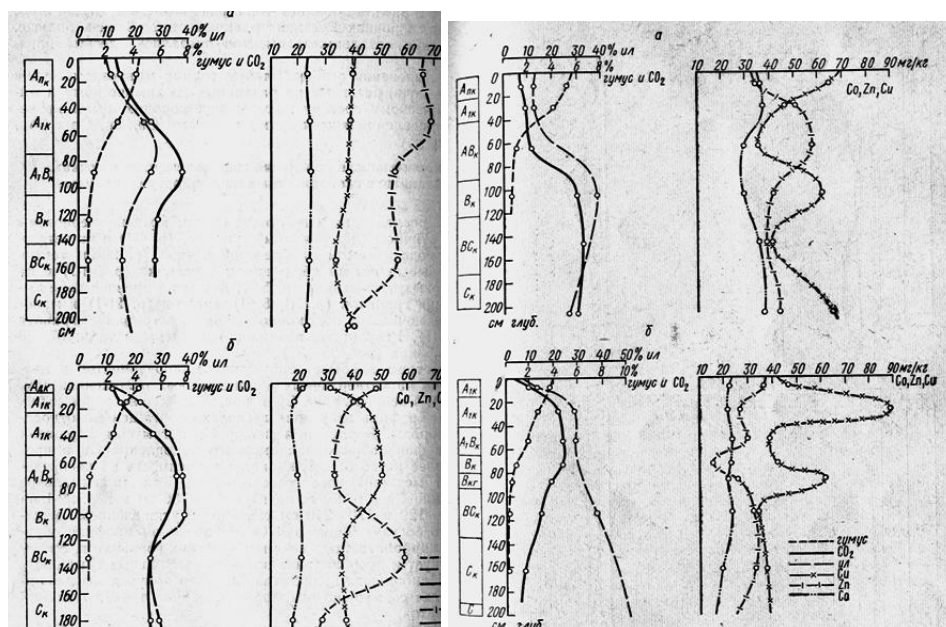


Рис. 6.6. Распределение Cu, Zn, Co в зависимости от содержания гумуса и CO₂ в илистой фракции лессовидных почв и подстилающих суглинков: а – для южного чернозема, б – для каштановых почв (Таргульян, 1971)

Живая часть почв богата и разнообразна (А.А. Роде, 1971). В почвах присутствуют представители микро- мезо- и макрофауны, микрофлоры. Наиболее заселена верхняя часть почвенного разреза до глубины 20-40 см. Участие организмов в процессах почвообразования огромно. Они минерализуют до 90% опада. *Особенно многочисленны микроорганизмы.* Общая численность микроорганизмов в 1 г почвы варьирует от десятков тысяч до нескольких миллиардов. Ведущая роль микроорганизмов проявляется при *разложении органических остатков.* Также почвенные микроорганизмы осуществляют важнейшую функцию по *новообразованию и синтезу гумусовых веществ.*

Микроорганизмы участвуют в превращении минеральных веществ, в процессах разрушения кислых, щелочных и основных магматических пород. Количество почвенных микроорганизмов огромно. Весьма разнообразны и способы их обитания. Это – гетеротрофы, автотрофы, аэробы, анаэробы. Среди них установлены:

- **прокариоты :**

1. бактерии, число которых достигает 200 тыс. клеток на 1см^3 ,
2. сине-зеленые водоросли,
3. актиномиценты, фиксирующие азот воздуха и являющиеся сырьем для антибиотиков;

- **эукариоты:**

1. грибы,
2. водоросли, среди которых выявлено около 2000 видов,
3. простейшие, число которых может составлять несколько тысяч на 1 грамм.

Представители **мезофауны** – черви, моллюски, насекомые, личинки, коловратки, клещи, многоножки и др., живут в почвах в количествах до нескольких сотен на 1м^2 . Они *ускоряют разложение растительной биомассы* и способствуют формированию органо-минеральных почвенных агрегатов. Среда их обитания – прикорневая зона растений.

Представители **макрофауны** – это роющие позвоночные (кроты, суслики, полевки и др.). Они тоже вносят вклад в структуру и состав почв. Выворачивая на поверхность неплодородные, карбонатные и засоленные нижние горизонты почв, галечники и обломки горных пород, грызуны, будучи многочисленными, могут уничтожить естественный почвенный покров на больших площадях.

6.2. Главные факторы почвообразования

Сложный компонентный состав почв определяет сложность и многоэтапность их формирования. Исследования, проведенные как в нашей стране, так и за рубежом, позволили выделить несколько *главных факторов*, ответственных за почвообразование:

6.2.1. Материнские породы

Литологический состав подстилающих пород определяет состав твердой части почвы, ее гранулометрию, структуру и, следовательно, основные физические свойства: водный режим, тепловой режим, воздушный режим, скорость передвижения веществ.

Решение вопроса о границе между почвой и породой, на которой она развивается, во многих случаях представляется трудным. Легко выявляется материнская порода, если почва формируется на элювии магматических, метаморфических или плотных осадочных породах, однородных до большой глубины (табл. 6.3). Сложнее решается эта задача, если

материнская порода представлена рыхлыми наносами, изначально стратифицированными, поэтому по типу строения почвообразующие породы разделяют на несколько групп.

Таблица 6.3

Типы почвообразующих пород

Одночленные:		Многочленные:	
Плотные:	Рыхлые:	Терригенно-осадочные:	Ледниковые (моренные):
Магматические	Лесс	Слоистый аллювий	Покровный суглинок
Метаморфические			Флювиогляциальный песок
Морские осадочные: Известняки, Мергели, Доломиты, Опоки, трепелы	покровный суглинок	Пролувий	галечник
	песок	Пепловый нанос	
		Ленточные глины	

Рассмотрим сначала **плотные одночленные породы**. Среди почвообразующих магматических пород ведущая роль принадлежит:

1 - Гранитам – 1 млн.км² – Балтийский и Сибирские щиты, Восточный Урал, Кавказ, Алтай, Саяны;

2 - Базальтам – 1,5 млн.км² – траппы Сибири, Закавказье, Прибайкалье, Витимское нагорье.

Различие процессов почвообразования на этих породах связано, прежде всего, с различиями их *минерального состава* (табл. 6.4).

Таблица 6.4.

Содержания химических элементов (%) в магматических породах (Таргульян, 1971)

Компоненты	граниты	базальты	щелочные
	Кварц	Оливин	Нефелин
	К.п.ш.	Пироксены	К.п.ш.
	На-плагиоклаз	Роговая обманка	Альбит
	Мусковит	Биотит	
	Биотит	Са-плагиоклазы	
SiO ₂	69–73	48–49	56–73
TiO ₂	0.41	1.36	0.45
Al ₂ O ₃	14.4	15.7	21.3
Fe ₂ O ₃	1.9	5.38	1.8
FeO	1.7	6.37	1.5
MnO	0.12	0.31	0.05
MgO	1.15	6.2	0.5
CaO	2.2	8.9	1.7
Na ₂ O	3.5	3.1	8.5
K ₂ O	4.2	1.5	6.5
H ₂ O	0.8	1.6	1.5
P ₂ O ₅	0.3	0.4	0.01

Он определяет:

1. различия в их химизме;
2. различия в механизмах и интенсивности процессов выветривания;
3. различия в свойствах образующихся продуктов выветривания.

Сравнение минерального состава двух главных типов почвообразующих магматических пород показывает:

1. Высокое содержание *в гранитах* устойчивых к выветриванию минералов (кварц, мусковит, кпш), включая акцессорные (рутил, циркон), которые в процессе образования почв создают в них *высокий процент песчаной фракции*.
2. Преобладание *в составе базальтов* неустойчивых к выветриванию первичных силикатов и алюмосиликатов, которые легко превращаются во вторичные оксиды, гидроксиды и слоистые силикаты по схеме:

Гидратация силиката $\rightarrow$ окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow$ гидролиз с уменьшением содержания щелочей ($\text{K}, \text{Na} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) $\rightarrow$ переход $\text{Al}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Al}^{\text{VI}} \rightarrow$ вынос кремнезема, например:

П.ш. $\rightarrow$ серицит $\rightarrow$ гидрослюда $\rightarrow$ монтмориллонит $\rightarrow$ каолинит $\rightarrow$ гиббсит

Биотит $\rightarrow$ хлорит $\rightarrow$ смектиты (хлорит-монтмориллонит) $\rightarrow$ вермикулит

В итоге кора выветривания постепенно утрачивает энергично и легко выносимые элементы ($\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{S}$), включая щелочные и щелочно-земельные основания ($\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}$), накапливая инертные компоненты ($\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti}$ и Si). Отмеченные различия имеют важные следствия для образования различных типов почв в одинаковой биоклиматической обстановке (рис. 6.8):

- **почвы на основных породах** будут более глинистыми, менее кислыми, с более высоким содержанием монтмориллонита, с повышенным содержанием Ca и Mg и пониженным K (подбуры).
- **почвы на кислых породах** будут опесчаненными, мало оглееными (маложелезистыми), обедненными Mg и Ca , обогащены K (подзолы).

Помимо магматических, к массивным почвоподстилающим породам относятся метаморфические и некоторые осадочные (известняки, доломиты, мергели, опоки).

Метаморфические породы высоких ступеней метаморфизма аналогичны по своим почвообразующим свойствам с изверженными магматическими породами:

Гнейсы $\Rightarrow$ аналогичны гранитам (рис. 6.9);

Амфиболиты $\Rightarrow$ аналогичны основным породам.

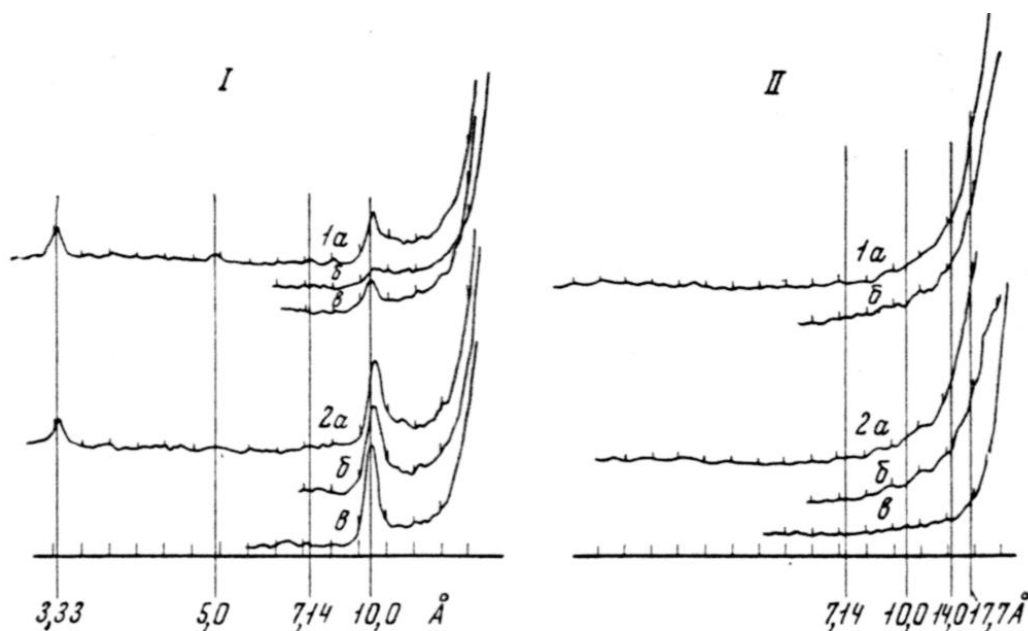


Рис. 6.8. Дифрактограммы фракции $<0,001$ мм для почв, развивающихся по гранитам (I) и на базальтовом шлаке (II), показывающие различия их минерального состава (Таргульян, 1971).

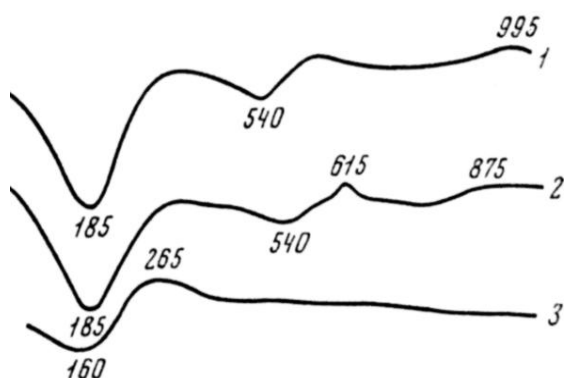


Рис. 6.9. Термограммы почвенного покрова по гранито-гнейсам (Таргульян, 1971)

Определенной спецификой характеризуются процессы почвообразования **на сланцах**, в которых первичными минералами являются слюды (табл. 6.5). Для них характерны:

- слабая устойчивость к размыванию и выветриванию,
- образование мелкочешуйчатых глинистых обломков с высокой поглощающей способностью и низкой водопроницаемостью,
- сланцеватость ухудшает фильтрационные свойства и формируется почва с плохо развитым профилем.

Песчаники – еще один тип плотных одночленных почв метаморфического генезиса. Они характеризуются легким механическим составом, поэтому по ним формируются особые **дерновые почвы**: малоразвитые, щебнистые, короткопрофильные (50-70см), малогумусовые (1-2,5%), бедные N, P, K, низкопоритые, с пониженным запасом влаги, легко подверженные эрозии.

Роль плотных осадочных **карбонатных пород** в процессах почвообразования не велика. Доля этих пород в России – 6%, но география их обширна. Это Псковская, Новгородская, Московская области, Западный Урал, Тиман, Поволжье, Предуралье, юг Восточной Сибири.

Таблица 6.5

**Сопоставление минерального состава подстиляющих пород и подзолистых
гумусовых почв (Таргульян, 1971)**

Состав почво-образующей породы	Горизонт	Содержание ила, %	Состав илистой фракции	
			Силикатные фазы	Несиликатные фазы
К-На-полевые шпаты, кварц, биотит, магнетит	A₂B	7	<i>14 Å разбухающий минерал, каолинит, смешано-слоистые минералы (чередование 10 и 14 Å пакетов)</i>	Органическое вещество, окристаллизованные гидроксиды Fe, Al
	B₁	3	<i>Вермикулит, каолинит, смешано-слоистые минералы (чередование 10 и 14 Å неразбухающих пакетов), хлорит, кварц</i>	Много органо-минеральных соединений и аморфных гидроксидов Fe и Al, аллофаны, окристаллизованные гидроксиды Fe и Al
	B₂	1	<i>Хлорит, вермикулит, смешано-слоистые минералы (чередование 10 и 14 Å неразбухающих пакетов), каолинит, кварц</i>	То же, но меньше аморфной фазы
	BC	1	<i>Хлорит, вермикулит, гидрослюды, смешано-слоистые минералы (чередование 10 и 14 Å неразбухающих пакетов), каолинит, кварц</i>	То же
Хлорит, серицит, полевые шпаты, эпидот, кварц	A₂	8	<i>14 Å разбухающий минерал, гидрослюды, каолинит, полевые шпаты</i>	Органическое вещество
	A₂B	7	То же + хлорит	Органическое вещество, аморфные соединения Fe и Al (мало)
	B₁	6	<i>Хлорит, гидрослюды, смешано-слоистые минералы (чередование 10 и 14 Å разбухающих пакетов), каолинит, кварц, полевые шпаты</i>	Органо-минеральные соединения, аморфные гидроксиды Fe и Al (много)
	BC	1	<i>Хлорит, гидрослюды, каолинит, вермикулит, кварц, полевые шпаты</i>	То же, но мало

Главная отличительная особенность этих почв – *высокое содержание извести*, поэтому растительные остатки (опад) покрываются пленкой осадка CaCO₃, что делает их устойчивыми к воздействию микроорганизмов, поэтому *опад слабее минерализуется* и накапливается (до 15%). Присутствие кальция в почвенном растворе обуславливает флокуляцию (слипание) продуктов разложения растительных остатков, они консервируются обеспечивая почве *щелочную реакцию*. Образуются дерново-карбонатные

почвы (*редзины*) в умеренном климате и почвы типа «*терра-росса*» и «*терра-фукса*» в субтропиках.

Кремнистые породы опоки, диатомиты, трепелы – это 17% современных океанических отложений. На суше они известны только в орогенных зонах – Поволжье, Урал. Почвы, образующиеся по этим породам имеют очень плохие свойства.

Минеральный состав почв, образующийся по терригенно-осадочным породам, как это видно на рис. 6.10, также различается.

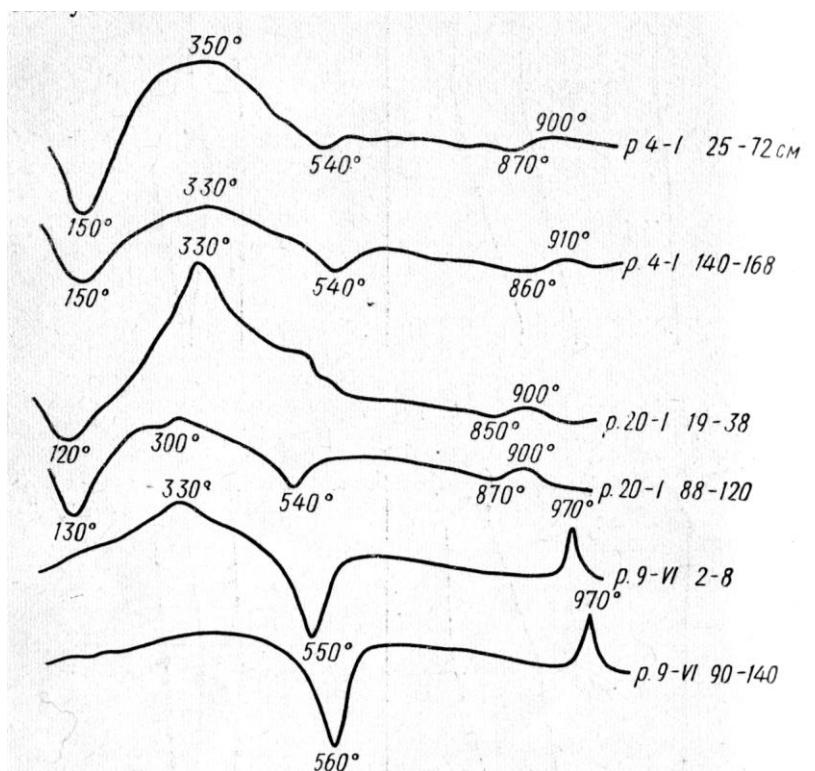


Рис. 6.10. Кривые нагревания илистых фракций южных черноземов: на четвертичных суглинках (р.4-I, р. 20-I) и на плиоценовой глине (р.9-VI) (Таргульян, 1971)

6.2.2. Климат

Климатические условия, в первую очередь, *температура и влажность*, определяют характер выветривания материнских пород (рис. 6.11), тепловой и водный режим почв, количество поступающего в почву растительного опада:

- пустыни: 5-6 центнеров на гектар,
- тундры: 10 центнеров на гектар,
- тропические леса: 250 центнеров на гектар.

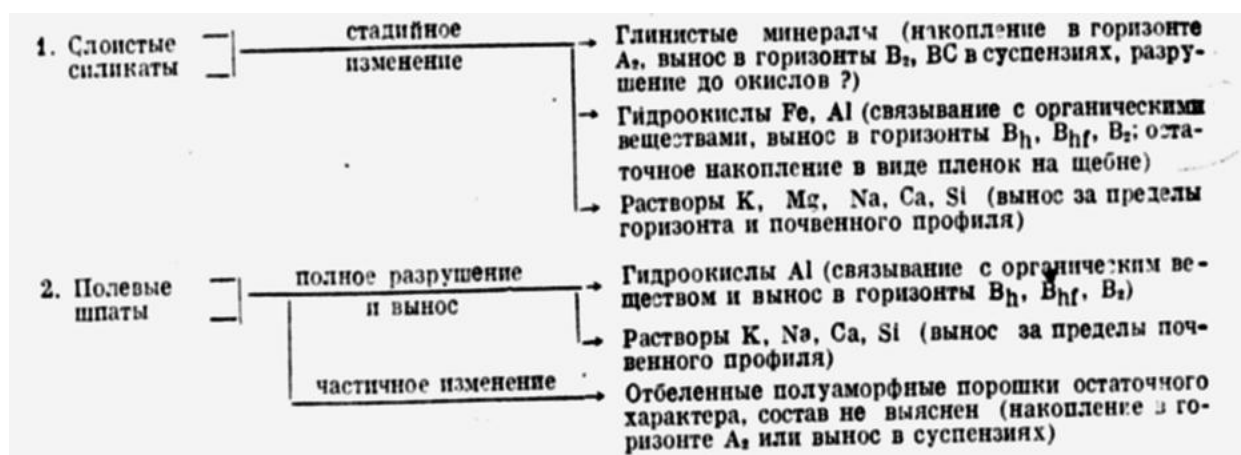


Рис. 6.11. Схема превращения, миграции и перераспределения веществ в Al-Fe гумусовых почвах (Таргульян, 1971)

Почвенная зональность определяется годовой нормой осадков и среднегодовыми температурами. В результате на одних и тех же материнских породах в различных климатических условиях формируются различные типы почв (табл. 6.6).

Таблица 6.6

Влияние климата на процессы почвообразования (Таргульян, 1971)

климат	граниты	базальты
Холодный, гумидный (тундра, лесотундра, северная тайга)	Подзолы	Подбуры (таежные, литогенные, неоподзоленные) с гумусом типа «муль»
Умеренно-теплый, гумидный (лиственные леса)	Al-Fe- гумусовые подзолы	Оглинивание, накопление муллевого гумуса (бурые лесные почвы)
Теплый полусухой (степь)	Черноземы	Каштановые почвы
Сухие полусухие субтропики	Красные тропические почвы (бескарбонатные, слабо-кислые, каолиновые, тяжелосуглинистые)	Черные слитые почвы (глинистые, монтмориллонитовые, карбонатные, щелочные, с плохими водно-физическими свойствами)
Жаркий гумидный (тропики)	Ферралитные красно- желтые, нейтральные, каолиновые (Si+Fe+Al+Ti)	Тропические коричневые — карбонатные, щелочные, оглеенные (50% ила), монтмориллонитовые

Кроме того, микроорганизмы для своего развития так же требуют определенных условий. От этих условий зависят особенности их функционирования. Например, в степных почвах

холодных аридных ландшафтов тепло, влага и пища жестко лимитированы и это определяет специфические черты микробного населения этих почв (табл. 6.7). Выявлена высокая общая численность микроорганизмов в криоаридных почвах по сравнению с каштановыми почвами. В *криоаридной зоне* в короткий летний промежуток увлажнение и температура приближаются к оптимальным, и численность микроорганизмов достигает максимума (6,1 млн/г почвы). В *каштановых почвах* оптимум гидротермических условий имеет два пика. В летний период численность микробного населения при этом сохраняется на относительно постоянном уровне (до 5,3 млн/г почвы).

Таблица 6.7.

Микрофлора почв холодных и умеренно теплых аридных территорий

(Волковинцер, 1978)

Район	Тип почвы	Количество бактерий	Актиномицеты	Общее количество микроорганизмов	Общая биологическая активность аминокислоты, мкг/г
Тянь-Шань	Высокогорная каштановая	3500	2570	6072	5
Горный Алай	Светло-каштановая степная	2090	1460	3550	11
Кулунда	Каштановая	117	525	1698	540
Казахстан	Темно-каштановая	350	2200	5261	11
Поволжье	Светло-каштановая	2111	834	2957	Н.о.

6.2.3. Растительность и рельеф

Растительность отвечает в первую очередь за структуру почв. Она рыхлит почвенную массу и определяет количество поступающих в почву *органических веществ* в виде корневого и наземного опада. Микрофлора минерализует до 90% опада, синтезируя гумусовые кислоты из продуктов его переработки и микробных метаболитов.

Рельеф влияет, главным образом, на перераспределение влаги и тепла, вызывая высотную поясность в распределении различных типов почв, что определяется годовой нормой осадков и среднегодовыми температурами, т.е. влияние рельефа сходно с влиянием климата.

6.2.4. Возраст территории

Этот фактор определяет время развития зрелого почвенного профиля – от нескольких сотен до нескольких тысяч лет. В соответствии с определением Докучаева: «Почва – это поверхностный слой земной коры, образованный взаимодействием климата,

растительных и животных организмов, горных пород и рельефа местности во времени». *Формирование почвенного покрова – процесс длительный.* В течение этого времени происходят существенные изменения в составе органического вещества и минеральной части почвы. В результате почвы, образующиеся в сходных географических условиях, могут иметь различную историю развития и относиться к различным классификационным группам.

В первые сотни и тысячи лет общие запасы гумуса в почве увеличиваются и только после 4-6 тыс. лет они остаются примерно постоянными. ***С возрастом увеличивается относительное содержание гуминовых кислот.***

- у молодых почв отношение $C_{\text{гуминовых кислот}} : C_{\text{фульвокислот}} = 0,4$
- у зрелых почв – 1,0-2,0

Происходит усложнение и полимеризация гумусовых веществ. В составе гуминовых кислот преобладают ульминовые, связанные с подвижными полуторными окислами. Изменяется и минеральный состав почв, т.к. углубляются процессы выветривания первичных минералов:

- в почвах с возрастом 4-6 тыс. лет преобладают аллофаны – аморфные соединения Si и Al;
- в более древних почвах (6-10 тыс. лет) появляются галлуазит, иллит, хлорит;
- в почвах с возрастом более 10 тыс. лет образуется гиббсит.

В процессе формирования «зрелых» почв образуется специфический почвенный профиль, в строении которого принято выделять несколько горизонтов:

A1 – дерновой (пахотный)

A2 – верхний элювиальный гумусовый горизонт

B – нижний иллювиальный горизонт

C – подпочва или почвогрунт, т.е. лишенная гумуса материнская горная порода из которой образовалась почва и которая, так же как и почва, испытала воздействие фильтрующихся вод, растительности (корни галофитов, растущих на солонцах в полупустыне, могут достигать глубины 6-7 м) и животных

D – подстилающая порода – неизменная горная порода.

В итоге каждый горизонт имеет свой минеральный состав.

6.2.5. Хозяйственная деятельность человека

Деятельность человека включает не только обработку почвы (пахота, мелиорация, орошение, осушение, внесение удобрений), это еще и вырубка лесов, замена их травяным фитоценозом. Рассмотрим влияние деятельности человека на процессы ветровой эрозии

— **дефляцию** — при формировании профиля песчаных почв Волго-Уральского междуречья в голоцене. Здесь выделяют *четыре фазы дефляции* (Гаель и др., 1966):

- I. Древняя афитогенная (15—12 тыс. лет назад), обусловленная изреженностью растительности в начале послеледникового времени.
- II. Древняя примитивно-земледельческая (8—3 тыс. лет назад).
- III. Раннепастбищная (3 тыс.—500 лет назад).
- IV. Современная пастбищно-земледельческая (последние 150—100 лет).

Каждой фазе соответствуют свои типы почв (Иванов, Васильев, 1995).

На песках, перевейанных в I фазу, в течение последующего теплого и влажного атлантического периода под пологом смешанных лесов сформировались мощные (180 см) дерново-боровые почвы.

Эти почвы были разрушены в результате подсечно-огневого земледелия и на значительной площади были погребены песками, развеянными и переотложенными в течение II фазы дефляции. На свежем песчаном наносе сформировались среднемощные (60 см) дерново-степные почвы.

Новая фаза дефляции, наступившая в связи с чрезмерным выпасом скота кочевниками, вызвала разрушение и погребение этих почв на огромных площадях. После ухода кочевников разбитые пески зарастали и за 1—2 тыс. лет на них сформировались маломощные (30 см) дерново-степные почвы.

Все это привело к образованию довольно широко распространенных многоярусных дерново-степных почв.

Влияние всех перечисленных факторов определяет характер протекания **обмена веществ в почвах**, происходящего под воздействием следующих *основных процессов почвообразования*:

1. Накопление органо-минеральных соединений.
2. Засоление — передвижение солей в почвенных растворах и их выпадение. Например, недостаток влаги приводит к выпадению солей Ca и Na: соды, кальцита, гипса.
3. Осолонцевание — повышение содержания в почве солей, главным образом, гипса.
4. Осолодение — увеличение содержания в почвах соды — водного бикарбоната натрия.
5. Рассоление — вынос растворимых солей в нижние горизонты.
6. Оглинивание — разложение первичных минералов с образованием вторичных глинистых фаз.

7. Иллювиальная аккумуляция – вынос веществ из верхних горизонтов и осаждение в нижних.
8. Лессиваж – образование суспензий и их передвижение в результате чего происходит вымывание илистых частиц из верхних горизонтов в нижние без предварительного разрушения алюмосиликатов.
9. Оглеение – восстановление минеральных и органических веществ с образованием легкоподвижных форм закиси железа, марганца, алюминия и других элементов, накапливающихся в почве. Процесс протекает в анаэробных восстановительных условиях при участии микроорганизмов, наличии органического вещества и при продолжительном обводнении отдельных почвенных горизонтов или всего профиля почвы. Особенно интенсивно он развивается в заболоченных почвах, в горизонтах с затрудненным доступом или без доступа кислорода под влиянием грунтовых или поверхностных вод. Оглеение почв оказывает вредное воздействие на подавляющее большинство растений.
10. Оподзоливание (подзолообразование) – один из важнейших этапов формирования почв, во время которого происходит трансформация материнской породы под влиянием кислотного гидролиза с выносом ила, двух и трехвалентных металлов из верхнего горизонта почвенного покрова в нижние. Миграция химических элементов происходит в виде органо-минеральных соединений и *лессиважа*. В результате подзолообразования в почвах происходит относительное накопление SiO_2 . Процесс интенсифицируется, если поверхностные почвенные горизонты периодически избыточно переувлажняются, имеют кислую реакцию и промывной водный режим. Подзолы впервые были описаны В.В. Докучаевым в 1879г в Смоленской губернии. Классические подзолы широко распространены в Северной Европе, в Сибири, на Дальнем Востоке, в Канаде и США. Они характеризуются кислой реакцией и дифференцированным почвенным профилем.
11. Ожелезнение – накопление суммарного железа.
12. Ферралитизация – накопление Fe^{3+} .
13. Криогенез.

Этот процесс особенно важен для России, значительная часть территории которой находится в зоне вечной мерзлоты. Ярким примером его влияния можно считать установленную для степных криоаридных почв низкую их биологическую активность при сравнительно высокой общей численности микрофлоры. Активность и функционирование

целлюлозоразрушающих микроорганизмов в степных криоаридных почвах в 2—5 раз ниже, чем в зональных каштановых почвах (см. табл. 6.7). Показателем общей биологической активности почв является накопление аминокислот. Для степных криоаридных почв это 11 - 37 мкг/г, а для каштановых почв — до 540 мкг/г, т.е. общая биологическая активность степных криоаридных почв снижена в 15—50 раз. При этом набор аминокислот в этих почвах в 2 раза беднее, различны и компоненты этого набора.

В результате суммарного воздействия всех рассмотренных процессов образуются различные типы почв (см. табл. 6.6). В основе их классификации лежит строение почвенного профиля:

- **A** – лесная подстилка (1-10см)
- **A1** – элювиально-гумусовый (1-20 см) серого цвета, порошковидный, рыхлый с содержанием гумуса 1-6%
- **A2** – подзолистый (2-20 см), светло-серого, почти белесового цвета, листоватой структуры, рыхлого сложения с содержанием гумуса 1-6%
- **A3** – суглинистый и глинистый с орштейновыми зернами
- **B** – иллювиальный (10-50 см), плотный, тяжелый, бурого цвета с крупномногогранной структурой
- **C** – материнская порода.

Учитывается различное содержание и состав гумуса и минеральных частиц, что и определяет их главную характеристику – плодородие.

В результате, состав почв отражается на характере растительности:

- присутствие в травостое полыни Лерка, грудницы мохнатой, ромашника указывает на солонцеватость почв;
- камфоросомовые и чернополынные сообщества появляются при сочетании солонцеватости и солончаковистости
- на примитивных почвах, развитых на выходах гранитов, присутствуют характерные для кислых пород виды: гвоздика иглолистная, горноколосник колючий, очиток гибридный.

6.3. Почвы – сельскохозяйственный пищевой базис цивилизации

Земледелие и скотоводство стали атрибутами хозяйственной деятельности людей на рубеже плейстоцена и голоцена. Начиная с этого времени в развитии экосферы можно выделить 4 основных этапа:

1. Период собирательства, охоты, рыболовства – численность населения всей земли – 10 млн.чел, т.е. 100 км² на 1 человека.
2. Одомашнивание, пастбищное скотоводство, примитивное земледелие. Переход от рыболовства, охоты и собирательства вызвал первую демографическую революцию. Население составило уже 300 млн. чел. (70 млн. – Римская империя, 50 млн. – Китай): 10-100 га пастбищ на 1 человека, 10 га при подсечно-огневом земледелии. Мотыжное поливное земледелие на территории Туркмении известно с V тыс. до н.э., в Месопотамии, в Египте, в Индии, в Китае с VII-VIII тыс. до н.э.
3. Использование полезных ископаемых – металлические руды и углеводороды. Население – около 800 млн.чел
4. Развитие промышленности, экстенсивного и интенсивного земледелия. Население увеличивается сначала в 2 раза, а потом рост народонаселения стремительно возрастает: 2,5 млрд в 1950г и 5 млрд. в 1987. Только за 1 год с 1995 по 1996 гг. произошел рост на 80,5 млн, в том числе 50,3 – Азия, 19,2 – Африка, 4,8 – Южная Америка, 5,2 – Северная Америка и только 1,1 – Европа.

Очень важно понимать, что **почвенные ресурсы Земли весьма ограничены:**

1. Только **суша** (60% поверхности Земли – моря и океаны) – 150 млн.км².
2. Только **равнины**, теоретическая доля которых составляет 40% (предельно допустимая крутизна склона – 8-9⁰, а минимальный риск эрозии на распаханых землях 1-1,5⁰). Более крутые склоны требуют террасирования.
3. Только определенные **климатические зоны**. Для выращивания с/х продукции необходимы определенные условия:
 - количество тепла – сумма активных температур 1400-1600⁰;
 - количество осадков – 200-300 мм для неорошаемых земель.

Такие условия, дающие устойчивые урожаи, возможны в Европе до 60⁰ сев. широты, до 58⁰ в средней Сибири и до 56⁰ в Канаде. В итоге мы имеем 33 млн. км² земледельческих площадей (пашни, сады, луга) – это 20% суши, а *площадь посевных площадей еще меньше* – 10-13% (1,5 млрд. га).

Пригодные для использования земельные резервы на исходе:

- за последние 60 лет распаханность суши увеличилась в 2 раза (в Европе это 40%, в Азии и США – 80%);
- выросла доля земель, занятых различными инженерными сооружениями (города, горные разработки, дороги и т.п.) – 2%;
- В Ю. Америке тропические леса занимают более 40%

- В Австралии, на Ближнем Востоке, в Средней Азии и в Африке возможно только пастбищное скотоводство и ирригационное земледелие;
- Земли, полностью потерявшие плодородие из-за нерационального использования (бедленды), составляют 2% суши и за последние 100 лет эрозия испортила 27% с/х земель.

Состояние земельного фонда требует применения интенсивных технологий (рекордные урожаи пшеницы – 156,5 ц/га, рис – 145 ц/га, кукуруза – 222 ц/га).

1. Минеральные удобрения. Всего в Мире потребление составляет около 140 млн.т., в том числе в США – 20, в Китае – 35, во Франции – 5, в Канаде, Великобритании, Италии, Японии по 2-2,5 млн.т.
2. Ядохимикаты – до 2-3 кг на гектар, в том числе таких ядовитых как хлорорганические, которые обладают высокой стабильностью, токсичностью, активным накоплением в организме.
3. Гербициды – для борьбы с сорняками при внедрении безотвальной пахоты для сокращения смыва почвы.
4. Орошение – всего 210 млн. га, что составляет 14,3 % площади и 50% урожая. За последние 200 лет орошаемые площади выросли в 25 раз.
5. Осушение – 157млн. га в Мире (90% пашни в Финляндии, 56% – в Нидерландах и 13,7 млн. га в России). Улучшается воздушный режим почв, их структура и проницаемость, усиливается деятельность микроорганизмов, растет плодородие.

Территории с различным геологическим строением по-разному реагируют на проведение мелиоративных работ. Благоприятными условиями обладают районы, имеющие естественный сток поверхностных и грунтовых вод и легкий состав грунтов. В остальных случаях орошение может приводить к деградации земель. Основные причины следующие:

- природные –
- напорное подпитывание из нижних горизонтов за счет грунтовых вод;
- гидрогеохимические особенности состава почв (содовое загрязнение);
- плохая дренированность территории (внутренние части впадин, низины);
- периодическое увеличение атмосферных осадков;
- природное неглубокое (менее 3м) залегание грунтовых вод;
- технологические –
- низкий КПД орошения (40% воды инфильтруется в грунт или испаряется);

- недостаточность дренажей или неудовлетворительное состояние дренажной сети (новейшие системы имеют КПД до 80%)
- плохой отвод поверхностных вод.

В итоге около 1 млн.га находится в неудовлетворительном состоянии. Происходит подъем грунтовых вод, подтопление населенных пунктов, вторичное засоление почв (вторично засолено 30-80%).

Переосушение вызывает гибель торфяников, нарушение водного баланса, дефляцию. После нескольких лет работы дренажа увеличивается коэффициент фильтрации грунтов, резко падает уровень грунтовых вод, теряются ценные пастбища и сенокосы, возрастает опасность торфяных пожаров. В результате минерализации торфяников осушенные земли теряют плодородие. Максимальный урожай осушенные земли дают на 5-7 год, после 10-15 лет начинается падение урожайности. Средний срок жизни – 50 лет.

Рационально – смена режимов: осушение в сезоны избыточного увлажнения и поддержание уровня грунтовых вод для обеспечения оптимальной влажности.

На распаханых землях *развивается эрозия*, скорость которой превышает природную в 100-1000 раз. *Дегградация почв* – процесс глобальный. Всего за свою историю человечество утратило 2 млрд. га, т.е. больше, чем вся площадь обрабатываемых сейчас земель. Главное зло – опустынивание (20% территории суши, 4, 5 млрд. га, 50 тыс. км²/год, 150 стран, 850 млн. чел). Скорость деградации за последние 50 лет возросла в 30 раз и в сумме составляет около 7 млн. га. Процесс деградации включает:

- 55,6% - водную эрозию (смывается 2-3 млрд.т. мелкозема в год);
- 27,9% - ветровую эрозию (пыльная буря уносит 20 см почвы за несколько дней);
- 12,1% - засоление и химическое истощение (потери 43 млн.т. N + P + K) ;
- 4,2% - подтопление и физическое уплотнение;

+ 8 млн. га – отчуждение на другие хозяйственные нужды;

+ распашка земель, что существенно меняет окружающую среду:

- исчезает естественная растительность,
- уменьшается речной сток,
- иссушаются почвы,
- нарушается структура почв,
- снижается количество гумуса (около 100 млн. т. в год)
- основная часть биомассы уносится с урожаем и не возвращается в почву,
- падает плодородие.

Вывод – нужна рациональная система земледелия. Такая система помогает существенно повысить урожайность (табл. 6.8).

Таблица 6.8

Рост урожаев пшеницы в Европе (в центнерах на гектар) (Ковда, Розанов, 1989)

1770	1780	Трехполье без клевера	8
1840	1890	Плодосеменные с клевером	20
1910	1925	Плодосеменные + клевер + минеральные удобрения	30

К сожалению, рациональная система земледелия во влажных тропиках до сих пор не разработана. Средства повышения урожайности часто приводят к загрязнению почв:

- металлы и их соединения;
- радиоактивные элементы;
- удобрения и ядохимикаты.

В отличие от атмосферы и гидросферы, *самоочищения почв практически не происходит*. В почвах накапливаются токсичные вещества (ртутьсодержащие пестициды, Pb, Zn, редкоземельные элементы – в суперфосфатных удобрениях). *По степени опасности* все химические элементы были разделены на несколько групп (табл. 6.9).

Таблица 6.9.

Группы элементов с различным поведением в профиле почв (Добровольский, 2003)

Определяющая особенность группы	I		II	III	IV	
	накопление в иллювиальном горизонте		небольшая обедненность всего профиля или его верхней части (при отсутствии накопления в иллювиальном горизонте)	равномерное распределение в профиле почв	накопление в почвенном профиле	
	1	2			1	2
Определяющая особенность подгруппы	вынос из гумусового и гумусово-элювиального горизонта	отсутствие выноса или накопления в верхней части профиля (над иллювиальным горизонтом)			по всему профилю	только в гумусовых горизонтах
Черноземы обыкновенные			Sc	Zn, Ni, Co, Cr, Sn, V, Ti, Sr, Be, Y	Cu, Pb	Ga, Mn, Ba, Zr
Черноземы южные и темно-каштановые почвы		Ni, Cr	Pb, Ga, Sr, Be	Cu, Zn, Co, Sn, V, Ti, Ba, Sc, Y		Mn, Zr
Солонцеватые почвы и солонцы	Cu, Pb	Zn, Ni, Co	Ga, Be, Sc	Cr, V, Sr, Ba, Y		Sn, Ti, Mn, Zr
Черноземы на древней коре выветривания гранитов		Y	Pb, Ga*, Sn, Be, Sc	Zn, V, Ti, Ba	[Cu, Ni, Co, Cr]** [Mn, Zr]*** Sr	
Черноземовидные малоразвитые на элювии изверженных пород		Sn	[Cu, Ga]* V, Sr	Zn	[Ni, Cr]*** Ti, Ba, Be, Zr, Sc, Y**	Pb, Co, Mn

* Сильный вынос из почвенного профиля.
 ** Максимальное накопление в иллювиальном горизонте.
 *** Максимальное накопление в гумусовом горизонте с постепенным убыванием книзу.

1. Экотоксичные элементы: I группа – Hg, Pb; II группа – Se, Te, Sb, As, F, Be.
2. Биологически активные токсичные элементы: Be, V, Bi, W, Cd, Co, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Nb, Sn, Pb, Ag.

3. Токсичные элементы: U, Th, Li, Pb, Be.

Техногенное загрязнение почв вызывается также разливом пластовых вод, которые используются для поддержания давления в нефтеносном пласте в процессе нефтедобычи. Вследствие высокой минерализации эти воды весьма "агрессивны", что обуславливает засоление почв (рис.6.12).



Рис. 6.12. Солеросы на засоленных участках берегов реки Черновка (фото Дорофеева)

Степень потенциальной опасности загрязнения почв различна и определяется их свойствами (табл. 6.10). При увеличении pH подвижность металлов меньше, чем в кислой среде и токсичность для растений снижается.

Таблица 6.10

Свойства почв и опасность их загрязнения (Глазовская, Геннадиев, 1995)

Опасность	Характеристика почв			
	Механический состав	pH	Eh	Миграция коллоидов
Сильная	Тяжелый	Кислые	Окислительные, хорошая аэрация	Низкая (5мг/литр)
Средняя	Средний	Нейтральные	Промежуточные	Средняя (10-15 мг/литр)
слабая	легкий	щелочные	Восстановительные, плохая аэрация, сильная заболоченность	Сильная (15-20 мг/литр)

Анализ показывает, что степень загрязнения почв тяжелыми металлами напрямую связана с их плодородием (табл. 6.11). *Плодородные черноземные почвы накапливают загрязнители.*

Выявленные закономерности определяются различной способностью химических элементов к биологическому поглощению. А.И. Перельман выделил два механизма взаимодействия живой материи и химических веществ (табл. 6.11):

Таблица 6.11.

Средние содержания микроэлементов в почвах (мг/кг) (Кауричев, 1989)

Почва	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cr	Ga	Sn	V	Ti	Mn	Sr	Ba	Be	Zr	Sc	Y
Черноземы обыкновенные	53	17	52	79	36	100	12	3	114	4800	1200	190	520	3	130	18	29
Черноземы южные и темно-каштановые почвы	40	23	42	76	30	106	14	4	106	4650	1010	220	620	4	140	13	32
Солонцы и солонцеватые почвы (черноземы и темно-каштановые)	43	22	43	106	34	166	14	3	107	4540	1120	210	590	4	140	12	35
Почвы на древней коре выветривания гранитов	49	30	48	47	21	64	16	4	102	5070	740	190	710	5	150	15	43
Черноземовидные малоразвитые почвы на элювии изверженных пород	46	22	58	57	27	54	20	3	107	4870	1000	200	580	3	140	14	39
Среднее содержание в почвах восточной части Оренбургской обл.	44	23	47	78	30	110	15	3	110	4800	1020	210	620	4	140	14	35

1. – механизм биологического накопления (химический элемент накапливается и в живых тканях его концентрация больше, чем в окружающей среде)
2. – механизм биологического захвата (химический элемент не накапливается и его концентрация в живых тканях соответствует окружающей среде).

Таблица 6.12

Ряды биологического поглощения элементов (по Перельману, 1961)

ЭЛЕМЕНТЫ			
Биологического накопления		Биологического захвата	
энергичного	сильного	среднего	Слабого и очень слабого
P, S, C			
	Ca, K, Mg, Na, B, Zn, As, Mo, F, Mn, Cu		
		Si, Fe, Ba, Rb, Ge, Ni, Co, Li, Cs, Ra, Hg	
			Al, La, Ti, V, Cr, Pb, U, Sn, Se, Zr, Hf, Nb, Ta, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, W

Контрольные вопросы:

1. Основные функции педосферы.
2. Роль почвенного покрова в экзогенных процессах.

- 3. Минеральный состав почв и его значение для процессов почвообразования.**
- 4. Органическое вещество почв. Гумусообразование.**
- 5. Водный режим почв.**
- 6. Факторы почвообразования.**
- 7. Главные процессы обмена веществ в почвах.**
- 8. Зональность почвенного покрова.**
- 9. Возраст почв.**
- 10. Процессы эрозии и деградации почв.**

ЛЕКЦИЯ 7

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ, СВЯЗАННЫЕ С РАЗРАБОТКОЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Экологические проблемы, связанные с разработкой месторождений, обширны и разнообразны. Важность рассматриваемой проблемы определяется несколькими факторами.

1. В мире добывается около 400 видов минерального сырья и список этот все время расширяется. Объемы горных работ (рис. 7.1) удваиваются каждые 10-12 лет.



Рис. 7.1. Современные горно-добывающие карьеры: на Сибайском месторождении (Жидков, 2005) и на кимберлитовой трубке Удачная

2. При современных технологиях выплавка металлов сопровождается образованием большого количества отходов, например, для 1т чугуна – 1,2т отходов обогащения и 0,9т золы, для меди соответственно 4,2 и 30т. Объем отходов очень велик (рис. 7.2).



Рис. 7.2. Проходка карьера методом взрывных работ и трубы перерабатывающего медеплавильного комбината (Жидков, 2005)

Ежегодно складывается 5 млрд. тонн вскрышных пород, 750 млн. тонн хвостов обогащения, 150 млн. тонн золы. Отвалы составляют порядка 2 млрд. м³ и их высота достигает 30-50 м, а отвалы угольных шахт в районе Чэлси в Англии – 300м. Только на карьерах Курской магнитной аномалии объем вскрышных работ составляет 80 млн. т. в год, из которых используется менее 15%.

3. Разработка месторождений требует отвода большого количества земель (более 2 млн. га). На этих землях (рис. 7.3):

- сосредоточены объекты горных разработок (карьеры, шахты), стабильная работа которых требует серьезного инженерного обеспечения. Например, на Лебединском карьере КМА увеличились водопритоки, уровень водоносного горизонта снижен на 25м, инфильтрация в русле р. Оскол достигла 1500 м/час, а радиус воронки в нижнепротерозойских горизонтах – 20км;

- расположены отвалы, образованные в результате горных работ;

- размещены объекты переработки полезных ископаемых: обогатительные фабрики, отстойники, хвостохранилища, склады готовой продукции, конвейерные, гидравлические и другие сооружения;

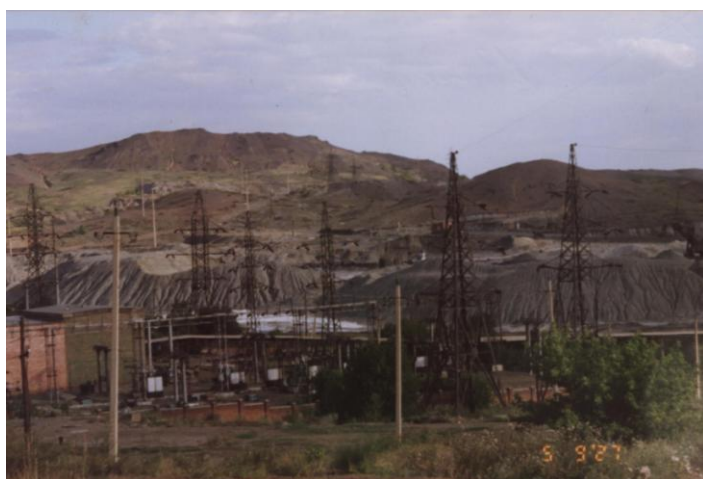


Рис. 7.3. Хвостохранилище в Медногорске и «Кислый» ручей, вытекающий из отвалов (Жидков, 2005)

- расположены транспортные и энергетические коммуникации – автомобильные и железные дороги;
- размещены водохранилища, например на Коршуновском железорудном месторождении в Иркутской области система водопонижения привела к снижению напоров Усть-Кутского водоносного горизонта на 100м и к

дренажной системе были подтянуты рассолы с минерализацией более 80г/л. Эти воды сбрасывались в реку Коршуниху, на которой загрязнение прослеживалось на 15 км;

- с этих площадей (5 млн. га) снят плодородный слой, который не используется, и требуют рекультивации, например, их отсыпают в старые карьеры, овраги и засаживают деревьями.

4. Отработка месторождений сопровождается загрязнением подземных вод и атмосферы. При взрывах на одном рудном карьере выбрасывается до 200 тонн пыли. По данным ООН ежегодно в атмосферу выбрасывается около 2,5 млрд. т. пыли и 250 млн. т мелкодисперсных аэрозолей. Например, бассейн Средиземного моря представляет собой аномальный район из-за большого количества месторождений киновари вблизи его берегов в Испании, Италии, Греции, Турции, Сев. Африке. Раньше этот бассейн обеспечивал до 60% мировой добычи. Теперь ряд рудников, имеющих непосредственную связь с морем, закрыт, так как попадание ртути в окружающую среду происходит, в основном, антропогенным путем. Несмотря на то, что в пылевых выбросах и стоках ртуть содержится в неорганической форме, она может накапливаться в донных отложениях и переходить в органические соединения, которые проникают через клеточную мембрану и участвуют в процессах метаболизма, накапливаясь в тканях и клетках. Особенно опасны, как показали исследования ученых разных стран, пылевые выбросы, разносимые ветром на значительные расстояния (рис. 7.4).

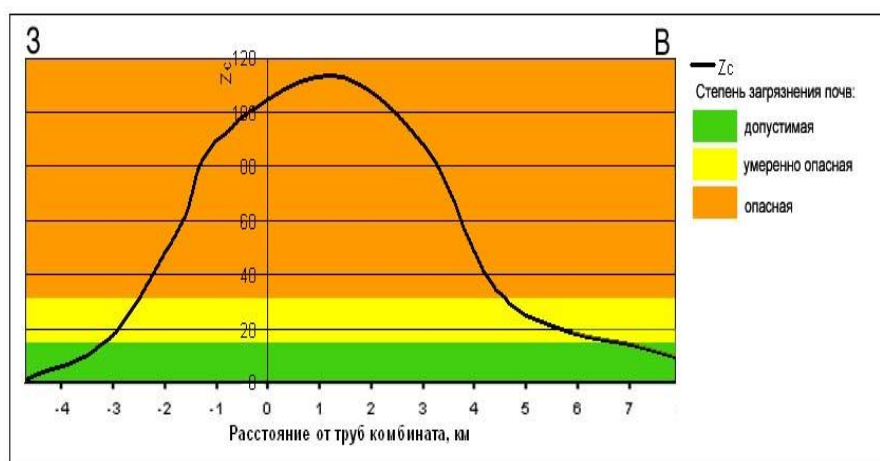


Рис. 7.4. График изменения степени загрязнения в почве в зависимости от расстояния от труб медеплавильного комбината (Жидков, 2006г)

7.1. Характеристика токсичности рудных элементов

Экологические проблемы, связанные с разработкой месторождений полезных ископаемых, особенно важны для России, так как значительная часть наших валютных

поступлений идет за счет минерального сырья и капитальные вложения в горнодобывающую промышленность достигают 40% бюджета страны. При разработке месторождений полезных ископаемых *основной источник загрязнения атмосферного воздуха – газопылевые выбросы из горных выработок*. Частицы, образованные при взрывных работах из руд и вмещающих горных пород, запыляют рудничный воздух, увеличивая его токсичность с 0,15 мг/м до 1-10 мг. Подсчеты показывают, что около 0,2 млн.т. пыли выпускается в атмосферу из подземных выработок.

Оценка нагрузки выбросов на человека проводится по **коэффициенту эмиссионной нагрузки**

$$E = P/N$$

P – количество выбросов в год,

N – число жителей.

По этому коэффициенту нагрузка в Нижнем Тагиле равна 2т/чел. в год, в Магнитогорске и Череповце – до 3 т/чел. в год, тогда как, например, в Москве – 0,1 т/чел. в год.

По степени опасности вещества, поступающие в организм из атмосферы, разделены на группы:

- первый класс (чрезвычайно опасные) – бериллий, ртуть, бензопирен;
- второй класс (опасные) – кадмий, молибден, мышьяк, свинец, кобальт;
- третий класс – хром, медь, марганец.

Расчет баланса токсикантов ведется исходя из следующих соотношений:

$$\beta \sum_i C(\alpha_i \beta_i) = a$$

- a – концентрация токсиканта в породе (руде);
- β – количество минеральной фазы в породе (руде);
- $\alpha_i \beta_i$ – концентрация токсиканта в конкретных минеральных фазах.

Наибольший вред здоровью человека наносят **токсиканты 1 класса опасности**:

- органические соединения As (алифатические арсены) – $C_5H_{11}AsO_2$ – метил-фенил-арсониевые кислоты (месторождение Грин-Ривер);
- органические соединения Si – циклоорганосилоксаны – C-O-Si, C-Si – три-метил-3-метаксифенилсилан (в почвах на месторождениях Sn на Дальнем Востоке);
- органические соединения Hg – $(C_2H_5)Hg$ – диметил;
- органические соединения железа – пентакорбонил (Вулкан Узон на Камчатке);
- алканы метанового ряда – сильнейшие наркотики – установлены в асбестовых, апатитовых и редкоземельных рудах, в мергелях, опоках и огарках металлургического производства;

- алкены (наркотики и мутагены) и арены (ароматические углеводороды) установлены в гранитоидах;
- амины – в кварцевом сырье;
- галогензамещенные углеводороды – тетрабромэтен – установлены на месторождениях Au, Ag, полиметаллов.

Супертоксиканты :

- этилбензол, бензопирен, фенол – в асбестах и мраморах;
- синтез бензопирена при обжиге руд (асбестовых, апатитовых, кварцевых).

На основании проведенных исследований была составлена характеристика **токсичности** **главных рудных элементов** (табл. 7.1, рис. 7.5):

Таблица 7.1

Характеристика токсичности некоторых рудных элементов (Авдонин, 1984)

Эле- мент	Заболевания, которые вызывает этот элемент
Fe	Разновидности пневмокониоза. бронхиты, сухой плеврит
S	Общая высокая токсичность
Zn	Желудочно-кишечные расстройства. ОРЗ. кариес зубов, заболевания крови
Си	Желудочно-кишечные заболевания, расстройства нервной системы, нарушение функции печени и почек
Ba	Остеопороз, лейкозы, вызывает воспаление головного мозга
Pb	Легочные заболевания и изменения в нервной системе, крови и сосудах.
As	Заболевания нервной системы, печени, почек, кишечника, сердца, кожи
Ni	Бронхогенный рак, гипотония, гастриты. Изменения функции печени и нервной системы
Co	Дерматиты, бронхиты, анемия, гипотония
Sb	Нарушение обмена веществ, функциональные расстройства нервной системы
Cd	Заболевания сердечно-сосудистые, желудочно-кишечные, печени, почек. ОРЗ
Te	Поражение органов дыхания
Se	Поражение печени, почек, расстройства нервной системы, воспаление суставов.
Mo	Артрозы, боли в суставах, непостоянство кровяного давления, нарушение, обмена веществ
Ga	Изменения в желудочно-кишечном тракте и кровеносных сосудах
In	Боли в суставах и костях, нарушение белкового обмена и функций нервной системы
Ta	Поражение нервной системы, желудочно-кишечного тракта, выпадение волос, психические расстройства
Hg	Ртутная неврастения, поражение нервной системы

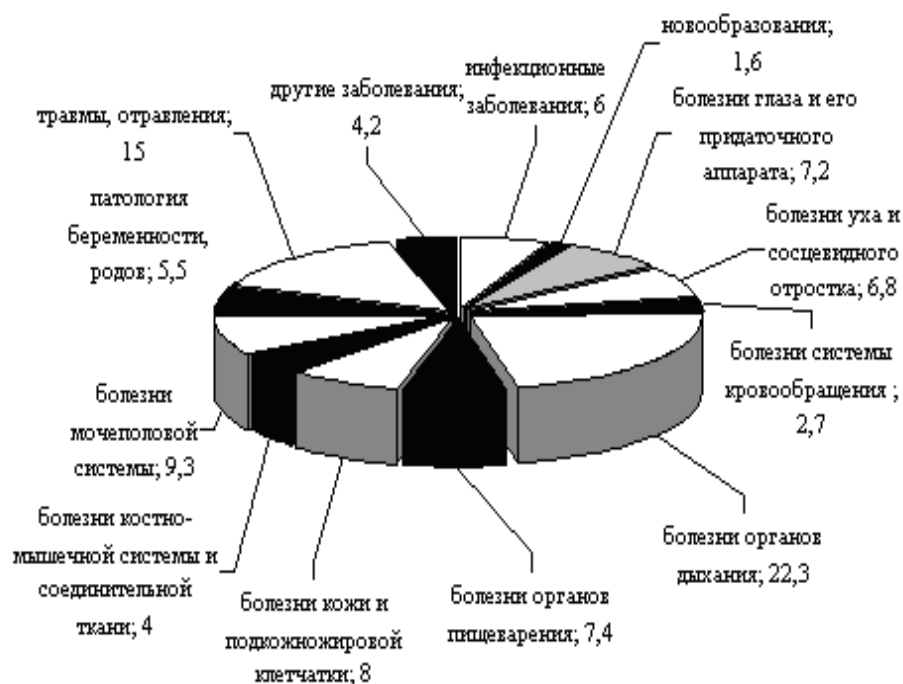


Рис. 7.5. Структура заболеваемости жителей города Медногорска (Жидков, 2006)

Токсичные элементы находятся в рудах в минеральной форме и в результате отработки месторождений эти минералы, как правило, попадают в отвалы. Оценка и систематизация данных о *токсичных свойствах минералов* весьма важна для контроля за геоэкологической обстановкой при разработке месторождений и совершенствовании схем переработки минерального сырья. Рассмотрим результаты изучения минеральных форм и особенности накопления токсичных элементов в рудах на примере золото-серебряных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. Исследования, проведенные М.С. Сахаровой с соавторами (1993) выявили основные экотоксичные элементы для рассматриваемых месторождений — **Hg, Pb, Se, Te, Sb, As**. В первичных рудах рассматриваемых месторождений экотоксичные элементы присутствуют как в виде минералов, так и в виде примесей (табл. 7.2). К числу последних относятся *изоморфные* (Hg в самородных золоте и серебре, блеклых рудах и др., Te в акантите, в сульфосолях, в агвиларите, в науманните, Se в сульфидах серебра) и *микроминеральные включения* (гессит в акантите, науманнит и гессит в блеклых рудах, самородном золоте, полибазите). Отмечаются также *микросрастания* различных минералов.

Ртуть. Высокотоксичный элемент, относится к первому классу опасности. Основными минералами концентраторами ртути являются (табл. 7.3): киноварь, самородные Au и Ag (до 11,2 мас.%), группа блеклых руд (до 4,8 мас.%), а также сурьмяные и мышьяковые

сульфосоли Ag (стефанит, пирсеит и др.). Для месторождений Чукотки отмечается также обогащение ртутью сульфидов полиметаллов (сфалерит, галенит).

Таблица 7.2

Формы нахождения потенциально токсичных элементов на золото-серебряных месторождениях (по данным Сахаровой и др., 1993)

Элементы	Форма нахождения	
	минеральная	изоморфная, микропримеси минералов
Hg	<i>Ртутистое серебро</i>	<i>Самородные Au и Ag, Hg-тетраэдрит, сульфиды и сульфосоли Ag</i>
Pb	<i>Галенит, сульфоантимониды Pb, англезит, плюмбоярозит</i>	—
Se	<i>Науманнит, агвиларит, клаусталит, Se-канфилдит, Se-стефанит, Se-полибазит</i>	<i>Самородные Au и Ag, галенит, сульфиды и сульфосоли Ag, пирит, халькопирит, сфалерит</i>
Te	<i>Гессит, сервеллеит, Те-канфилдит, сульфо-теллурид Bi-Ag</i>	<i>Самородные Au и Ag, науманнит, агвиларит</i>
As	<i>Арсенопирит, теннантит, Ag-As сульфосоли</i>	<i>Ag-Sb сульфосоли, пирит, халькопирит, сфалерит, галенит</i>
Sb	<i>Тетраэдрит, фрейбергит, Ag-Sb сульфосоли, алларгентум, дискразит</i>	<i>Самородное Ag, арсенопирит, акантит, Ag-As сульфосоли, халькопирит, галенит</i>

Примечание. Курсивом выделены главные минералы-концентраторы.

Таблица 7.3

Содержание ртути (мас.%) в различных минералах (Сахарова и др., 1993)

Месторождение	Самородное золото	Самородное серебро	Группа блеклых руд
Карамкен	1,20/0,14 (34)	1,48/0,18 (15)	Фр. 0,16/<0,1 (3) Фр. 0,10/<0,1 (8)
Кубака	2,74/0,56 (51)	6,00/0,79 (13)	Тр. <0,1/<0,1 (5) Фр. <0,1/<0,1 (11)
Джультета	1,28/0,16 (73)	11,20/6,32 (7)	Тн -Тр 4,84/4,03 (3) Тр. <0,1/<0,1 (4)
Валунистое	6,86/0,67 (42)		Тн. 0,86/0,29 (3)
Клен	2,67/0,89 (22)		Фр. 0,93/0,54 (4)

Примечание. 1. В числителе — максимальное содержание, в знаменателе средние содержания; в скобках — число анализов. 2. Тр. — тетраэдрит, Тн. — теннантит, Фр. — фрейбергит.

Свинец. Высокотоксичный элемент, относится к 1-му классу опасности. В тонкодисперсном состоянии, которое возникает при отработке месторождений и достигается на обогатительных фабриках, высокой токсичностью обладает большинство минералов Pb. *Основным минералом Pb в первичных рудах является галенит*, в малых количествах — сульфоантимониды Pb, клаусталит и др. В качестве элемента-примеси (0,п%) Pb отмечается в селенидах, теллуридах, сульфидах и сульфосолях Ag, а также в самородных Au и Ag. Присутствие Pb в этих минералах связано с микровключениями. В *зоне гипергенеза* галенит замещается англезитом, плюмбоярозитом и другими вторичными минералами, легко переходящими в растворимые формы.

Мышьяк. Токсичный элемент, относится ко 2-му классу опасности. Хотя арсенопирит и сульфосоли мышьяка даже в тонкодисперсном состоянии обладают в целом невысокой токсичностью, *оксиды As представляют серьезную опасность. Наиболее токсичны легкорастворимые и летучие соединения мышьяка с кислородом и водородом (арсин), образование которых возможно в процессе переработки руд.* Наиболее высокие концентрации As свойственны рудам, в которых развита *арсенопиритовая минерализация*, — содержание As в 3-5 раз выше, чем на остальных месторождениях. Другие собственные минералы As представлены реальгаром и аурипигментом, а также менее распространенными блеклыми рудами, Ag-As-сульфосолями, а также группой пирсеита-полибазита (табл. 7.4).

Таблица 7.4

Содержание мышьяка (мас. %) в различных минералах (Сахарова и др., 1993)

Месторождения	Группа пирсеита-полибазита	Группа блеклых руд	Ag-Sb сульфосоли
Карамкен	3,62/1,34 (7)	Фр. 8,7/2,21 (7)	Пр. 1,04/0,93 (3)
Кубака	—	Тн. 12,83/12,03 (2)	Пр. 5,35/1,53 (6)
Джультетта	5,70/3,03 (16)	Фр. 1,68/0,39 (8)	Ст. Н.о.
Валунистое	5,54/3,33 (5)	Тр. 8,25/2,85 (20)	Пр. 0,50/0,19 (14)
Клеи	2,03/1,75 (3)	Фр. 2,07/0,76 (28)	Мр. 1,37/0,83 (3)
		Фр. 1,14/1,14 (1)	—
		Тн. 22,58/21,08 (3)	Пр. 1,33/1,11 (3)
		Тр. 5,41/4,03 (8)	
Дукат	—	Фр. 7,86/3,14 (6)	
		Фр. 0,43/0,22 (2)	Пр. 0,43/0,17 (8)
			Ст. 0,46/0,09 (5)

Примечание: 1. В числителе — максимальное содержание, в знаменателе — среднее содержание, в скобках — число анализов. 2. Тр. — тетраэдрит, Тн. — теннантит, Фр. — фрейбергит, Пр. — пираргирит, Ст. — стефанит, Мр. — миаргирит.

Селен. Имеет повышенную токсичность, наряду с Hg проявляет тенденцию к накоплению в организме, относится ко 2-му классу опасности. *Главные минералы Se* — *науманнит, агвиларит*, Se-аналоги халькогенидов (Se-акантит, Se-канфилдит, Se-пираргирит и др.). В качестве микропримесной минеральной и изоморфной форм Se (до нескольких процентов) входит в самородные золото и серебро, акантит, полибазит. В качестве элемента-примеси Se отмечен в сфалерите, галените (до нескольких процентов).

Теллур. Высокотоксичный элемент, относится к 1-му классу опасности. *Минералами-концентраторами Te* являются: *гессит*, Te-канфилдит, реже — сервеллеит и сульфотеллуриды Ag, Pb, Bi. Чаще всего, Te в виде субмикроскопических образований присутствует в самородном золоте, науманните, агвиларите, сульфосолях Ag, галените.

Сурьма. Токсичный элемент, относится ко 2-му классу опасности. Во всех месторождениях *основные формы нахождения Sb* — *антимонит*, группа блеклых руд, группа пирсеита-полибазита, Ag-Sb-сульфосоли и интерметаллиды Ag и Sb (табл. 7.5), а также изоморфная и минеральная примесь в самородном серебре, акантите, галените и других сульфидах. Эти минералы в зоне развития вторичных руд могут переходить в сульфаты Pb, окисленные формы Hg (типа монтроидита), селениты и селенаты, теллулаты, а также в окисленные формы As и Sb — арсенолит, клаудетит (возможно, валентинит) и др. Все перечисленные формы легкорастворимы и высокотоксичны.

Таблица 7.5

Содержание сурьмы (мас. %) в различных минералах (Сахарова и др., 1993)

Месторождение	Алларгентум, дискразит	Ag-Sb сульфосоли	Группа пирсеита-полибазита
Карамкен	A, 15,15/13,98 (3)	Пр. 20,20/19,43 (3)	10,20/7,60 (7)
Кубака	—	Ст. 14,72/14,09 (2)	—
Джультта	A. 15,78/15,64 (2)	Пр. 22,72/21,42 (12)	10,43/5,78 (16)
		Ст. 16,82/14,78 (3)	
		Мр. 40,48/39,92 (3)	
Валунистое		—	9,09/5,23 /(5)
Клен	—	Пр. 20,92/20,68	8,06/7,31 (3)
		Ст. 11,06/11,06 (1)	
Дукат	A. 17,10/16,09 (6)	Пр. 24,84/22,12 (8)	— .
	Д. 27,13/24,33 (6)	Ст. 15,29/15,02 (5)	

Месторождение	Группа блеклых руд	Самородное серебро	Акантит
Карамкен	Фр. 26,00/21,39 (7)	—	3,60/0,83 (8)
Кубака	Фр. 26,93/25,02 (8) Тн. 10,74/10,38 (2)	1,41/0,47 (15)	—
Джульетта	Тр. 29,20/25,20 (20) Фр. 27,40/24,72 (28)	3,36/0,84 (13)	—
Валунистое	Фр. 24,13/24,13 (1)	0,45/0,16 (7)	—
Клен	Тр. 25,19/23,05 (8) Тн. 1,55/0,74 (3) Фр. 26,32/22,38 (6)	—	0,90/0,80 (2)
Дукат	Фр. 27,80/26,90 (2)	—	—

Примечание: 1. В числителе — максимальное содержание, в знаменателе — среднее содержание, в скобках — число анализов. 2. А. — алларгентум, Д. — дискразит, Пр. — пираргирит, Ст. — стефанит, Мр. — миаргирит. Тр. — тетраэдрит, Тн. — теннантит, Фр. — фрейбергит.

7.2. Процессы техногенного минералообразования и характеристика некоторых главных техногенных минералов

Важнейшая экологическая проблема, возникающая при отработке рудных месторождений — появление в окружающей среде токсичных веществ, элементы которых высвобождаются из разрушающегося минерального вещества. Сложность оценки экологических последствий освоения рудных месторождений состоит в том, что она зависит от нескольких важных обстоятельств:

1. от концентрации токсичных элементов в минеральных индивидах («потенциальная токсичность»);
2. от скорости высвобождения загрязнителей в окружающую среду.

Техногенные процессы при освоении рудных месторождений получили крайне широкое развитие. Разработка месторождений, ведение на них горных и технологических работ приводят к активизации физико-химических процессов, в результате которых образуются разнообразные техногенные минералы и минеральные образования.

Рудные месторождения разрабатываются, как правило, карьерами и штольнями. Этот процесс сопровождается формированием огромных пустот, отвалов пустых пород и огромных хвостохранилищ. В результате процессы, которые происходят с рудами в зоне гипергенеза, усиливаются, благодаря возрастающему механическому воздействию, доступу кислорода и воды. Происходит специфическое минералообразование, связанное с *техногенными растворами.*

Особенно интенсивно техногенные процессы протекают в зонах гипергенеза рудных месторождений, т.е. в окисленных рудах. Они переоформляют зону гипергенеза, расширяя ее границы в несколько раз, углубляя окислительные процессы и осуществляя вынос за пределы месторождений продуктов окисления. Меняется зональность профиля окисленных руд, а также естественный ход протекания химических реакций.

Вопросы техногенеза рассматривались на примере разных регионов и рудных полей (Урал, Норильск, ДВ России). Установлен масштаб техногенного преобразования медно-колчеданных руд Урала (Авдонин, 1984). Выявлены особенности техногенных минералов на сульфидно-касситеритовых месторождениях Дальнего Востока (Зверева, 1998). Установлено, что *в условиях техногенных процессов зона гипергенеза углубляется более, чем в два раза*. На примере Комсомольского и Кавалеровского районов были выделены основные стадии техногенного гипергенного минералообразования (табл. 7.6):

- - сульфатная,
- - сульфатно-арсенатная,
- - силикатно-гидроксидно-железистая.

Эти стадии связаны с эволюцией кислых, близонейтральных и щелочных растворов, а техногенные минералы кристаллизуются в широком диапазоне изменения pH.

Ранняя сульфатная стадия характеризуется интенсивным *экстрагированием из первичных минералов рудогенных элементов – Cu, Pb, Zn, Fe и S*. Окисление сульфидов начинается в сернокислых растворах с $\text{pH} < 3$ с образованием *комплексных катионов* $[\text{FeHSO}_4]^{+2}$, $[\text{FeHSO}_4]^+$, $[\text{CuHSO}_4]^{+4}$, $[\text{PbHSO}_4]$ и $[\text{ZnHSO}_4]^+$. Величина окислительно-восстановительного потенциала среды на начальном этапе окисления сульфидов +0,6 В. В результате постепенного разбавления растворов, повышения их pH, гидролиза указанных комплексов, начинается *кристаллизация основных и нормальных сульфатов*, таких как *ярозит, халькантит, познякит* – $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *брошантит, антлерит* и др. (табл. 7.6). Попутно происходит формирование гидрогётита.

Для минералов сульфатной стадии выявлены специфические парагенетические ассоциации (табл. 7.7). Первыми образуются *питтицит* – водный сульфоарсенат железа, *бедантит* – гидросульфоарсенат железа и свинца и сульфат железа - *ярозит*.

Позже происходит почти одновременная кристаллизация водного сульфата меди и цинка – *серпьерита* и гидросульфата меди – *познякита*, которые имеют тесные срастания друг с другом. Водный гидросульфат меди и алюминия – *вудвардит*, водный сульфат меди и цинка – *ктенасит* и водный гидросульфат меди – *роуволфит* образуются еще позже, также как и *брошантит*. *Гидроксиды железа* формируются многократно (табл. 7.8).

Таблица 7.6.

Минералы, характерные для стадий гипергенеза на оловорудных месторождениях Комсомольского и Кавалеровского районов ДВ России (Зверева, 1998)

Стадии			
Кислая (сульфатная)	Близнеитральная (сульфатно-арсенатная)	Щелочная (силикатно-гидроксидно-железистая)	Техногенез (преимущественно сульфатная)
Гидрогётит Гипс Питтицит Бедантит Ярозит Халькантит Серпиерит Познякит Вудвардит Ктенасит Гоуволфит Брошантит Англезит Антлерит Линарит Биверит Алуминит Плюмбоярозит	Гидрогётит Бедантит Миметезит Англезит Оливенит Скородит Клиноклаз Дюфтит Байлдонит	Гидрогётит Гематит Лепидокрокит Трипугиит Гидроксиды марганца Скородит Вивианит Псевдомалахит Пироморфит Ванадинит Малахит Азурит Церуссит Смитсонит Кальцит Нонтронит Яхонтовит Хризоколла Гидромусковит Каолинит Виллемит Стильпномелан Кварц Опал	Гипс Роценит Глоккерит Питтицит Фиброферрит Халькантит Серпиерит Познякит Вудвардит Ктенасит Роуволфит Скородит Церуссит Ростит Лискирдит Эвансит Кальцит Алюмогидрокальцит Гидраргиллит Гизингерит Аллофаноиды

Кислая (сульфатная) стадия установлена на всех месторождениях Комсомольского и Кавалеровского районов. Наиболее ярко она проявлена на медно-оловянных месторождениях Фестивальное и Высокогорское и приурочена, в основном, к слабоокисленным рудам.

Таблица 7.7.

Гипергенные минералы оловорудных месторождений ДВ России (Зверева, 1998)

Сульфаты	
Халькантит $\text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Антлерит $\text{Cu}_3[\text{SO}_4](\text{OH})_4$
<u>Ктенасит $(\text{Cu,Zn})_5[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$</u>	Англезит $\text{Pb}[\text{SO}_4]$
Брошантит $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_8$	Линарит $\text{PbCu}[\text{SO}_4](\text{OH})_2$ Биверит $\text{Pb}(\text{Cu,Fe,Al})_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$
<u>Познякит $\text{Cu}_3[\text{SO}_4](\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$</u>	<u>Гипс $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</u>
<u>Роуволфит $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</u>	<u>Роценит $\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$</u>
<u>Серпиерит $(\text{Cu,Zn})_5[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$</u>	<u>Фиброферрит $\text{Fe}^{+3}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$</u>
<u>Вудвардит $\text{Cu}_4\text{Al}_2[\text{SO}_4](\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$</u>	<u>Глоккерит $\text{Fe}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_{10}(1-3)\text{H}_2\text{O}$</u>
Ярозит $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$	<u>Растит $\text{Al}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$</u>
	<u>Плюмбоярозит $\text{PbFe}_6[\text{SO}_4]_4(\text{OH})_{12}$</u>
Карбонаты	
Малахит $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$	Смитсонит $\text{Zn}[\text{CO}_3]$
Азурит $\text{Si}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$	Аурихальцит $(\text{Zn,Cu})_5[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_6$
Церуссит $\text{Pb}[\text{CO}_3]$	Сидерит $\text{Fe}[\text{CO}_3]$
<u>Кальцит $\text{Ca}[\text{CO}_3]$</u>	Магнезит $\text{Mg}[\text{CO}_3]$
	<u>Алюмогидрокальцит $\text{CaAl}_2[\text{CO}_3]_3(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$</u>
арсенаты	
Оливенит $\text{Cu}_2[\text{AsO}_4](\text{OH})$	<u>Церулеит $\text{CuAl}_4[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$</u>
Бедантит $\text{PbFe}_3^{+3}[\text{AsO}_4]\{\text{SO}_4\}(\text{OH})$	Клиноклаз $\text{Cu}_3[\text{AsO}_4](\text{OH})_3$
Скородит* $\text{Fe}^{+3}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Байлдонит $\text{Cu}_3\text{Pb}[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_2$
	Дюфтит $\text{CuPb}[\text{AsO}_4](\text{OH})$
	<u>Лискирдит $(\text{Al,Fe}^{+3})[\text{AsO}_4](\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$</u>
	<u>Питтицит $\text{Fe}_2^{+3}[\text{AsO}_4][\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$</u>
	Миметезит $\text{Pb}_5[\text{AsO}_4]_3 \cdot \text{Cl}$
Ванадаты	
	Ванадинит $\text{Pb}[\text{VO}_4]_3\text{Cl}$

Сульфатно-арсенатная стадия приурочена, главным образом, к полуокисленным рудам и характеризуется преобладанием *арсенатов Cu, Pb и Fe* (оливенит, клиноклаз, байлдонит и др.). Типичная последующая очередность в минералообразовании:

Бедантит → миметит + англезит (тесные сростания).

Дюфтит → байлдонит – > скородит – > клиноклаз.

Гидроксиды железа (гидрогётит) и здесь формируются неоднократно.

Таблица 7.8.

Минералы зоны окисления оловорудных месторождений ДВ России (Зверева, 1998)

Широко распространенные	Мало распространенные
Самородные элементы и сульфиды	
Медь самородная Cu	
Халькозин Cu ₂ S	
Ковеллин CuS	
Борнит Cu ₅ FeS ₄	
Марказит FeS ₂	
Кермезит Sb ₂ S ₂ O	
Оксиды и гидроксиды	
Куприт Cu ₂ O	Пиrolюзит MnO ₂
Тенорит CuO	Криптомелан K(Mn ⁺² Mn ⁺⁴) ₄ O ₁₆
Гидрогетит FeOOH·nH ₂ O	Голландит Ba(Mn ⁺² Mn ⁺⁴) ₈ O ₁₆
Гематит Fe ₂ O ₃	Псиломелан (Ba,Mn ⁺²) ₃ Mn ⁺⁴ ₈ (OH) ₆ O ₁₆
Лепидокрокит FeOOH	Халькофанит ZnMn ₃ O ₇ ·3H ₂ O
Трипугит FeSb ₂ O ₆	Рансьерит (Mn,Ca)O MnO ₃ ·nH ₂ O
Кварц SiO ₂	Тодорокит (Mn ⁺² , Ca, Mg) ₂ Mn ⁺⁴ ₅ O ₁₂
Гидраргиллит Al(OH) ₃	Бернессит (Ca,Na)Mn ₇ O ₁₄ ·2.8H ₂ O

Эта стадия ярче выражена на месторождениях собственно оловянного типа (Придорожное, Солнечное, Дубровское и Хрустальное), в которых распространен *арсенопирит*, слабее – на месторождениях медно-оловянных руд и совсем слабо – в олово-полиметаллических рудах.

Силикатно-гидроксидно-железистая стадия тяготеет к глубокоокисленным рудам. Характерные минералы, формирующиеся в эту стадию: силикаты, кварц, опал, оксиды и гидроксиды Fe и Mn. Обычны также карбонаты, фосфаты и ванадаты, свидетельствующие об активности в растворах соответствующих анионов. Величина pH растворов выше 7. Среди индивидуализированных слоистых силикатов первым *образуется нонтронит*, затем *яхонтовит* – Cu_{1,5}Fe[Si₄O₁₀](OH)₂·3H₂O, а далее *хризоколла*. В целом, карбонаты обычно предшествуют силикатам. Малахит выделяется позже азурита. *Вивианит* и *скородит* интенсивно замещаются гидроксидами железа. После отложения лимонита идет образование *гидромусковита, стильномелана, аллофана и кварца*, что связано с процессом преобразования гелей под влиянием поровых растворов, богатых K, Na, Cu, Si и Al. Отложение гидрогетита происходит неоднократно. В ассоциации с гидрогетитом

появляются *гематит* и *лепидокрокит*. Последовательность образования гидроксидно-железистых минералов представляется следующей:

гидрогётит —> гематит —> лепидокрокит.

Силикатно-гидроксидно-железистая стадия хорошо прослеживается на всех рудопрооявлениях Комсомольского и Кавалеровского районов. Типичным минералом этой стадии является *гизингерит* – $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Техногенная стадия проявлена практически на всех рудопрооявлениях в *широком диапазоне изменения pH растворов* от 3 до 8. Техногенные образования (табл. 7.9) представлены мощными (до 50 см) корками, натеками, сталактит-сталагмитовыми образованиями, прожилками, развитыми в рудной массе, во вмещающих породах, на крепи, кровле и стенках горных выработок.

Таблица 7.9

Техногенные минералы оловорудных месторождений Дальнего Востока (Зверева, 1998)

Оксиды и гидроксиды	
Гидраргиллит $\text{Al}(\text{OH})_3$	
Сульфаты	
<u>Ктенасит $(\text{Cu,Zn})_5[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$</u>	<u>Гипс $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</u>
<u>Познякит $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$</u>	<u>РОЦЕНИТ $\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$</u>
<u>Роуволфит $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</u>	<u>Фиброферрит $\text{Fe}^{+3}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$</u>
<u>Серпиерит $(\text{Cu,Zn})_5[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$</u>	<u>Глоккерит $\text{Fe}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_{10} (1-3)\text{H}_2\text{O}$</u>
<u>Вудвардит $\text{Cu}_4\text{Al}_2[\text{SO}_4](\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$</u>	<u>Растит $\text{Al}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$</u>
<u>Плюмбоярозит $\text{PbFe}_6[\text{SO}_4]_4(\text{OH})_{12}$</u>	
Карбонаты	
<u>Кальцит $\text{Ca}[\text{CO}_3]$</u>	<u>Алюмогидрокальцит $\text{CaAl}_2[\text{CO}_3]_3(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$</u>
арсенаты	
<u>Церулеит $\text{CuAl}_4[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$</u>	
<u>Лискирдит $(\text{Al,Fe}^{+3})[\text{AsO}_4](\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$</u>	
<u>Питтицит $\text{Fe}_2^{+3}[\text{AsO}_4][\text{SO}_4](\text{OH}) \text{ nH}_2\text{O}$</u>	
Силикаты	
<u>аллофан $\text{mAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{nSiO}_2 \cdot \text{pH}_2\text{O}$</u>	<u>гизингерит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$</u>

Техногенные образования могут быть мономинеральными: познякит – $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, серпиерит – $\text{CaZnCu}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ктенасит – $\text{ZnCu}_4[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, вудвардит – $\text{Cu}_2\text{Al}[\text{SO}_4]_{0,5}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, роуволфит – $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Они могут состоять из двух минералов: смеси водных фосфатов и

арсенатов Al (эвансит + лискирдит, эвансит + церулеит); смеси водных сульфата и арсената Fe (скородит + фиброферрит); смеси водных сульфата и силиката Fe (моккерит + гизингерит). Смеси техногенных минералов могут иметь весьма сложный состав. В Cu-Sn рудах – это халькантит + познякит + серпиерит + вудвардит + эвансит + церулеит + лискирдит. В Sn рудах – это халькантит + ктенасит + питтицит + роценит. В Sn-Pb-Zn рудах – это халькантит + ктенасит + роуволфит. **Полиминеральные техногенные образования** представлены как хорошо раскристаллизованными образцами, так и весьма тонкодисперсными или рентгеноаморфными. Макроскопически среди них выделяются образования белого, желтого, зеленого и голубого цвета разных оттенков.

Белые порошковатые, плотные и пористые корки техногенного происхождения содержат рентгеноаморфное весьма тонкодисперсное вещество, представленное изотропными микроагрегатными частицами. Так как пробы рентгеноаморфны, то точная диагностика их затруднена, но, учитывая химический состав (табл. 7.10), расчет анализов на минералы проводится следующим образом:

1. по содержанию CO_2 – *кальцит* или *алюмогидрокальцит* (в случае недостатка CaO, на имеющийся CO_2) – $\text{CaAl}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
2. расчет по SO_4 дает *гипс*, а в пробах, где практически отсутствует CaO, химический анализ рассчитан на *ростит* $\text{Al}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
3. SiO_2 и Al_2O_3 связаны в аллофаноидный продукт, а остаток Al_2O_3 и H_2O отнесен к *гидраргиллиту*.

Наличие в пробах карбонатов и силикатов контролируется методом ИК- спектроскопии. Расчет обусловлен спецификой химического состава белых продуктов техногенеза: высокое содержание Al, O и H_2O , меньшее - SiO_2 , заметная роль CaO. Рудные элементы в белых продуктах техногенеза содержатся в ограниченном количестве. В редких случаях, рентгеновским методом в образцах выявлены *диксит* и *тосудит*. Результаты пересчета химических анализов смесей (табл. 7.10) показывает, что они имеют разный минеральный состав. Выявлены образцы, представленные мономинеральной фазой – аллофаном. Другой образец содержит аллофан и ростит. Есть более сложные смеси, которые содержат аллофан + алюмогидрокальцит + халькантит, а также гидраргиллит + аллофан и гипс. Обычны смеси, которые состоят из гидраргиллита, аллофана, гипса и кальцита. В зоне гипергенеза встречаются также белоснежные образования в виде корочек мощностью до 1 см, представляющие собой мономинеральные образцы. Они также рентгеноаморфны, их химический состав обычно отвечает формулам гипса или кальцита.

Таблица 7.10.

Химический и минеральный состав белых продуктов техногенеза (вес. %)

(Зверева, 1998)

Компоненты	Арсеньевское – Sn-Pb-Zn		Дубровское – Sn			Хрустальное – Sn
SiO ₂	8.2	13.60	3.20	1.90	1.30	55.70
Al ₂ O ₃	41.0	39.78	34.32	36.4	33.3	30.50
Fe ₂ O ₃	0.8	0.6	0.15	0.19	0.35	0.66
CaO	1.6		11.41	10.5	12.9	0.03
MgO	0.03	0.05	0.09	0.05	0.07	0.24
CuO	0.53	1.87	0.02	1.10	2.07	0.01
ZnO	0.12	0.34	0.09	0.33	0.10	0.01
SO ₄	7.14	3.50	3.93	4.13	3.97	0.23
CO ₂	3.70	3.70	1.50	5.44	4.47	
H ₂ O	37.52	34.82	45.04	39.7	40.8	12.48
Сумма	99.35	99.66	99.28	99.5	99.4	99.86
Аллофан	76	76	12	36	28	100
Гидраргиллит			82	50	60	
Алюмогидро- кальцит	14					
Кальцит				8	6	
Халькантит	10					
Гипс			6	6	6	
Ростит	24					

Образование *высокоглиноземистых белых продуктов техногенеза* на изученных оловорудных месторождениях происходит из слабокислых и близнейтральных растворов, формирующихся в условиях *глубокого выветривания* вмещающих оруденение кварц-слюдистых метасоматитов и осадочно-вулканогенных комплексов.

Техногенные образования голубого цвета на месторождениях Комсомольского и Кавалеровского районов кристаллизовались из *слабокислых растворов рудничных вод при pH около 5*. Эти порошковатые и плотные корочки также содержат *рентгеноаморфное* тонкодисперсное вещество, представленное микроагрегатными частицами. Расчет их химических анализов (табл. 7.11) на минералы был проведен следующим образом:

- по содержанию CO₂ – кальцит, алюмогидрокальцит и малахит;

- по SO_4 – халькантит и вудвардит;
- SiO_2 и Al_2O_3 связаны в преобладающий в составе проб аллофаноидный продукт, избыток в пробе Al_2O_3 и H_2O отнесен к гидраргиллиту.

Таблица 7.11.

Химический и минеральный состав голубых продуктов техногенеза (вес. %)

(Зверева, 1998)

Компонеты	Дубровское - Sn	Высокогорское – Cu-Sn		Фестивальное – Cu-Sn	
CuO	5,95	2,75	4,06	8,50	9,20
SiO ₂	9,20	12,6	2,70	2,40	
Al ₂ O ₃	33,15	32,97	36,86	7,80	4,40
Fe ₂ O ₃	0,34	1,40	0,93	7,80	4,40
CaO	6,94	1,66	5,82	5,80	5,15
MgO	0,12	0,09	0,02	1,10	0,10
ZnO	0,58	0,25	0,39	1,00	2,80
SO ₄	2,93	1,86	3,40	5,65	
CO ₂	2,75	8,37	0,73	7,5	4,40
H ₂ O	37,57	37,27	44,42	33,80	32,60
Сумма	99,53	99,25	99,33	99,50	99,60
Аллофан	75	86,2	20	1,3	
Гидраргиллит		70		82	58
Вудвардит	21				
Халькантит		6	10	2	2
Алюмогидро-кальцит		8			
Кальцит	4			8	7
Малахит				10	

Из пересчета химических анализов видно, что первый образец состоит из аллофана, вудвардита и кальцита; второй и третий – из аллофана, реже гидраргиллита (обр. 3), халькантита и алюмогидрокальцита. Образцы 4 и 5 – гидраргиллитовые. Аллофан и халькантит присутствуют в обр. 5, а малахит – в обр. 4. Образцы 1,4 и 5 содержат кальцит.

Наличие в пробах карбонатов, сульфатов и силикатов подтверждено ИК-спектроскопией. Рудные компоненты в голубых продуктах техногенеза содержатся в весьма ограниченном количестве и только содержание CuO заметно выше. В некоторых

пробах аллофаноидов отмечается примесь ZnO , CuO , CaO , SO_4 и CO_2 .

Техногенные образования, состоящие из одной или двух фаз, обнаружены только на одном Sn-руднике. На остальных белые и голубые техногенные пробы состоят из 3-х и 4-х минералов, где преобладающими являются аллофаноиды (до 86%), гидраргиллит (до 82%), халькантит (22%), алюмогидрокальцит (14%), кальцит (8%), гипс (6%). Вудвардит, ростит и малахит отмечаются редко.

Изучение месторождений с различным типом оруденения показало, что *профиль зоны окисления на разных месторождениях отличается и эти особенности связаны как с типом руд, так и со способом их отработки.*

На месторождениях медно-оловянного типа гипергенный профиль осложнен тем, что процессы вторичного сульфидного обогащения известны здесь на нескольких, близких к поверхности горизонтах.

На рудопроявлениях собственно оловянного типа горизонт глубокоокисленных руд выражен слабее, также как и процессы вторичного сульфидного обогащения.

Отсутствие карьера влияет на степень техногенеза. Это не позволило развиваться мощному и хорошо сформированному горизонту глубокоокисленных руд на таких месторождениях.

Зафиксирована следующая *специфика зоны гипергенеза отдельных типов месторождений в зависимости от первичного состава руд.*

Высокая концентрация халькопирита в медно-оловянных рудах вызывает интенсивное проявление сульфатной стадии и *техногенного образования сульфатов меди* (серпирита, вудвардита, халькантита и др.).

Преобладание арсенопирита в рудах создает возможность для яркого проявления сульфатно-арсенатной стадии и таких минералов, как оливинит, клиноклаз, байлдонит. Присутствуют также питтицит, церулеит или лискирдит с эванситом, и *техногенный скородит с фиброферритом.*

Значительные количества первичных минералов железа (пирит и пирротин) и их интенсивное окисление на сульфатной стадии способствовало образованию раннего гидрогётита и **техногенных минералов – сульфатов железа** (*роценита, глоккерита, фиброферрита и др.*).

Гидроксиды железа наиболее интенсивно развиты на месторождениях *медно-оловянного и полиметаллического типов*, так как на этих рудопроявлениях больше гипогенных сульфидов (халькопирит, галенит и сфалерит), которые легче окисляются.

Карбонаты меди (малахит и азурит) шире распространены в глубокоокисленных медно-оловянных рудах, а *силикаты меди* (хризоколла, яхонтовит и др.) – в рудах медно-оловянного и собственно оловянного типов.

Важно отметить практически полное отсутствие в составе окисленных руд изученных месторождений гипергенных минералов олова. Sn было вынесено за пределы месторождений и рассеяно в различных гипергенных образованиях, причиной чего явились:

- 1) высокая устойчивость касситерита в процессах окисления руд,
- 2) подчиненная роль станнина в первичных рудах по сравнению с касситеритом,
- 3) глубокая проработанность оловянных руд в зоне гипергенеза.

На всех объектах четко прослеживаются геологические факторы, контролирующие специфику стадийности гипергенеза. **Активно проявлены минералы современного техногенного образования** (*гизингерит, аллофаноид* и др.), которые присутствуют во всех месторождениях. Между зональностью и стадийностью формирования окисленных руд выявлена вполне определенная зависимость.

- сульфатная стадия связана с формированием слабоокисленных руд, т.е. с началом процесса гипергенеза,
- сульфатно-арсенатная стадия связана с полуокисленными рудами,
- силикатно-гидроксидно-железистая стадия связана с глубокоокисленными рудами (железной шляпой).

Техногенная стадия может быть проявлена в любой из этих стадий по всему профилю – от глубокоокисленных до слабоокисленных руд.

- **Минеральные образования техногенного генезиса** (*гизингерит, аллофаноид* и др.) – это полиминеральные рентгеноаморфные смеси стехиометрического состава.
- **Все техногенные полиминеральные формы содержат значительно больше в своем составе Si, Al, Fe и H₂O.**
- **Гипергенные минералы отличаются от техногенных полностью сформированной структурой, меньшим содержанием воды в ней и однородностью состава.**

Техногенная минерализация связана с наиболее активной отработкой руд, а следовательно, доступом агентов выветривания. Она является *индикатором многих процессов, наносящих ущерб окружающей среде (повышенная концентрация токсичных веществ в воде, засоленность грунтов, присутствие в строениях и конструкциях минерализованных растворов, интенсивная коррозия металлов и пр.) и здоровью людей,*

живущих в рудных районах. Для минимизации экологических последствий этих процессов весьма важны минералогические исследования, проводимые по разным направлениям:

1. экспериментальные работы по деструкции сульфидов и арсенидов;
2. эксперименты по уточнению электрохимического механизма окисления арсенидов, сульфидов и сульфоарсенидов;
3. исследования деструкции минералов (карбонаты, оксиды, силикаты, сульфиды) **при микробиологическим** воздействию;
4. разработка концепции «окисления минералов», базирующейся на представлениях о донорно-акцепторном и кислотно-основном механизме процесса;
5. разработка концепции устойчивости минералов в гипергенезе (техногенезе).

7.3. Пожароопасность руд

Серьезную опасность представляет возможность самовозгорания отвалов из-за присутствия в них соединений серы, причем процесс усиливается в дождливые сезоны из-за окисления пирита и действия тионовых бактерий. В середине XX века в Мировом горело около 7000 тонн терриконов (40%). В поверхностных условиях рудные минералы активно взаимодействуют с таким распространенным агентом окисления, как кислород. Это экзотермическая реакция, которая сопровождается разогреванием рудной массы. *Возникает возможность самовозгорания руды в условиях ее естественного залегания и хранения.* В результате происходит не только интенсивное изменение качества руды, но и **пожары** в складских помещениях и подземных выработках. На примере медно-никелевых руд Талнахского месторождения была выявлена (Коваленко и др., 1984) зависимость окисляемости и самовозгораемости руд от температуры и влажности среды, что важно учитывать при её транспортировке и длительном хранении, а также при технологической переработке. *Процессы сорбции атмосферного кислорода поверхностью руды, скорость повышения ее температуры и ее пожароопасность взаимосвязаны.* **Пожароопасность руд** вызывает необходимость решения важных практических задач, таких, как: выбор систем подземной отработки, исключение магазинирования руды, соблюдение правил ее хранения, транспортировки и технологической переработки.

Показателем самовозгораемости руды служит интенсивность взаимодействия рудных минералов с кислородом. Она определяется сорбционными свойствами

минеральной поверхности через констату сорбции кислорода, используемую также для характеристики самовозгораемости природных углей. Чем выше эта константа, тем в большей степени руда (минерал) склонна к самовозгоранию. В настоящее время для некоторых месторождений составлены классификации руд на основе константы сорбции кислорода U . Например, для месторождений Норильска эта константа находится в пределах 0,0018—0,0734 мл/г-ч. Особенно опасна чрезвычайно легкая самовозгораемость пирротиновых руд — именно они имеют наиболее высокое значение U , самонагреваясь со скоростью до 30° в сутки. Минимальной константой сорбции кислорода характеризуются руды пентландит-халькопиритового типа. По величине U норильские руды классифицируются на три основные группы:

1. $U > 0,022$ мл/г-ч — руды, весьма склонные к самовозгоранию;
2. $U = 0,021—0,008$ — руды, склонные к самовозгоранию
3. $U < 0,008$ — руды, мало склонные к самовозгоранию.

Константа сорбции кислорода определяется экспериментально, путем проведения опытов с использованием навесок минерала или руды при крупности зерна 0,25—0,50 мм. Расчет константы проводится по формуле:

$$U = [V(B-23,8)/Ht \cdot 760] \ln(1-C_0)C_a/C_0(1-C_a)$$

- навеска - H
- объем воздуха в сорбционном сосуде - V мл,
- время сорбции t (ч),
- барометрическое давление в начале сорбции – в мм ртутного столба,
- содержание кислорода в воздухе сосуда в начале опыта – C_0 ,
- содержание кислорода в воздухе сосуда в конце опыта – C_a ,
- доли 1 – данные газового анализа воздуха.

Учитывается температура среды и соответствующая ей упругость пара воды в сорбционном сосуде, а также влажность пробы. Величина U по своему смыслу является кинетической, характеризующей реакцию окисления минерала, как процесс, идущий с определенной скоростью. Установлено, что *константа сорбции кислорода постепенно меняется*:

1. во времени,
2. с изменением характера поверхности минерала,
3. от тонкостей химического состава руды (возрастает в одном и том же типе руды при увеличении ее железистости),

4. зависит от степени объемной влажности проб (максимальна при умеренной влажности и минимальна, когда проба сухая или полностью покрыта водой).

Имеется и еще ряд условий, влияющих на характер взаимодействия минеральных зерен с кислородом, поэтому большое внимание уделяется исследованию этих явлений в различных типах руд, например, для арсенидов. Константы сорбции кислорода арсенидных проб оказались следующими: у сафлорита—0,0111; шмальтина—0,0244 у смеси арсенидов—0,1448 мл/г-ч. Таким образом, результаты опытов показали высокую химическую активность арсенидов в реакциях с кислородом воздуха. *Шмальтин оказался в этом отношении очень близким к природным углям, а никелин - раммельсбергитовые руды в 5 раз активнее.* Из этого видно, что **арсенидные руды принадлежат к категории весьма пожароопасных**. Результаты, полученные в этих экспериментах, полностью соответствуют данным по изучению окисляемости арсенидов Co и Ni другими методами (Яхонтова и др. 1989).

Изучение техногенного окисления руд показало, что процесс **окисления рудных минералов кислородом** – трехфазный, так как имеется две границы раздела: минерал — гипергенный раствор и гипергенный раствор — кислород. Основными стадиями процесса являются (рис. 7.6):

1. абсорбция кислорода гипергенным раствором (растворение);
2. диффузия растворенного кислорода к поверхности окисляющегося минерала (внешняя диффузия);
3. диффузия кислорода через окисляющийся минерал (внутренняя диффузия);
4. химическое взаимодействие на поверхности окисляющегося минерала;
5. отвод продуктов реакции в объем раствора.

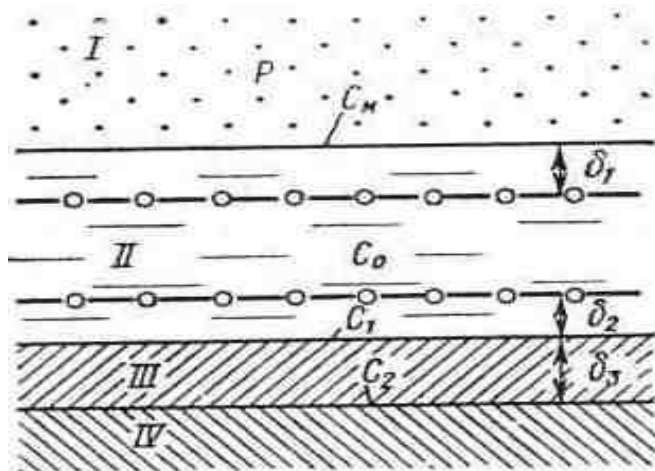


Рис. 7.6. Схематическое изображение модели гипергенного экстрагирования с участием кислорода (Зеликман и др., 1975)

Если реакция необратима, то скорость процесса определяется кинетикой первых четырех стадий. Когда *лимитирующей стадией является абсорбция газа*, уравнение скорости приводится к виду:

$$J = Di/\delta_1 * 1/K * P * Sg/St$$

- j — поток необратимой химической реакции;
- Di — коэффициент диффузии газа в растворе;
- K — константа Генри;
- P — давление газа;
- δ_1 — толщина диффузионного слоя у границы жидкость—газ;
- Sg и St — площади соответствующих поверхностей раздела.

Наряду с экспериментальными исследованиями сорбции кислорода весьма полезна информация по изучению газового состава атмосферы, контактирующей с окисляющимися рудами в естественных и техногенных условиях. Показателен пример *месторождений Норильского района*. Здесь происходит **техногенное окисление руд**, связанное с их добычей, хранением на складах и перевозкой в судовых трюмах. При этом возникает целый ряд проблем, требующих минералогических исследований:

- нужно изучить влияние на окисление руд их первичного состава и текстуры,
- нужно изучить воздействие процесса изменения сульфидов на состав рудничной, складской и трюмной атмосферы.

Минеральный состав норильских руд довольно сложен, обычно выделяют несколько главных промышленных типов: существенно пирротиновые, халькопиритовые, кубанитовые, талнахитовые, халькозиновые руды вкрапленного и массивного сложения.

Состав рудничных вод сульфатный, что свидетельствует о происходящем окислении сульфидов (рН 5—7, Eh 0,14—0,4 В). На поверхности окисляющейся руды развиваются гипергенные образования. Первое место принадлежит *четырехводным и шестиводным сульфатам железа и никеля (купоросам)*, покрывающим зерна рудных минералов зеленоватыми, желто-лимонными и голубыми пленками и корочками. Эти минералы имеют сезонный характер, т.к. легко растворяются в воде. В ходе отработки руд в подземных выработках и в складских помещениях наблюдается *существенная потеря кислорода*. Было установлено, что в течение первых двух суток количество кислорода снижается почти на 20%. Параллельно происходит изменение рудной поверхности — участки с пирротинном интенсивно окисляются, тогда как халькопирит остается

неизменным (Пихлак, Ильчук, 1972). Опыты показали, что **интенсивность процессов окисления зависит от состава руд**. Было экспериментально установлено быстрое окисление (анодное растворение) пирротина в составе массивных пирротин-халькопиритовых и пирротин-кубанитовых руд при ЭП = +0,2В. В тех же условиях во вкрапленных рудах пирротин устойчив.

7.4. Минералогия горелых угольных отвалов

На сегодняшний день проблема изучения явлений, связанных с процессами горения отвалов, обсуждается очень широко. Горение органического топлива и сопряженные с ним преобразования осадочных пород – явления грандиозные и по масштабам и по последствиям. Сведения об угольных пожарах в Центральной Азии содержались в сочинениях Плиния Старшего (24-79 г.н.э.), у средневековых арабских географов, в древнекитайских хрониках, в трудах В. А. Обручева. В научной литературе описания этих объектов появляются с 1884г., когда были изучены горельники Дорсета в Англии. Следует отметить, что это явление широко распространено не только в связи с добычей углей и руд, но и в геологическом прошлом. Возгоранию, при наличии внешнего источника воспламенения, подвержены все категории ископаемого органического топлива. Пирометаморфизм проявляется при формировании комплексов горелых пород, генетически связанных с пожарами в углесодержащих, битуминозных и нефтеносных толщах. В природных и промышленных условиях самовозгоранию подвержены бурые, каменные и коксующиеся угли, торф, горючие сланцы, битумы, асфальтены, нефть. Хотя они не относятся к разряду самовоспламеняющихся веществ, но они способны гореть в штабелях. При окислении и возгорании крупных скоплений каустобиолитов нередко возникают *пожары*. **Для углей** вероятность возгорания резко возрастает в разрыхленном материале, поскольку в данном случае существенно облегчается доставка кислорода к топливу. *Пожароопасные ситуации в горных выработках* возникают вследствие накопления отбитого угля; дезинтеграции целлика, закладки выработанного пространства смесью породы и горючих материалов. Самовозгорание происходит не по всему пласту, а в отдельных гнездах, что объясняется неравномерным распределением струй воздуха. На земной поверхности пожароопасными являются значительные массы рыхлого угля и углесодержащих пород, сконцентрированные на складах, в породных отвалах, в надшахтных зданиях, в помещениях обогатительных фабрик и сортировок угля.

Существуют свои закономерности **возникновения очагов самовозгорания**. Они располагаются с наветренной стороны на высоте до 1м от основания штабеля и на глубине 0,5м от поверхности. Самовозгорание штабелей обусловлено циркуляцией в них воздуха и

условиями теплоотдачи. К факторам, усиливающим циркуляцию, относятся:

- высота штабеля (чем она больше, тем интенсивнее вертикальные движения воздуха внутри него);
- сортировка угля по крупности (в местах скопления крупных кусков создаются воздушные каналы);
- пористость штабеля;
- окисление пирита и марказита.

Углистое вещество в этих условиях относительно устойчиво, но неустойчивыми минералами оказываются сульфиды железа – пирит и марказит. При участии тионовых бактерий процесс их окисления происходит чрезвычайно интенсивно. Поскольку **реакция окисления пирита экзотермична**, это приводит к ускорению процесса, в который вовлекается и органическое вещество. При самовозгорании отвал превращается в химический реактор, выбрасывающий в окружающую среду значительные объемы вредных веществ в виде газообразных и твердых продуктов.

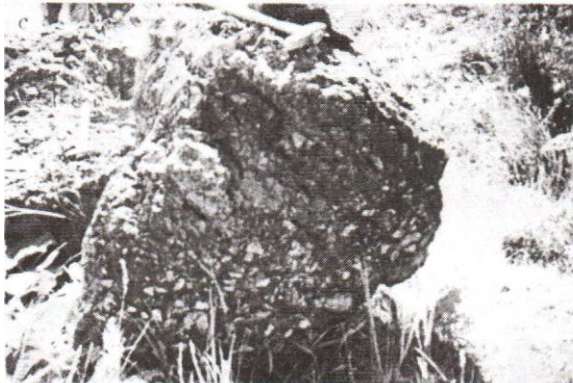
Пожары каустобиолитов, как основной источник пирометаморфических преобразований, имеют свои особенности.

- *Стремительный подъем температуры* в зоне горения до величин, превышающих 900°C .
- *Конвективный перенос тепла* и масс, происходящий вдоль границы пласта и вертикально вверх.
- Газификация (*пиролиз*) топлива в зонах с затрудненным доступом кислорода.
- Появление потоков *восстановленных горючих газов*, их воспламенение в контакте с окислителем, возникновение высокотемпературных газовых факелов. При горении нефти температура достигает 2400°C ; при пожарах углей в коренном залегании – 1300°C .

Газовый режим в зоне пиролиза является восстановительным и преимущественно контролируется равновесием $\text{C}-\text{CO}$. При $T > 1000^{\circ}\text{C}$ отношение CO/CO_2 больше единицы и повышается с ростом температуры. В результате горения и разложения каустобиолитов образуются, мигрируют сквозь зону пожара, вступают в реакционные взаимодействия и выносятся в атмосферу соединения кислорода, серы, азота и углерода: H_2O , CO , NH_4 , NO , SO_2 , CS_2 , H_2S , CO_2 , а также широкий спектр углеводородных соединений. Эти **газообразные продукты реакций горения и пиролиза агрессивны по отношению к окружающей среде**.

7.4.1. Строение и состав горелых отвалов

В процессе добычи угля отходы шахт и обогатительных фабрик складировались в отвалы разных типов: хребтовидные, плоские и терриконы. До 1980 г отсыпались **терриконы** – конические отвалы высотой до 70м и объемом до 1млн. м³ (рис. 7.7).



*Рис. 7.7. Элементы техногенного ландшафта Челябинского угольного бассейна:
а - террикон шахты «Куллярская»;
б – террикон шахты N 244;
с - глыбы отвального спека (фрагменты клинкера, сцементированные парабазальтом) у подножья террикона шахты N 242;
д - хребтовидный отвал шахты N 222;
е - слоистое строение горелого террикона шахты N 245 (красный клинкер и «черный блок», вскрытые экскаваторным забоем).
(Чесноков, Щербакова, 1991)*

Пористость терриконов достигает 30%. Они имеют четко выраженное слоистое строение (см. рис. 7.7) из-за чередования крупнообломочных слоев со слоями мелочи. Крупные глыбы скатываются к подошве, а мелкий материал (чаще всего глинистый) накапливается у вершины. Движение воздуха внутри террикона и горячих газов к поверхности отвала более интенсивно в крупнообломочных слоях. Здесь происходит наиболее высокотемпературная переработка сырого материала (спекание, плавление).

7.4.2. Минералообразование в горелом терриконе

Из-за высокой пористости, большая часть объема террикона претерпевает обжиг при свободном доступе воздуха. Горелые породы (преимущественно клинкеры), возникающие в ходе этого процесса, являются продуктами окислительного обжига. Соответствующие участки легко распознаются, благодаря пропитке тонкодисперсным *гематитом*. Они окрашены в различные оттенки красного и коричневого цветов. Более низкотемпературные пирогенные продукты остаются рыхлыми – это *желтый и розовый горельник* (Чесноков, Щербакова, 1991). *Желтые* продукты начальной стадии обжига, составляют основу слабо горевших, чаще всего небольших, терриконов. *Розовые* отвечают среднетемпературной стадии обжига в окислительной среде и присутствуют во всех отвалах. *Клинкер* составляет высокотемпературный продукт пирогенного преобразования пелитов и является основным компонентом интенсивно горевших отвалов.

Куски *окаменелого дерева* – второй по распространенности компонент терриконов. Минеральный состав псевдоморфоз разнообразен. Преобладают *пирит и доломит*, наряду с которыми присутствуют *сидеритовые, кальцитовые и даже родохрозитовые* «стволы». При их обжиге возникают зональные новообразования, имеющие рыхлое или кавернозное ядро и более плотную оболочку, в которой основу составляет *ангидрит*. Ядра различаются по минеральному составу. Обычно преобладают продукты декаронатизации: *портландит* $\text{Ca}(\text{OH})_2$, *брусит* $\text{Mg}(\text{OH})_2$, *периклаз* MgO , а также вторичные (водные и безводные) *карбонаты кальция и магния*. Если исходное окаменелое дерево содержало карбонаты железа, то в ядре образуются *гематит, магнезиоферрит и серебродольскит* $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Тип зональности обусловлен выносом кальция за пределы карбонатной породы или на его периферию.

В спеках *вишневого горельника*, породы преобразуются в наибольшей степени. Возникают минералы типа *рёнита* – $\text{Ca}_4(\text{Mg}_8\text{Fe}^{3+}_2\text{Ti}_2)\text{O}_4[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{36}]$, *имелинита*, хлорзамещенные *аналоги гидрогранатов*, фторсиликаты, разнообразные *ферриты* кальция, эссенеит – клинопироксен, обогащенный Ca и Fe^{3+} , геленит — минерал из группы мелилита, близкий скаполиту – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$, и такие минералы из класса силикатов, как сперрит – $\text{Ca}_5[\text{CO}_3[\text{SiO}_4]_2]$, мервинит $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$ и ранкинит – $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

В глубинных зонах терриконов обычны участки *непрогоревших черных пород*, имеющие резкие границы с вмещающим красным горельником (см. рис.7.7). Это реликты мелкообломочной обогащенной пелитовым материалом слабопроницаемой отвальной массы, прокаленные без доступа воздуха до температуры 800-1200°C.

В горящей углесодержащей породе происходит большое число *химических*

реакций: окисления, дегидратации, пиролиза, синтеза. Продукты этих реакций могут оставаться на месте или перемещаться в виде газов и растворов в трещинном пространстве отвалов. В зависимости от летучести, газообразные продукты могут быть или отложены в холодных участках (на термальном барьере) или вынесены в атмосферу.

В состав *исходной породы* входят глинистые водосодержащие минералы: монтмориллонит, каолинит, гидрослюда, хлорит. При высокой температуре их дегидратация обеспечивает поступление в газовую фазу значительного объема воды. В результате *эксгальции продуктов горения* и термического разложения минералов образуются «*псевдофумаролы*». Аналогия с вулканическими эксгальциями уместна как по фазовому составу минерализации, так и по высокой температуре газов. Перемещаясь от очагов горения к холодной поверхности отвала, водосодержащие кислотные газы конденсируются в жидкость с низким значением pH. Высокая температура способствует интенсивному *извлечению щелочных и частично щелочноземельных элементов*. Выщелоченные породы, обогащенные SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, подвергаются воздействию высокой температуры (800-1000⁰C) и перекристаллизуются в новые фазы – *муллит, кристобалит, кордиерит* (индиалит), *маггемит*, т.е. в минералы, характерные для *термального метаморфизма*. Новообразованные минералы – это безводные силикаты и оксиды. Характерно образование высокотемпературных полиморфов.

Газообразные продукты реакций горения, перемещаясь в холодные зоны, вступают в химические реакции друг с другом, образуя новые менее летучие соединения. Чрезвычайно важной особенностью этих газов является их *высокая транспортная способность*. Продукты выщелачивания могут переноситься в газовой фазе. Перенос Al, Mg, аммония газообразной фазой является одним из ведущих факторов минерагенеза в горящих угольных отвалах. Среди них *нашатырь и сера* считаются типичными представителями вулканических сублиматов.

Сложность минерагенеза в отвальной углесодержащей породе обуславливается множественностью факторов, влияющих на этот процесс:

- минеральный состав породы, количество сульфидов железа и органического вещества;
- масса породы и ее проницаемость;
- температурные градиенты и их изменение во времени;
- количество атмосферных осадков.

Процесс горения развивается стадийно и каждой стадии присущ определенный набор стабильных фаз, являющихся техногенными минералами. Состав этих минералов отражает и геохимические особенности исходной породы, и термодинамические

параметры процесса, и те изменения, которые они испытывают в процессе охлаждения (гидратация, регидратация, полиморфные превращения).

Уникальная **способность органического вещества к хемосорбции** имеет следствием поступление в газообразные продукты горения широкого спектра вредных элементов (ртуть, мышьяк, свинец, цинк, бериллий). В виде микропримесей они могут быть зафиксированы в составе **техногенных минералов**. Эти *изоморфные примеси в продуктах минералогенеза угольных терриконов можно использовать в качестве индикатора уровня экологической опасности*. Продукты трансформации горных пород в горящих терриконах могут быть разделены на несколько генетических типов.

1. Минералы – продукты термального метаморфизма, образовавшиеся «in situ» в условиях низкой и высокой фугитивности кислорода. В пространстве террикона они локализуются в зонах пиролиза и горения.

2. Минералы псевдофумарол.

3. Минералы термальных растворов.

В горелых угольных породах установлено более 120 минеральных видов (Потапов и др., 2006), принадлежащих к различным классам (табл. 7.12), хотя в исходной породе число породообразующих минералов не превышает 15. Это вызвано особенностями минерогенеза в горячей отвальной массе.

1. Минералообразование в горящем терриконе происходит в широком интервале температур, фугитивности кислорода, концентрации воды.
2. Кристаллизация большинства минеральных фаз происходила в условиях открытой системы. Исключение представляют очаги плавления и термального метаморфизма, в которых произошла «самоизоляция» областей кристаллизации, и области пиролиза углистой породы (черные блоки).
3. Кристаллизация минералов происходила в разнообразной среде – силикатный расплав, газ, водный раствор. В образовании новых минералов значительную роль играли твердофазные реакции и полиморфные превращения.
4. Многие минеральные виды относятся к продуктам гидратации солей, переносимых «псевдофумаролами». Они образовались при взаимодействии с конденсированным водяным паром и атмосферными осадками.

Важно, что в небольшом объеме отвальной породы из-за больших градиентов фугитивности кислорода среда минералообразования изменяется от сильно окисленной (горение) до резко восстановленной (пиролиз). Восстановительные условия поддерживаются присутствием в породе органических веществ (уголь, битум). Диапазон изменения фугитивности иллюстрируется минеральным рядом: железо (Fe) -> вюстит (FeO) -> магнетит (FeFe₂O₄) -> гематит (Fe₂O₃), все члены

которого встречаются в пределах одного террикона, но в разных зонах. Некоторая часть элементарного углерода в виде сажи образуется в результате пиролиза углеводородов и CO₂. В условиях крайне *низкой фугитивности кислорода* образуются *редкие минералы, характерные для метеоритов и пород Луны (самородное железо, когениит, троилит, ольдгамит, армолколлит, вюстит).*

Таблиц 7.12

Минералы горелых отвалов (Потапов и др., 2006)

Аналоги самородных элементов	Карбиды
сера (мон. и ромб.) графит – C железо – Fe	когениит – Fe ₃ C
Сульфиды	
троилит – FeS пирротин – Fe _{1-x} S пирит – FeS ₂ ольдгамит – CaS	
Галогениды	
нашатырь – NH ₄ Cl селлаит – MgF ₂ флюорит – CaF ₂ рорисит – CaFCl хлорид кальция – CaCl ₂ лавренсит – FeCl ₂ молизит – FeCl ₃	редикорцевит – NH ₄ MgCl ₃ *6H ₂ O копейскит – (NH ₄) ₂ FeCl ₅ * H ₂ O феррикадваладерит – Fe ³⁺ (OH) ₂ Cl· 2 H ₂ O гидраты хлоридов железа и кальция
Оксиды	
периклаз – MgO ферропериклаз – (Mg,Fe)O известь – CaO вюстит – FeO корунд – Al ₂ O ₃ гематит – α-Fe ₂ O ₃ маггемит – γ-Fe ₂ O ₃ кварц – SiO ₂ тридимит – SiO ₂ кристобалит – SiO ₂	перовскит – CaTiO ₃ сребродольскит – Ca ₂ Fe ₂ O ₅ псевдобрукит – Fe ₂ TiO ₅ армолколлит – (Mg,Fe)Ti ₂ O ₅ шпинель – MgAl ₂ O ₄ герцинит – FeAl ₂ O ₄ магнезиоферрит – MgFe ₂ O ₄ магнетит – FeFe ₂ O ₄ ацикулит – CaFe ₂ O ₄
Гидроокисиды	
гётит – α-FeOOH лепидокрокит – γ-FeOOH	брусит – Mg(OH) ₂ портландит – Ca(OH) ₂
Силикаты	
форстерит – Mg ₂ [SiO ₄] оливин – (Mg,Fe) ₂ [SiO ₄] фаялит – Fe ₂ [SiO ₄] норбергит – Mg ₂ [SiO ₄]* Mg(F,OH) ₂ хондродит – 2Mg ₂ [SiO ₄] ₂ *Mg(F,OH) ₂ энстатит – Mg ₂ [Si ₂ O ₆] гиперстен – (Mg,Fe) ₂ [Si ₂ O ₆] эссенеит – CaFe ³⁺ [SiAlO ₆] кордиерит – Mg ₂ Al ₃ [AlSi ₅ O ₁₈] андалузит – Al ₂ [O/SiO ₄]	анортит – Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈] святославит – ромб. CaAl ₂ Si ₂ O ₈ дмиштейнбергит – гекс. CaAl ₂ Si ₂ O ₈ сперрит – Ca ₅ [CO ₃ /[SiO ₄] ₂] гиролит – Ca ₂ [Si ₄ O ₁₀]-4H ₂ O таумасит (= челябинскит) Ca ₃ [Si(OH) ₆][SO ₄][CO ₃] · 12H ₂ O мелилит – (Ca,Na) ₂ (Al,Mg)[(Si,Al) ₂ O ₇] роговая обманка – (Na,K)Ca ₂ (Mg,Fe,Al) ₅ [(Si,Al) ₈ O ₂₂](OH,F) ₂

муллит – $\text{Al}_9\text{Si}_3\text{O}_{19}(\text{OH}, \text{F})$ топаз – $\text{Al}_2[\text{SiO}_4] (\text{F}, \text{OH})_2$ моноклинный пироксен – $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$ андрадит – $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$ титанит – $\text{Ca}, \text{Ti}[\text{SiO}_4](\text{OH}, \text{F}, \text{O})$ ларнит – $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$ волластонит – $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$	санидин – $(\text{K}, \text{Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ лейцит – $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ осумилит – $(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3[(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{O}_{30}] \cdot \text{R}_{20}$ флогопит- биотит $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$
Бораты	
варвикит – $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti})_2[\text{AlBO}_3]$	
Фосфаты	
фтор-апатит $\text{Ca}_5 [\text{PO}_4]_3\text{F}$	
Сульфаты	
Простые соли	
масканьит – $(\text{NH}_4)_2[\text{SO}_4]$ тенардит – $\text{Na}_2[\text{SO}_4]$ гексагидрит – $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ эпсомит – $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ алуноген – $\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ангидрит – $\text{Ca}[\text{SO}_4]$ гипс – $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	сомольнокит – $\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ мелантерит – $\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ лаузенит – $\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кокимбит – $\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ англезит – $\text{Pb}[\text{SO}_4]$
Основные соли	
метабазоалюминит – $\text{Al}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_{10}$ ростит – $\text{Al}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	гидробазоалюминит – $\text{Al}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_{10} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$
Двойные соли	
летовицит – $(\text{NH}_4)_3\text{H}[\text{SO}_4]_2$ чермигит – $\text{NH}_4\text{Al}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ годовикит – $\text{NH}_4(\text{Al}, \text{Fe})[\text{SO}_4]_2$ ефремовит – $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2[\text{SO}_4]_3$ буссенготит – $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ коктаит – $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ морит – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{2+}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ На-квасцы – $\text{NaAl}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	К-квасцы – $\text{KAl}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ астраханит – $\text{Na}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ лангбейнит – $\text{K}_2\text{Mg}_2[\text{SO}_4]_3$ пиккерингит – $\text{MgAl}_2[\text{SO}_4]_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ромбоклаз – $\text{HFe}[\text{SO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ галотрихит – $\text{FeAl}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ремерит – $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4]_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ тамаругит – $\text{NaAl}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Двойные основные соли	
аммонияярозит – $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3 [\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ копиапит – $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	алунит – $\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ ярозит – $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$
Карбонаты	
кальцит – CaCO_3 арагонит – CaCO_3 несквегонит – $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ дипингит – $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	иосикаваит – $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ пироаурит – $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ колингит – $\text{Mg}_{10}\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Нитраты	
натриевая селитра – NaNO_3	

Градиенты температуры оказываются также значительными. Максимальная температура достигает 1200°C в участках плавления, а ближе к периферии она понижается до первых сотен градусов. Многие пирогенные минералы представлены

высокотемпературными полиморфными разновидностями: кристаболит, тридимит, маггемит, муллит, индиалит, мелилит.

Для горящих терриконов характерны **интенсивные эксгаляции**. Источником газов служит отвальная порода. При высокой температуре водосодержащие минералы подвергаются дегидратации, а органическое вещество и сульфиды термическому разложению. В глубине террикона формируется зона *пиролиза и коксования каменного угля*. Образуются газы, среди которых преобладают водород и метан. Перемещаясь в область, обогащенную кислородом, они окисляются в зоне горения. Среди *продуктов горения* присутствуют **оксиды серы** – основной **агрессивный компонент** «фумарольных» газов и **аммиак** – *важный солеобразующий компонент*. Около тридцати минералов можно отнести к *псевдофумарольной деятельности* (рис. 7.8). Их образование обусловлено присутствием в составе газов оксидов серы и углерода, хлора, аммония, сероводорода. С псевдофумаролами связано отложение не только серы и нашатыря, но также *хлоридов и гидроксидов Fe, Mg, Ca* и большей части сульфатов. Особое положение в этом процессе занимает **ион аммония**. Он образуется при растворении в воде аммиака, большая часть которого генерируется в зоне пиролиза. Кристаллизация таких минералов как *нашатырь, масканьит, летовицит* может совершаться непосредственно из газовой фазы. Половина сульфатов из перечисленного списка – это двойные соли с участием NH_4 . Предполагается, что высокая летучесть обеспечивает их перенос в газовой фазе «псевдофумарол».

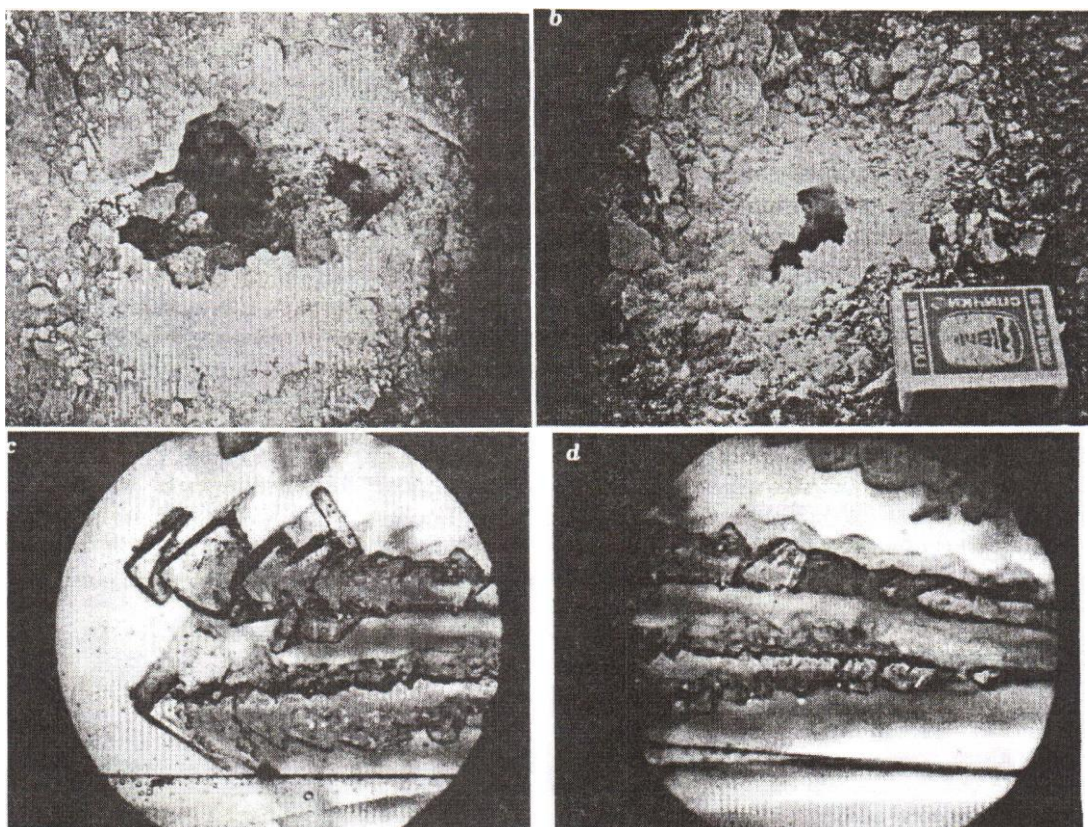


Рис. 7.8. Форма выделения кристаллов нашатыря (Чесноков, Щербакова, 1991)

Присутствие водорастворимых минералов и большого числа кристаллогидратов указывает на образование на определенной стадии минерагенеза **водного раствора**. Вода (атмосферная и дегидратированная) растворяет значительную часть продуктов газовых эксгаляций, образуя солевые растворы. Химический состав образовавшихся **гидротермальных минералов** показывает, что они кристаллизовались при значительных колебаниях значений Eh и pH. После конденсации водяного пара в воде растворяется значительная часть кислых газов: SO₃, HCl, H₂S, NO₂, CO₂ и аммиак. При взаимодействии кислых растворов с породой из нее интенсивно выщелачиваются Al, Fe, Mg, Na и K. Эти элементы – главные видообразующие катионы большинства сульфатов и хлоридов (табл. 7.12). Растворение в воде кислых газов поддерживает низкие значения pH, при которых кристаллизуются алюминит – Al₂[(OH)₄SO₄]·7H₂O и кислые соли: сульфат аммония – летовицит и сульфат железа – ромбоклаз. Алунит при высокой кислотности раствора замещается смесью квасцов и алуногена – Al₂(SO₄)₃·17H₂O. Большое число сульфатов представлено основными солями. Они кристаллизуются, когда экстремальные значения pH нивелируются при взаимодействии с породами и растворы становятся нейтральными. Среди сульфатов железа встречаются соли Fe³⁺, поэтому можно говорить о высоком окислительном потенциале постфумарольных растворов.

Обобщение результатов минералогических исследований горелых отвалов показывает, что характер продуктов термального метаморфизма зависит от нескольких главных факторов.

1. **Минеральный состав угленосной породы.** Воздействие высокой температуры (1200⁰C) вызывает разрушение первичных минералов (*каолинита, слюд, хлоритов* и др.) и образование новых высокотемпературных фаз. Образуются высокоглиноземистые минералы, которые устойчивы в зоне пиролиза и горения (*муллит, кордиерит, анортит, шпинель*). Минералы, содержащие железо (*гематит, вюстит, магнетит, магнезиоферрит, герцинит*), приурочены к определенным зонам, так как их образование контролируется уровнем окислительного потенциала. Присутствие в породе карбонатов вызывает образование минералов, характерных для скарнов (*ларнит, волластонит, андрадит, мелилит, сидерит, периклаз* и др.). Их образование обусловлено высокой активностью CaO.

2. **Открытость минералообразующей системы** предопределяет сосуществование термодинамически «несовместимых» минералов в близко расположенных участках породы. Быстрому достижению равновесия препятствует отсутствие воды и фазообразование осуществляется в существенно сухой системе.

7.5. Минимизация экологических последствий при разработке месторождений

Экологические проблемы, возникающие при разработке месторождений полезных ископаемых, связаны, как было показано выше, с появлением большого количества отвалов. Для решения появившихся проблем весьма перспективным является разработка технологий, увеличивающих выход годного сырья и уменьшающих количество отходов. Такие технологии разрабатываются, в частности, благодаря целенаправленным минералогическим работам. Мы рассмотрим некоторые наиболее показательные из них.

7.5.1. Выбор оптимальных способов переработки золотосодержащих руд на основе микроморфологических исследований

На примере эпитермальных месторождений Узбекистана методами растровой электронной микроскопии и микрозондового анализа (рис.7.9) было изучено влияние микроморфологических особенностей самородного золота на процессы обогащения. В результате проведенных исследований и технологических испытаний выявлена зависимость между микроморфологией, минеральными ассоциациями самородного золота и его поведением в процессах обогащения (Газиева, Посухова, 1986).

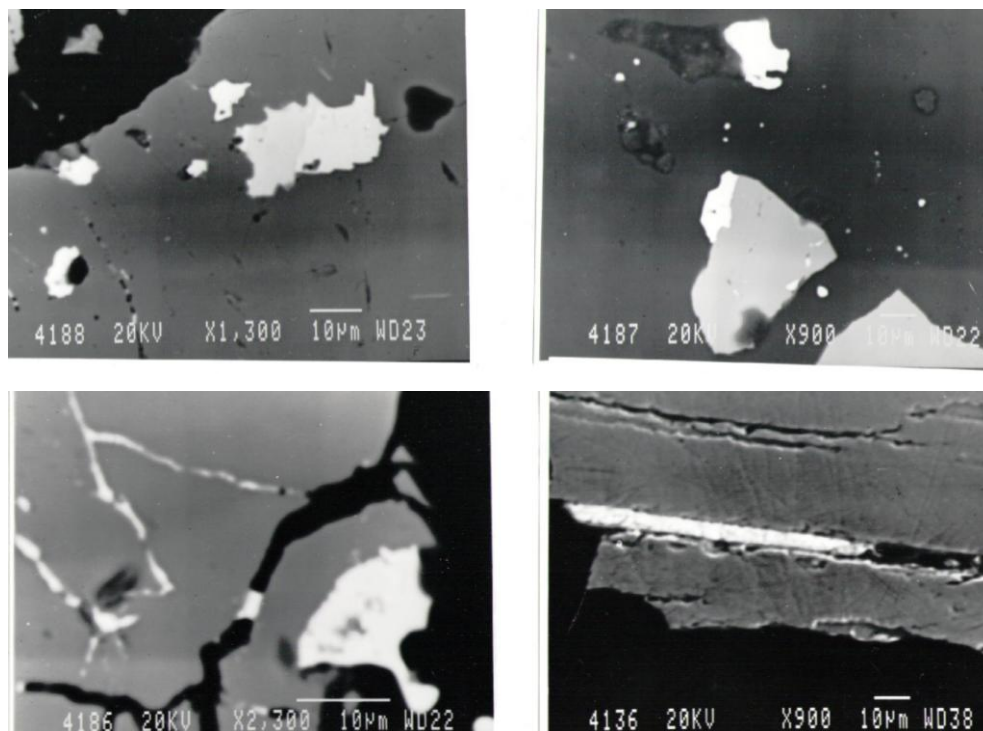


Рис. 7.9. Микровключения самородного золота и сульфидов в кварце

Для Аи-кварцевой ассоциации характерно высокопробное золото (840-860) *округлой формы с ровной гладкой поверхностью*, на которой отмечаются скульптуры послойного роста и ступенчатые отпечатки совместного роста с кристаллами кварца. Такое золото лучше извлекается гравитацией (64,6-70,6%).

Для золото-кварц-сульфидных ассоциаций характерно раннее низкопробное (580) золото, в форме изометричных включений и позднее цементационное золото (проба 690) *интерстициальной формы с развитой губчатой поверхностью*, со следами выщелачивания и новообразований в виде кубооктаэдрических зародышей, с полизернистой каймой, с четко проявленным коррозионным рельефом травления. Такое золото лучше извлекается цианированием хвостов флотации (89,8%);

Для Аи-полисульфидно-сульфосолевой ассоциации характерно высокопробное золото (800), которое имеет *сложную форму зерен с большим количеством наростов, разноориентированной блочностью, микроплойчатостью и включением инородных минеральных фаз. Пластинчатые и чешуйчатые частицы* золота, преобладающие в ассоциации с сульфосолями лучше извлекаются флотацией (63,4%).

Для Аи зоны окисления характерны интерстициальные формы *с эрозионно-ажурной внешней зоной*, которое лучше извлекается цианированием хвостов гравитации (95,9%).

7.5.2. Переработка руд методом электроимпульсной дезинтеграции

Переработка руд является одним из наиболее массовых и в тоже время энерго-, металло- и капиталотрудоемких технологических процессов. Традиционные методы дезинтеграции часто не удовлетворяют требованиям промышленности, так как они отличаются низкой селективностью и не всегда пригодны для разрушения тонковкрапленных руд. Из существующих нетрадиционных методов селективного раскрытия руд наиболее благоприятные возможности открываются перед электро-импульсным способом (ЭИ) дезинтеграции (Ревнвцев, 1988). Для её применения в научно-техническом центре "Аэлимп Лтд" были созданы электроимпульсные устройства новой конструкции для которых были проведены опытные испытания для различных типов руд.

Дезинтеграция золото-серебряных руд изучалась на примере *кварцевых жил* месторождения Джульетта, содержащих *микроскопическую вкрапленность* сульфидных и золото-серебряных минералов (рис. 7.10), при обработке *крупнозернистых кварц-сульфидных руд* Дарасунского месторождения с тонкодисперсным золотом в ассоциации с арсенопиритом (рис. 7.11) и для *золото-кварцевых руд* Южной Африки, сложенных

древними різнозернистими конгломератами, в яких обломки кварца сцементовані золотосодержащим сульфідним матеріалом.

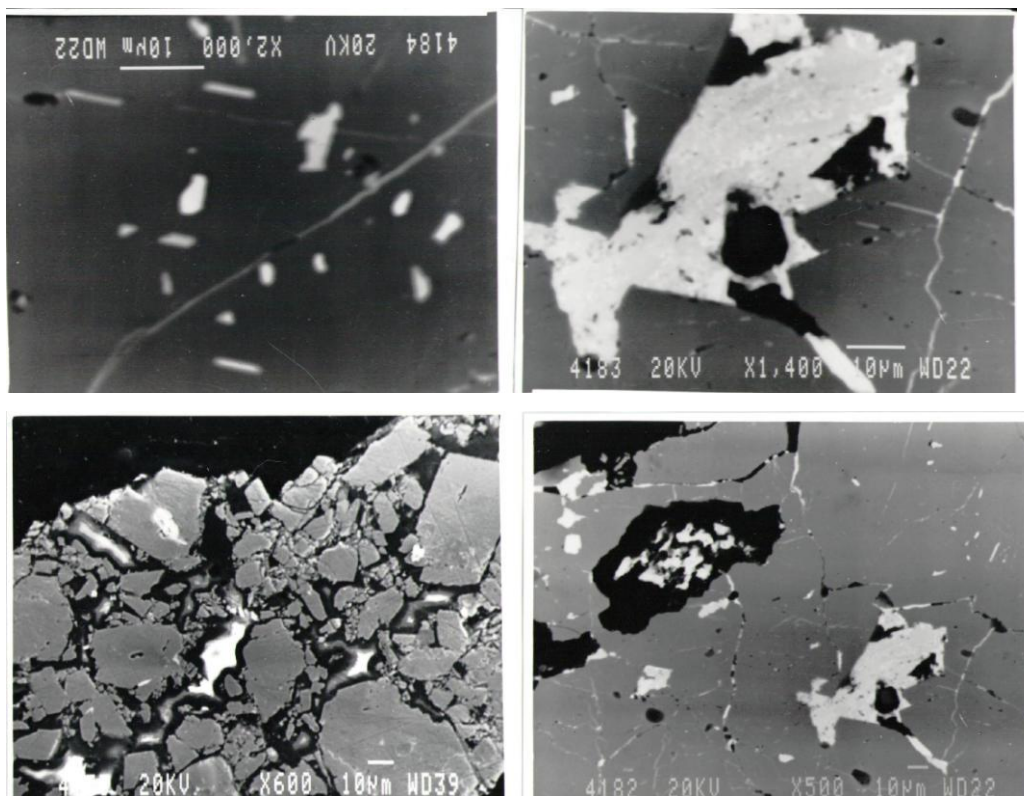


Рис. 7.10. Вкрапленность самородного золота и сульфосоединений серебра в кварце месторождения Джульетта

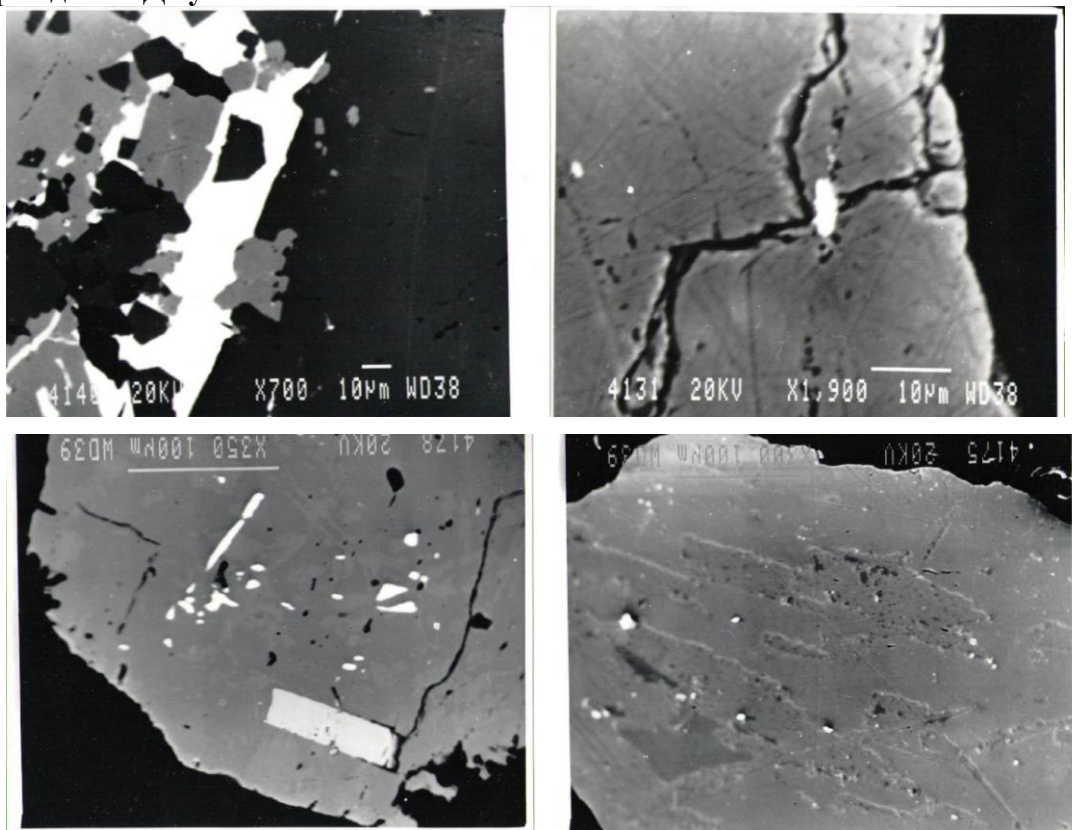


Рис. 7.11. Включения и сростки самородного золота с сульфидами в рудах Дарасунского месторождения

Дезинтеграция медно-колчеданных руд была проведена для руд медно-колчеданного типа из Урупского месторождения и для медно-колчеданных, медно-цинковых и серно-колчеданных руд Октябрьского месторождения (Южный Урал, Республика Башкортостан). **Дезинтеграция форстерит-доломитовых пород** изучена для магнезиальных скарнов Юго-Западного Памира с включениями кристаллов благородной шпинели и клиногумита. **Дезинтеграция кимберлитовых пород** изучались для кимберлитовых пород Канады и ксенолита лерцолита, содержащих индикаторные минералы кимберлитов – гранат, оливин, клинопироксен, хромшпинелид и ильменит.

Результаты экспериментов свидетельствуют, что для разных типов руд и горных пород выход чистых зерен в различных фракциях крупности сильно изменяется. Наилучшие результаты ЭИ были получены при разрушении *тонкозернистых малосульфидных существенно кварцевых, золото-серебряных руд* месторождения Джульетта. Здесь при использовании традиционной схемы обогащения (гравиметрическая + электромагнитная сепарация) применение ЭИ дает высокую общую степень раскрытия материала (сростки составляют менее 7 вес.%). С увеличением степени измельчения увеличивается степень раскрытия материала (количество сростков в тяжелой фракции уменьшается в 2 раза). Важно также, что "хвосты" обогащения остаются почти чистыми (97 об.% легкой фракции составляет кварц).

Неплохие результаты ЭИ показала и при обработке руд Дарасунского месторождения. Несмотря на более плохую общую степень раскрытия (сростки составляют 33 вес.%), положительным фактором является то, что степень раскрытия возрастает с увеличением тонины помола (количество сростков уменьшается в 3 раза), при этом основная масса сростков приурочена к электромагнитной фракции, тогда как "хвосты" (особенно в мелких фракциях), почти не содержат примесей рудных компонентов (94 об.% легкой фракции составляет кварц).

В экспериментах с полиметаллическими рудами, наиболее чистой, с *максимальной степенью разделения* рудных и нерудных фаз, является проба крупностью $-0,75+0,15$ мм. Степень разделения сульфидов от других минералов в тяжелой фракции близка к 100%. Кварц и кальцит составляют 85% легкой фракции. К сожалению, разделения сульфидов на мономинеральные фракции пирита, халькопирита, сфалерита и галенита не произошло.

Во всех случаях следует отметить неразрушающий характер ЭИ. Выделившиеся зерна минералов не расколоты и не повреждены. Например, в конгломератах Витватерсранда – это кристаллы, сохранившие без повреждений скульптуру граней или целые округлые сульфидные стяжения, т.е. раскалывание происходит, в основном, по границам зерен. В сравнении с известными механическими способами дробления и

измельчения, результаты показывают, что применение ЭИ позволяет снизить степень шламования минеральных зерен, количество стадий измельчения и энергозатраты.

7.5.3. Применение метода электрохимического кондиционирования железных руд

Самым мощным железорудным бассейном в России (рис. 12.4) является Курская магнитная аномалия (КМА). Перспективные запасы богатых железных руд уникального бассейна составляют многие миллиарды тонн. Руды — магнетитовые кварциты среди метаморфических пород и гранитоидов докембрия; богатые железные руды в коре выветривания железистых кварцитов.



Рис. 7.12. ЛЕБЕДИНСКИЙ (а) и МИХАЙЛОВСКИЙ ГОКи на КМА (yandex.ru/images)

Месторождения разрабатываются, в основном, открытым способом (карьеры). Технологический процесс состоит из следующих основных стадий:

- добыча железистых кварцитов;
- дробление, измельчение, классификация и обогащение руды;
- производство окатышей и брикетов железной руды.

В начале 90х годов XX века на предприятии были проведены исследования по повышению эффективности обогащения руд на основе новой технологии — электрохимического кондиционирования руд. Были изучены процессы, протекающие при электрохимической обработке пульпы (ЭХО) на основе технологии, предложенной в институте ИПКОН РАН. Минералогические исследования включали изучение изменения характера поверхности частиц в процессе обработки, изменения магнитных свойств железных руд и изменения их фазового состава.

Характер изменений, происходящих на поверхности частиц при ЭХО был изучен методами растровой электронной микроскопии (рис. 7.13).

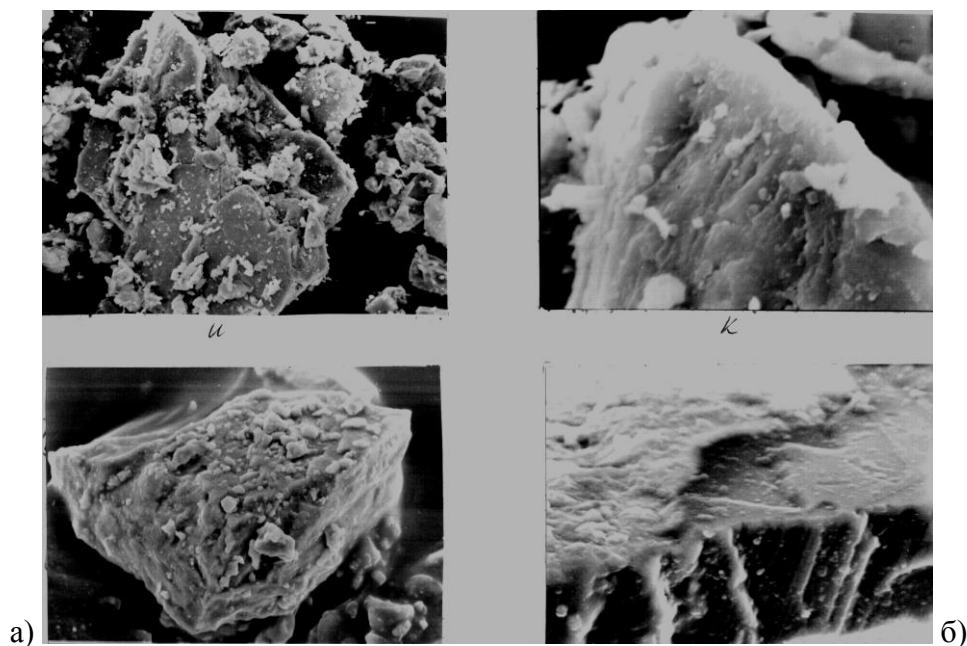


Рис. 7.13. Фрагменты поверхности частиц железистых минералов до (а) и после (б) ЭХО (растровые электронные микрофотографии, увел 2500х)

Установлено, что ЭХО активно влияет на поверхностные свойства минералов и приводит к улучшению технологических показателей магнитной сепарации. В ходе ЭХО *уменьшается налипание переизмельченной фракции* на крупные рудные частицы и происходит частичное растворение пленки гидроксидов железа, имеющей листоватое строение и покрывающей частицы магнетита и мушкетовита. Также происходит очищение поверхности частиц, выявление дефектов в результате декорирования поверхности, изменение очертаний зерен, увеличение их поверхностной энергии и разделение рудных и нерудных частиц, особенно мелких. Максимальный эффект достигается при 10-минутной обработке.

Структурные и фазовые превращения, протекающие на поверхности минералов железа в процессе ЭХО изучены методом измерения поляризационных кривых, на которых наблюдается полого-наклонная площадка, отвечающая процессу *восстановления Fe до самородного железа* (рис. 7.14). Разница в величинах стационарных потенциалов рудообразующих окислов (магнетита, гематита и гидрогётита) определяет различное поведение исследуемых образцов.

Для контроля структурного состояния руд и промежуточных концентратов применялся *метод рентгенофазового анализа*, который показал, что ЭХО способствует резкому увеличению интенсивности отдельных пиков. Наибольшее изменение прослеживается для лепидокрокита: рефлекс (020) после обработки в течение часа увеличивается на 100%. Изменения сохраняются и через 5,10 и 20 суток, что связано с

возникновением некоторой направленной текстурированности тонкодисперсных минеральных фаз при электрохимическом воздействии.

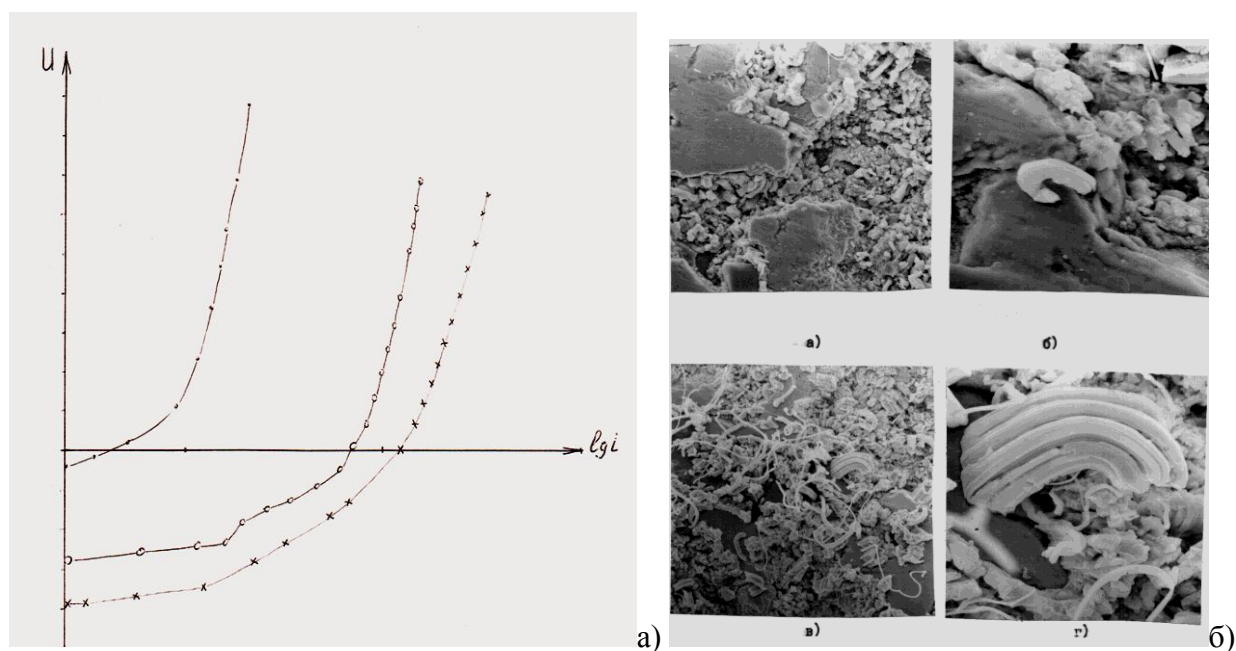


Рис. 7.14. Катодные поляризационные кривые в 1н НСl для образцов легкообогащаемых (1), труднообогащаемых (2) and окисленных (3) руд Михайловского ГОКа (а) и новообразованные фазы (изображения в РЭМ) самородного железа на поверхности образцов после поляризации в течение 6 час (б)

Изменение характера поверхности и фазового состава частиц железных руд в процессе ЭХО приводит к изменению первичных и вторичных магнитных характеристик, определяющих поведение руд при мокрой магнитной сепарации. Изменяются следующие магнитные характеристики: магнитная восприимчивость – α , намагниченность насыщения – S_{vo} , магнитная вязкость – H_{es} , коэрцитивность – H_{cr} , температура Кюри – Θ и остаточная намагниченность – I_{rs} (табл. 7.13).

Таблица 7.13
Магнитные свойства руд до и после электрохимической обработки

Обр.	α	10^{-6}	S_{vo}	E	H_{es}	H_o	H_{cr}	E	I_s	G_s	I_{rs}	G_s
N	до	после	до	после	до	после	до	после	до	после	до	после
64(1)	93592		1.8	3.3	2.0	3.0	110	250	64.9		3.9	
64(2)	93592	89134	0.6	1.4	2.0	6.0	115	235	8.0	9.4	2.8	
97(1)	14774		0.7	1.6	2.0	2.0	110	125	76.7		4.0	
97(2)	4832	4874	1.0	2.5	7.5	10.0	320	350			0.68	0.74
340(1)	4922		1.8	5.0	4.0	2.0	250	225	17.7		1.2	
340(2)	2525	2602	3.1	5.8	8.5	7.0	530	500			0.45	

Результаты экспериментов показывают, что ЭХО приводит к возрастанию параметра магнитной вязкости. Магнитная жесткость также увеличивается. Величина магнитной восприимчивости (рис. 7.15) магнетитовой фракции возрастает после ЭХО на 10%, а величина ее дезакомодации до 12%. Наблюдается сохранение эффекта и через

тридцать часов. Для гидроксидов железа рост величины магнитной восприимчивости еще больше (до 70%). У мартитовой фракции также обнаружено возрастание величины магнитной восприимчивости после ЭХО до 28%. У порошковых образцов руд с преимущественным содержанием в их составе определенных магнитоупорядоченных минералов (гематита, мартита, магнетита, гидроокисидов железа) максимальный эффект наблюдается при электрохимической обработке в течение 10 минут. Введение ЭХО для изученных минералов вызывает рост намагниченности при всех напряженностях поля (рис. 7.15). У лимонита магнитные свойства при катодной поляризации возрастают наиболее значительно (в два раза).

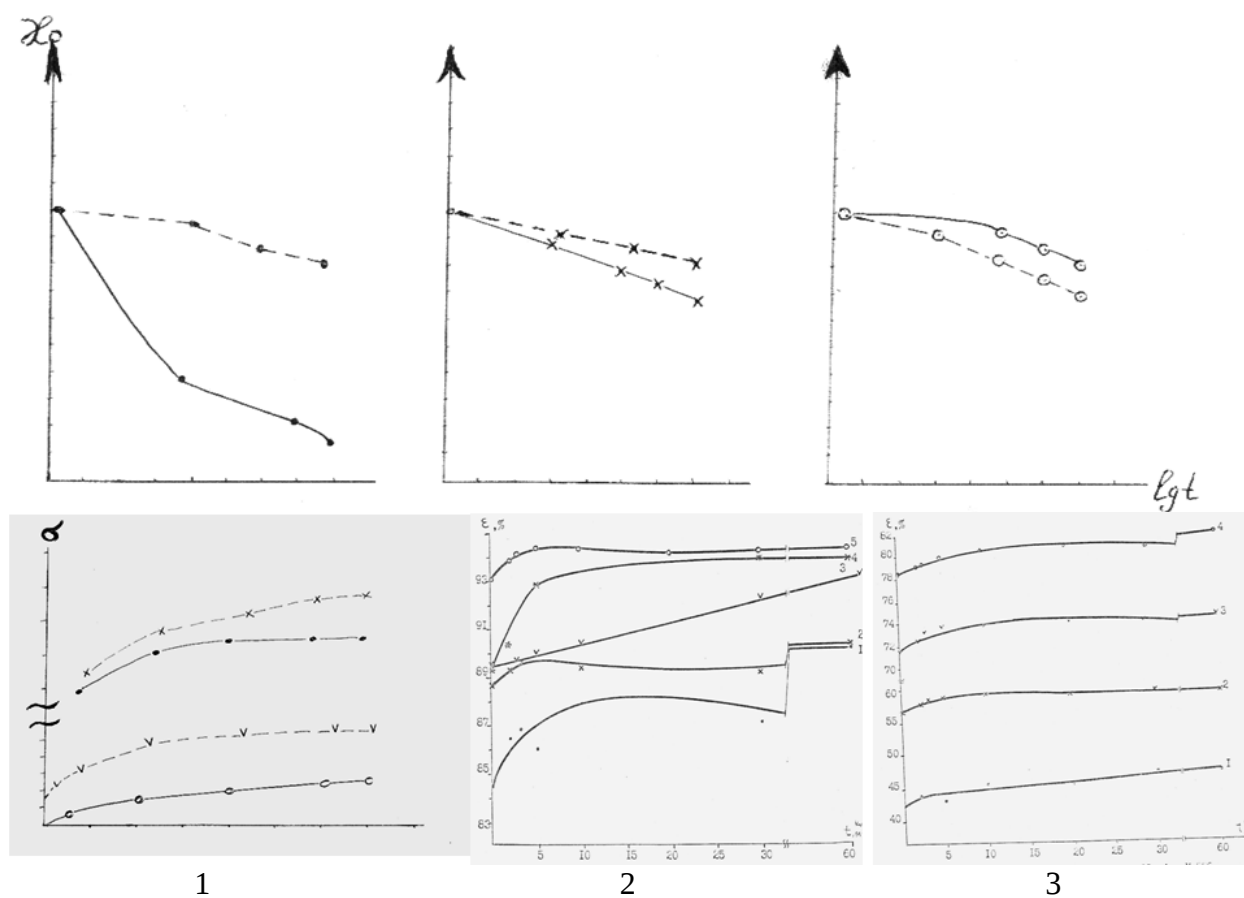


Рис. 7.4-15. Термомагнитные кривые для образцов легкообогатимых (1), труднообогатимых (2) and окисленных (3) руд Михайловского ГОКа

Контроль фазового состава образцов в ходе экспериментов осуществлялся методами мессбауэровской спектроскопии. Определялась доля атомов железа, которая входит в состав магнитной фазы, и весовое содержание магнитной фазы в руде. Полученные результаты показывают, что ЭХО увеличивает как выход концентрата (до 5%), так и извлечение железа (до 5,3%). ЭХО при перечистке концентратов, выделенных из труднообогатимых руд, дает возможность повысить выход магнитного продукта на 1%, улучшить его качество на 0,73% и повысить извлечение на 1,5%

7.5.4. Утилизация отходов алмазодобывающей промышленности

Разработка приемов утилизации материалов из отвалов при добыче алмазов относится к важнейшим экологическим проблемам. Концентрации алмазов в кимберлитовых трубках составляют всего 1 карат на тонну и, соответственно, огромное количество пустых пород накапливается в отвалах. Существуют два метода добычи алмазов – подземный со строительством шахт и открытый со строительством карьера. Предпочтение отдается открытому методу, так как его можно реализовать быстрее и с меньшими затратами, однако открытая разработка неизбежно приводит к большим последствиям для окружающей среды и сопровождается образованием *большого количества отходов*. Особенность залегания многих кимберлитовых трубок в том, что они перекрыты сверху мощным слоем (до 100м) рыхлых терригенных отложений. Ежегодно складировается около 5 млрд. т вскрышных пород, например, карьер трубки Мир имеет глубину 520 м и диаметр 1200 м, в результате огромные площади отчуждаются под складирование больших масс пустой породы. Объем вскрышных работ составляет 80 млн. т в год. Еще одна проблема – это складирование хвостов обогащения. Содержание полезного компонента очень мало и сопутствующие пустые породы (хвосты) составляют огромное количество – 750 млн.т. Решение этой проблемы может повысить рентабельность отработки месторождений и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Особенно сложные экологические проблемы возникли в связи с отработкой месторождений в Архангельской алмазодобывающей провинции (ААП). Месторождение им. М. В. Ломоносова открыто в 1980 г. Оно находится в непосредственной близости с уникальной природоохранной зоной – Поморским заказником. Именно поэтому, добыча алмазов в этом районе началась только через 30 лет после открытия месторождения, а в ходе работ по его освоению были испробованы разные нетрадиционные методы добычи.

Был опробован *метод скважинной гидродобычи* (СГД). В пробуренную скважину опускают трубу, на конце которой закреплен гидромонитор, под большим давлением подающий воду. Вода разрушает породу и поднимает ее на поверхность. Преимущество метода в том, что он требует значительно меньше времени и затрат, чем строительство карьера и шахты. Руда обогащается в несколько раз, так как вымывается глина. Подобная схема работ хороша для рыхлых, слабосвязанных пород и ранее была опробована на Курской магнитной аномалии (КМА) [Тигунов и др., 1995] Опытные работы проводились на трубках Снегурочка и им. Ломоносова. К сожалению, гидроразмыв не удался [Дробаденко и др., 1999].

Другая технология — *бурение скважин большого диаметра* и создание цилиндрических камер на полную глубину трубки с последующим укреплением стенок. Пробурили и укрепили скважину глубиной 8 м и диаметром 6 м. Предполагалось бурение скважины на всю толщу рыхлых пород (60 м), но, к сожалению, в пробуренной части ствола, проходящей через рыхлые отложения, начались обрушения, создавалась аварийная ситуация и бурение пришлось прекратить.

После того как выяснилось, что месторождение придется осваивать традиционным открытым методом, было решено осуществлять его разработку в два этапа. Первый этап (опытно-промышленный) реализован в 2005г. На втором этапе был построен горно-обогажительный комбинат с мощностью 5 млн. т руды в год. *Проектные размеры карьера* – диаметр 4,5 км, глубина 450 м.

В 1996 г. на территории ААП было открыто новое месторождение – трубка им. В. Гриба. Оно находится в 20 км от месторождения им. М.В. Ломоносова. В 2010 г. Госкомиссия подтвердила запасы трубки в объеме 98,5 млн. карат. Планируется разрабатывать трубку в два этапа: открытым способом добудут 58,4 млн. карат, а 40 млн. карат – подземным. Мощность ГОКа, который будет построен в районе трубки, составит 4,5 млн. т руды в год. По минералогическим и петрографическим характеристикам месторождение им. В. Гриба отличается от месторождения им. М.В. Ломоносова [Гаранин, 2003]. Можно предположить, что в этом регионе будут выявлены и другие типы кимберлитовых объектов, как это характерно для Якутской провинции и Южной Африки. Очевидно, что разработка таких объектов также будет давать большое количество отходов, и, в отличие от слабозаселенной Якутии, в промышленно развитом регионе вблизи г. Архангельск проблема их утилизации окажется очень острой.

Для разработки новых технологий, помогающих уменьшить количество отходов путем их утилизации, необходимо знать минеральный состав и свойства пород. Было проведено исследование минерального состава отходов алмазодобывающей промышленности на примере трех кимберлитовых провинций: Якутской и Архангельской в России и Хуабэй в Китае. Использовалась комплексная методика анализа пород, основанная на сочетании петрографических и минералогических методов. Установили, что породы относятся к *разным петрохимическим типам*. По результатам петрографических исследований образцы пород были разделены на три класса: кимберлитовые туфы, кимберлитовые брекчии и порфиновые кимберлиты.

На основании *минералогических исследований* – рентгенофазовый (рис. 7.16) и термический (рис. 7.17) анализы, кимберлиты разделились на четыре геолого-технологические группы.

Первая группа – с преобладанием монтмориллонита. К этому типу относятся образцы из трубки Чидвия (рис. 7.16) и месторождения им. М.В. Ломоносова в Архангельской провинции и обр. № 50-3 из Китая.

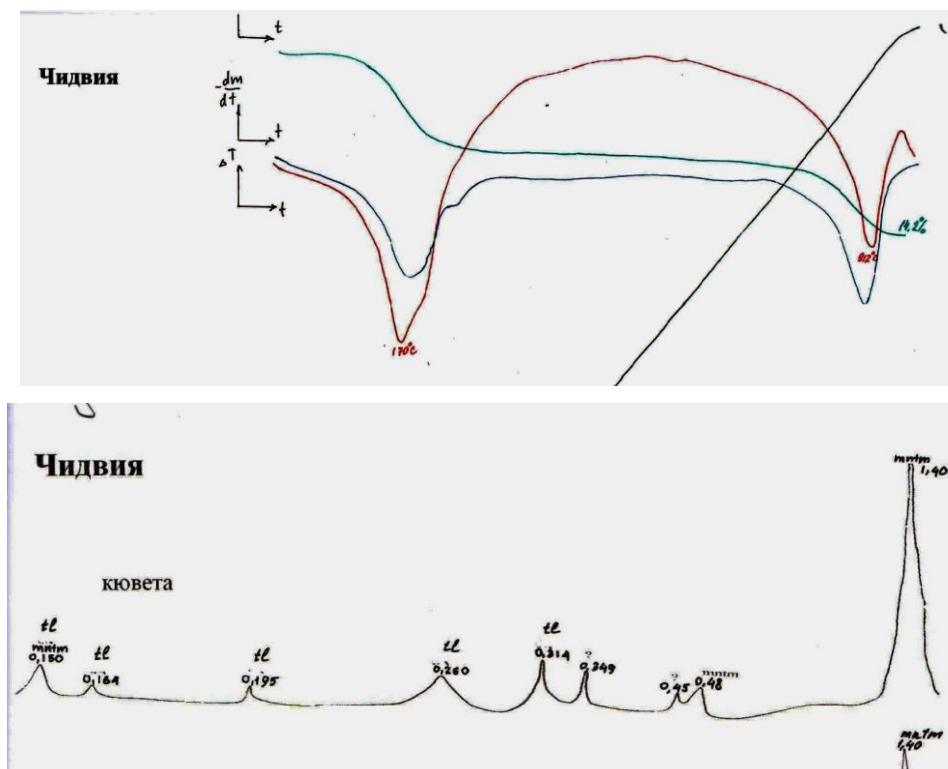


Рис. 7.16. Результаты термического и рентгенофазового анализа кимберлитов из трубки Чидвия

Вторая группа – с высоким содержанием серпентина из трубок Снегопадная, Айхал, Дальняя, Удачная Восточная (рис. 7.17) и Удачная Западная в Якутии, трубка им. В. Гриба в Архангельской провинции, трубки Победа-1 и № 42 в Китае.

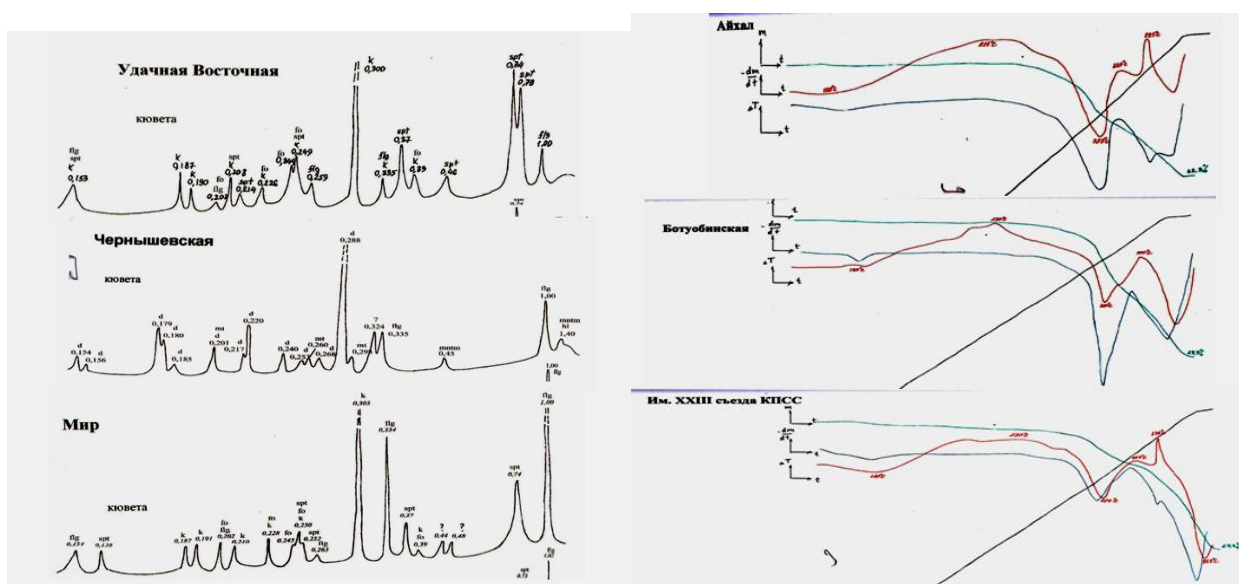


Рис. 7.17. Результаты рентгенофазового и термического анализа кимберлитов Якутии

Третья группа – с повышенным содержанием карбоната и флогопита. Это образцы из трубок Чернышевская и Ботуобинская в Якутии и обр. № 50-1 из Китая.

Четвертая группа – со сложным смешанным составом. Это образцы из трубок Моркока, им. XIII съезда, Нюрбинская и Мир в Якутии.

Эти группы кимберлитов отличаются по физико-механическим свойствам (табл. 7.14) и поведением в технологическом процессе, в частности при процессах дробления рудной массы. От заданных при этом параметров существенно зависит возможный выход крупных кристаллов алмаза, а переизмельчение приводит к потере ценного ювелирного сырья. Различия свойств связаны, главным образом, с соотношением сапонита и серпентина в породах. Рыхлая структура агрегатов сапонита и более слабая сила сцепления между ними по сравнению с плотными кристаллитами пластинчатого серпентина – лизардита – во многом определяют величины физических параметров. Возможные области применения отходов алмазодобывающей промышленности также определяются их минеральным составом. Для каждой выделенной группы можно применять разные технологии переработки, что позволяет разделить изученные кимберлиты на минералого-технологические типы (табл. 7.15).

Породы с высоким содержанием минералов группы серпентина можно использовать при производстве огнеупоров. Обычно в этом качестве применяется хризотил-асбест, но перспективны и другие полиморфные разновидности (антигорит и лизардит). При $T > 600^{\circ}\text{C}$ происходит переход антигорита в форстерит, а в присутствии кальцита и доломита – в форстерит, окерманит, диопсид и оливин. Такое сочетание компонентов перспективно, как основа керамических материалов [Голдин и др., 1992].

Породы, состоящие преимущественно из карбонатов, можно применять как сырье для производства карбонатного порошка и извести. Они используются при изготовлении асфальтобетонных смесей [Строкова, Щеглов, 2003] в качестве заполнителей, что позволяет уменьшить расход цемента при сохранении свойств бетонов. Такое сырье можно применять и в качестве наполнителя при производстве бумаги.

Породы с высоким содержанием карбонатов и флогопита можно использовать в качестве известкующего материала и калийного удобрения при создании тепличных грунтов. Флогопит благоприятно влияет на режим питания растений калием за счет более продолжительного воздействия и высоких буферных свойств [Dixon et al., 2002; Петербургский, Кузнецов, 2002].

Таблица 7.14

Петрофизические параметры щелочных ультраосновных пород Зимнего Берега

Объект, привязка	Тип породы	Пористость эффективная, %	Плотность, г/см ³	Период полунасыщения, час	Условно- мгновенное насыщение, %	Коэффициент Пуассона	Модуль сдвига, 10000МПа	Модуль Юнга, 10000 МПа	Модуль объемного сжатия, 10000 МПа	Акустическое сопротивление, акустич. Мо	Температура Дебая, К	Магнитная восприимчивость, 10ед. СИ
им. в. Гриба 222м	Массивный кимберлит	13,67	2,65	68,37	1,35	0,14	0,20	0,46	0,21	3,52	117	30
им. В. Гриба 234м	Брекчия	3,98	2,26	5,00	1,42	0,39	0,06	0,17	0,26	2,64	67	22
им. В. Гриба 550м	Массивный кимберлит	7,62	2,70	71,92	0,55	0,34	1,35	3,62	3,77	12,23	312	575
им. В. Гриба 570м	Массивный кимберлит	5,74	2,76	91,24	0,31	0,35	1,50	4,05	4,50	13,39	327	925
им. В. Гриба 765м	Массивный кимберлит	5,84	2,60	113,16	0,53	0,23	0,55	1,35	0,83	6,40	198	32
им. В. Гриба 775м	Массивный кимберлит	6,38	2,64	88,65	0,62	0,27	0,68	1,73	1,25	7,55	221	36
им. Ломоносова 495 м	Массивный кимберлит	10,61	2,67	121,14	0,18	0,05	0,43	0,90	0,33	4,94	172	30
Пионерская 930 м	Массивный кимберлит	2,13	2,84	107,97	0,20	0,31	2,49	6,52	5,72	16,05	416	800
Силл р. Мела	Массивный кимберлит	11,56	2,65	70,56	1,47	0,28	1,50	3,84	2,91	11,37	327	< 10 ед. СИ
Силл р. Мела	Карбонатная брекчия	6,85	2,70	23,00	1,44	0,20	1,74	4,18	2,32	11,18	347	< 10 ед. СИ
Вехотина 280 м	Брекчия оливинового мелилитита	25,41	2,70	28,80	1,76	0,03	0,08	0,16	0,06	2,05	72	392
Чидвия, 305м	Массивный оливиновый мелилитит	11,17	2,52	24,43	-0,49	0,29	0,22	0,57	0,45	4,28	127	177

Таблица 7.15

Разделение изученных образцов на минералого-технологические типы

тип	трубки	поле	петрографический тип	преобладающие минералы	второстепенные минералы	содержание карбоната (кальциметрия), %	содержание карбоната (термический анализ), %	содержание серпентина (термический анализ), %	флогопит, хлорит, %
1	Чидвия	Ижмозерское	оливиновый милилитит	монтмориллонит	флогопит, вермикулит, карбонаты, тальк	7	не обн.*	не обн.	не обн.
2	Снегопадная	Далдынское	кимберлитовый туф	серпентин, кальцит, флогопит	хлорит, монтмориллонит	18	10	77	13
2	Айхал	Алакит-Мархинское	кимберлит	Серпентин, кальцит	доломит, флогопит, форстерит, хлорит,	27	21	87	
2	Дальняя	Далдынское	кимберлитовая брекчия	серпентин	флогопит, форстерит, кальцит, хлорит	5	н.О.	81	14
2	Удачная-Восточная	Далдынское	порфировый кимберлит	серпентин, кальцит	флогопит, хлорит, форстерит	14	12	78	10
2	Удачная-Западная	Далдынское	кимберлитовая брекчия	серпентин, кальцит	доломит, флогопит, хлорит, форстерит	25	19	91	
3	Чернышевская	Мунское	кимберлитовая брекчия	доломит, флогопит	монтмориллонит	36	53	не обн.	47
3	Ботуобинская	Накынское	кимберлитовая брекчия	доломит, кальцит, флогопит	кварц	47	54	не обн.	46

Породы с высоким содержанием минералов группы монтмориллонита применяются в различных технологических процессах [Post, 1984; Бондаренко, 2002]. Они служат поглотителями вредных примесей, используются для селективного извлечения полезных компонентов, применяются в металлургической промышленности и в промышленности строительных материалов [Лесовик, Гончарова, 2001].

Наличие сапонита позволяет использовать породы ААП для производства строительных материалов [Аполлонов и др., 1992]. Было выполнено экспериментальное спекание породы и при $T = 1120 \div 1180$ °С и получен хороший пористый материал с насыпной плотностью более 400–450 г/м³. Было изучено (Шпилевая, 2008) влияние кислотного активирования на структурные характеристики сапонитовых илов, определяющие их *абсорбционную способность* (рис. 7.19). Результаты опытов свидетельствуют о перспективности адсорбентов на основе сапонитовых отходов для использования их в процессах очистки водных и газовых сред.

Утилизация отходов алмазодобывающей промышленности включает также использование **вскрышных пород**. Была выявлена возможность [Шпилевая, 2008] получения стеновых материалов при прессовании шламовых отходов. Результаты исследований показали, что *из отходов обогащения* кимберлитовых трубок месторождения им. М.В. Ломоносова можно изготовить керамический кирпич методом пластического формования. Также выявлена возможность производства керамзита и пористых заполнителей бетона из отходов алмазодобывающей промышленности

[Possoukhova et al., 2000]. В результате исследований получены керамзит, керамзитный гравий, аглопорит, аглопоритовый гравий.

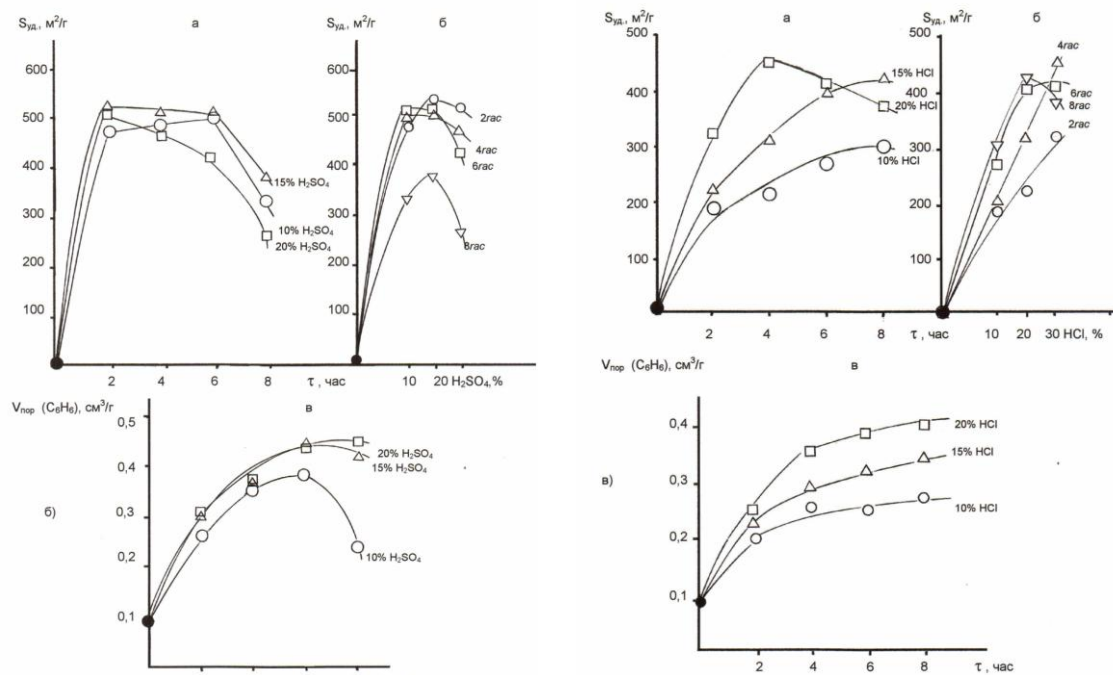


Рис. 7.19. Изменение удельной поверхности и объема пор сапонита в процессе обработки серной и соляной кислотой (Шпилевая, 2008)

Расчеты, основанные на лабораторных экспериментах, показывают, что при производстве строительных материалов утилизация шламовых отходов и вскрышных пород возможна в соотношении 5:2 [Гаранин, 2003]. Широкое распространение сапонита в трубках месторождения им. М.В. Ломоносова указывает на возможность рассмотреть отходы его обогащения в качестве техногенных месторождений магнезиальных глин. Это может привести к повышению рентабельности при эксплуатации, сокращению средств на строительство хвостохранилищ и к снижению экологической нагрузки на окружающую среду. Предварительные расчеты, основанные на лабораторных экспериментах, показывают, что при строительстве средних по мощности предприятий по производству строительных материалов возможна утилизация около 500 тыс. т шламовых отходов и 200 тыс. т вскрышных пород. За счет утилизации сапонита площадь изымаемых земель может быть сокращена на 1/3. В случае добычи сырья закрытым способом всю массу породы можно использовать для заполнения пройденных выработок.

Контрольные вопросы:

1. Дайте характеристику токсичности рудных элементов

2. Опишите стадии и процессы техногенного минералообразования при отработке карьеров и шахт
3. Дайте характеристику главных техногенных минералов
4. Каковы причины и методы изучения пожароопасности руд.
5. Опишите строение и состав горелых отвалов
6. Дайте характеристику процессов минералообразования в горелом терриконе
7. Перечислите главные минералы горелых угольных отвалов
8. Охарактеризуйте минеральные формы нахождения тяжелых металлов и элементов 1 группы опасности (Be, Cd, Pb, Hg, As).
9. Перечислите фосфаты, арсенаты и другие нерастворимые минеральные барьеры на пути миграции опасных химических элементов.
10. Перечислите канцерогены в промышленных выбросах и канцерогенно-опасное минеральное сырье.
11. Проблемы охраны окружающей среды при разведке, добыче и обогащении минерального сырья.
12. Перечислите методы минимизации экологических потерь при разработке месторождений, разработанные благодаря применению минералогических исследований

ЛЕКЦИЯ 8

МИНЕРАЛОГИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРОБЛЕМА ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Радиоактивностью называется способность атомных ядер к самопроизвольному превращению в другие ядра с испусканием одной или нескольких заряженных частиц и фотонов. Ядра, обладающие свойством самопроизвольно распадаться, называются *радиоактивными*. Ядра, не имеющие таких свойств, называются *стабильными*.

В этом разделе будут рассмотрены минералы, содержащие радиоактивные ядра (радионуклиды) и связанные с ними ядерные процессы в земном веществе.

На Земле известно множество радионуклидов различного генезиса:

1. Первичные долгоживущие радионуклиды, образовавшиеся вместе с другими нерадиоактивными нуклидами земного вещества в процессе общего нуклеосинтеза (период полураспада $> 0,7 \cdot 10^9$ лет).
2. Сравнительно более короткоживущие промежуточные продукты распада урана и тория (период полураспада $< 2,6 \cdot 10^5$ лет).
3. Радионуклиды, постоянно образующиеся в атмосфере и земной коре за счет природных ядерных реакций.
4. Радионуклиды антропогенного происхождения.

Радиоактивные нуклиды широко применяются в народном хозяйстве, поэтому один из важнейших разделов минералогии — это минералогия природных радионуклидов, в первую очередь урана и тория, которые являются сырьем для ядерной энергетики. Не менее важно изучение минералогии радионуклидов антропогенного происхождения, что имеет огромное значение для экологии.

Самопроизвольный радиоактивный распад — реакция экзотермическая, идущая с выделением тепла. Тепло, выделяющееся в процессе радиоактивных превращений, играет существенную роль в энергетическом балансе Земли, что тоже важно с экологической точки зрения.

8.1. ТИПЫ РАДИОАКТИВНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Рассмотрим, почему и как происходят радиоактивные превращения. Известно, что атомные ядра химических элементов состоят из элементарных частиц — **нуклонов** (*протонов и нейтронов*). Общее число нуклонов в ядре называется массовым числом и обозначается через **A**. Число протонов в ядре определяет заряд ядра в единицах абсолютной величины заряда электрона и называется атомным номером элемента,

который обозначается через Z . Число нейтронов в ядре обозначают через N . Нуклидами называют группы атомов с одинаковыми значениями A (массового числа) и Z (атомного номера). Из 1700 известных в настоящее время нуклидов только 200 стабильных (рис. 8.1). Это, в первую очередь атомы, у которых $A < 40$ и отношение $N/Z = 1$.

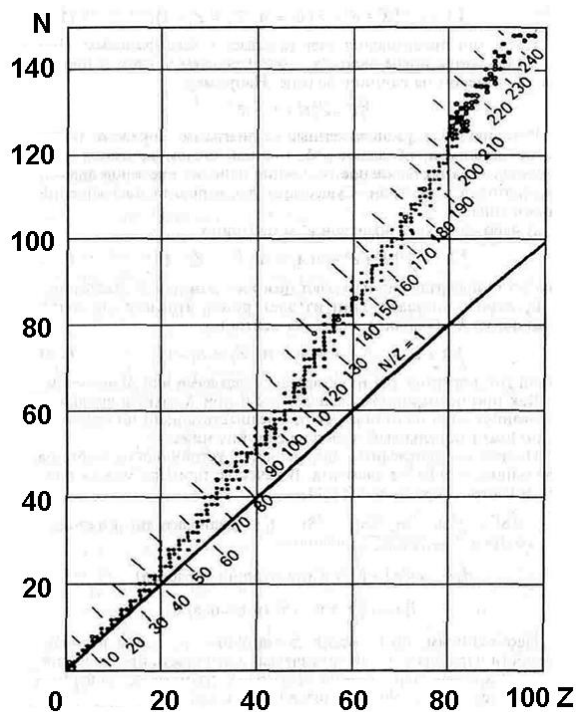


Рис. 8.1.

Распределение нейтронов и протонов в нуклидах: точки — стабильные нуклиды, кружки — радиоактивные нуклиды (Титаева, 2000)

Распад ядер может происходить по нескольким механизмам.

1. Альфа-распад

α -распад заключается в способности ядер превращаться в другие, более легкие ядра путем испускания α -частицы — ядра гелия (${}^4_2\text{He}$). Он характерен для тяжелых ядер конца периодической системы, перегруженных как протонами, так и нейтронами. Также α -активными являются ядра в группе лантаноидов при $A = 140-160$. Самым легким α -активным радионуклидом является ${}^{142}\text{Ce}$. Общая энергия ΔE , выделяющаяся при α -распаде, выражается через энергии связи материнского ядра, дочернего ядра и α -частицы. При $\Delta E > 0$ распад энергетически возможен, при $\Delta E < 0$ — запрещен. Энергия связи α -частицы равна 28 МэВ. Если энергия связи больше 7 МэВ на нуклон, то α -распад запрещен. Начиная с $A=190$ α -распад становится возможен. При этом часто наблюдается постепенный переход ядра с одного энергетического уровня на другой (каскадные переходы).

Альфа-частицы относятся к группе тяжелых заряженных частиц. Энергия α -частиц, испускаемых в процессе α -распада ядер, находится в пределах от 3,15 (${}^{209}\text{Bi}$) до 8,8 (${}^{212}\text{Po}$) МэВ и зависит от периода полураспада, например для ${}^{209}\text{Bi}$ это $2 \cdot 10^{17}$ лет, а для ${}^{212}\text{Po}$ — $2,9 \cdot 10^{-7}$ с. Проходя через вещество, α -частица как бы «расталкивает» атомные электроны своим кулоновским полем, вызывая либо ионизацию, либо возбуждение атомов вещества. При этом α -частица постепенно теряет свою энергию (рис. 8.2). Основные потери энергии α -частицы обусловлены процессами ионизации.

Длина траектории α -частиц называется пробегом. В конце пробега, из-за потери энергии, скорость частицы уменьшается и, соответственно, увеличивается время ее нахождения вблизи атома и вероятность ионизации. При столкновении с атомами мишени α -частица мало отклоняется от своего пути из-за большей массы. Поэтому траектория α -частиц практически прямолинейна. Величина пробега α -частиц в веществе зависит от энергии частиц и свойств вещества (рис. 8.2).

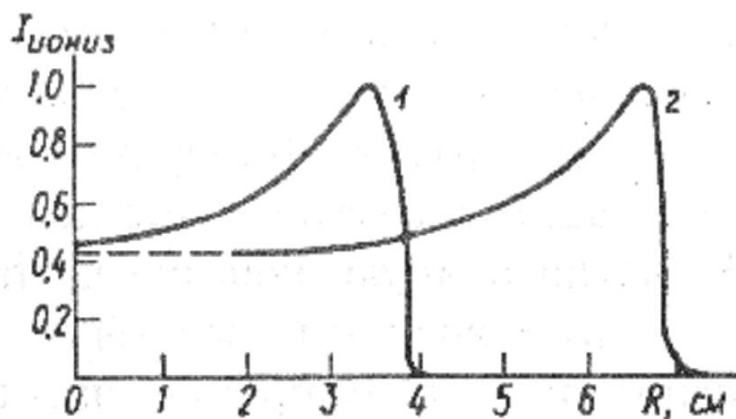
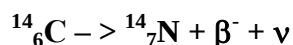


Рис. 8.2. Кривые Брега, показывающие зависимость интенсивности ионизирующего излучения от длины пробега радиоактивных частиц для ^{210}Po (1) и ^{214}Po (2) по Баранову, 1956

Например, величина пробега α -частиц в воздухе изменяется от 2,5 см для ^{232}Th до 8,5 см для ^{212}Po . При этом частица с энергией 6,6 МэВ создает на своем пути до 200 000 пар ионов. Ионизационная способность α -частиц в других средах близка той, которая наблюдается в воздухе. Пробег в алюминии (0,9 — 16 мкм) дает представление о пробеге α -частиц в горных породах. Таким образом, лист картона или стенки стеклянной колбы будут полностью экранировать альфа-излучение.

2. Бета-распад и электронный захват

Если радионуклиды обладают избытком нейтронов относительно стабильного отношения N/Z для соответствующего химического элемента, то они *переходят в стабильное состояние путем превращения избыточного нейтрона в протон с испусканием электрона (бета-частицы) и антинейтрино*. Такой тип превращений называется **бета-распадом**. При этом образуется новое ядро с тем же массовым числом и с атомным номером на единицу больше, например:



Бета-излучение представляет собой поток электронов. Величина их энергии характерна для каждого излучателя и варьирует от 0,01 МэВ (^3H) до 2,2 МэВ (^{212}Bi). Процессы, возникающие при прохождении β -частиц через вещество, отличаются от взаимодействия тяжелых частиц с веществом. При столкновении β -частицы с атомами вещества, из-за малой ее массы, β -частица может значительно отклоняться от первоначального направления. Поэтому траектория β -частиц в веществе не

прямолинейны. На практике величину истинного пробега β -частиц не определяют. Более удобна *величина максимального пробега, или максимального поглощения*. Она равна минимальной толщине слоя, полностью задерживающего β -частицы (табл. 8.1). При столкновении заряженных β -частиц с частицами вещества возникает электромагнитное излучение, которое называется *тормозным*. Потери частицей энергии на тормозное излучение называются *радиационными потерями*. Непрерывный энергетический спектр β -излучения и рассеяние β -частиц на электронах приводят, приближенно, к экспоненциальной зависимости поглощения природного β -излучения в веществе (рис. 8.3).

Таблица 8.1.

Максимальные пробеги β -частиц (по Пруткиной, Шишкину, 1975)

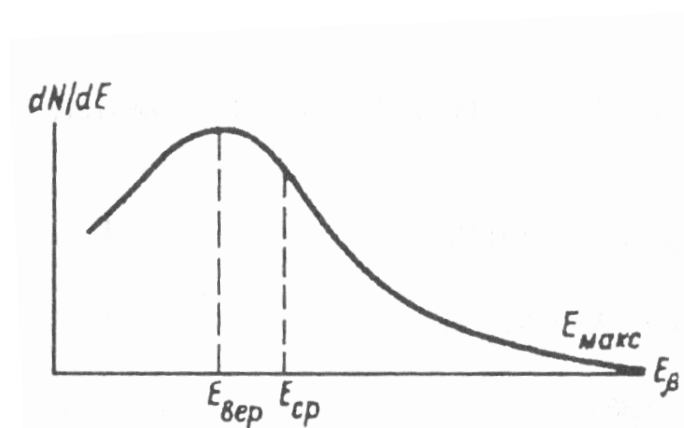


Рис. 8.3. Типичный энергетический β -спектр (Титаева, 2000)

3. Спонтанное деление

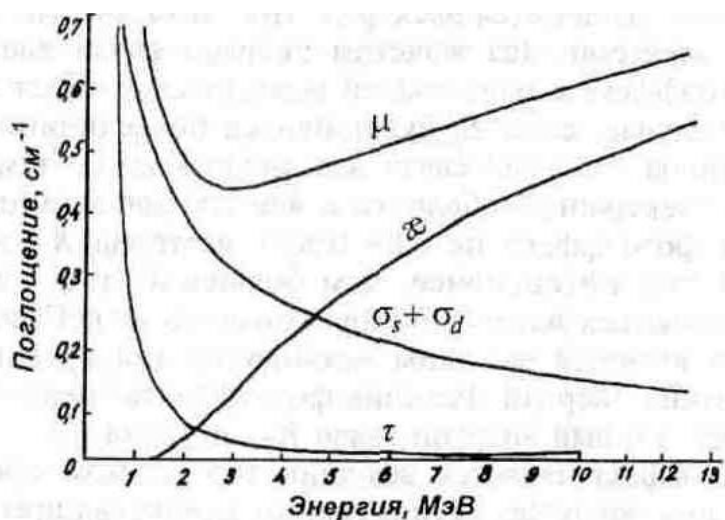
Помимо α -распада для очень тяжелых ядер возможен и иной тип превращения — *спонтанное деление на два сравнимых по массе осколка с испусканием нескольких нейтронов*. Явление было открыто К.А. Петржаком и Г.Н. Флеровым в 1940 г. Спонтанное деление наблюдается начиная с ядер с массовым числом 232 и имеет очень малую вероятность по сравнению с конкурирующим α -распадом. Так, для искусственно

полученного радионуклида ^{232}U полупериод α -распада составляет 74 года, а спонтанного деления — $8 \cdot 10^{13}$ лет. По мере увеличения массы ядра вероятность спонтанного деления возрастает. Именно мгновенное спонтанное деление представляет основные трудности в получении новых трансурановых элементов.

8.2. ДОЗЫ ИЗЛУЧЕНИЯ И ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ РАДИОАКТИВНОСТИ

Все радиоактивные превращения сопровождаются испусканием радиоактивного ионизирующего излучения. Радиоактивное излучение — основной диагностический признак нахождения радиоактивных ядер. Излучения приводят к необратимым изменениям окружающей среды, в том числе в живом веществе и в минералах. При радиоактивном распаде любого типа вновь образовавшееся ядро может оказаться на одном из своих возбужденных уровней. Переход ядра из возбужденного состояния в основное сопровождается испусканием фотонов коротковолнового электромагнитного излучения, которое называется γ излучением. Энергия γ -квантов варьирует для различных ядер от нескольких килоэлектронвольт до нескольких мегаэлектронвольт, что соответствует длинам волн от $2 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-12}$ см. Время жизни гамма-активных (возбужденных) ядер чрезвычайно мало и имеет порядок 10^{-7} — 10^{-11} с. В редких случаях встречаются долгоживущие возбужденные ядра, которые называются *изомерами*.

Гамма-излучение поглощается веществом за счет электромагнитных взаимодействий, подобно заряженным частицам. Поглощение происходит за счет трех процессов: фотоэлектрического поглощения, рассеяния на электронах и образования пары электрон-позитрон. Полный коэффициент поглощения равен их сумме, поэтому в



качестве защиты от природного γ - излучения используют тяжелые элементы, такие, например, как **Pb** (рис. 8.4).

Рис. 8.4. Коэффициенты поглощения и рассеяния γ -излучения в свинце (Титаева, 2000)

Для измерения радиоактивности используют два типа характеристик:

- первый тип характеристик измеряет само явление;

➤ второй тип характеристик измеряет силу его воздействия.

Мерой количества радиоактивного вещества является **активность A** — число самопроизвольных ядерных превращений в единицу времени. Единица активности — беккерель (Бк), равен 1 распаду в секунду. Специальная, еще широко используемая единица — кюри (Ки): $1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$. Один кюри примерно соответствует активности $1 \text{ г } ^{226}\text{Ra}$. Массы, соответствующие единице активности (табл. 8.2), обратно пропорциональны скорости распада радионуклида. Оценку активности горных пород проводят в объеме или по площади, при этом фон составляет 40 Бк/кг.

Таблица 8.2.

Масса радионуклидов, соответствующая активности в 1 Ки (Тумаева, 2000)

Р а д и о н у к л и д	М а с с а	Р а д и о н у к л и д	М а с с а
^{232}Th	9 т	^{14}C	0,2 кг
^{238}U	3 т	^3H	0,1 мг
^{235}U	4 65 кг	^{228}Th	1,2 мг
^{230}Th	53 т	^{224}Ra	6,2 мг
^{231}Pa	22 т	^{210}Po	0,22 мг
^{226}Ra	1 г	^{40}K	146 кг
^{227}Ac	13,6 мг	К (природная смесь)	1230 т
^{210}Pb	18,8 мг	^{87}Rb	14,9 т
^{228}Ra	4,25 мг	Рb (природная смесь)	53,5 т
^{90}Sr	7,3 мг	^{144}Sm	273 т
^{137}Cs	11,5 мг	Sm (природная смесь)	1820 т

Дозой называется мера ионизирующего излучения. Действие ионизирующего излучения сводится к ионизации и возбуждению атомов, поэтому доза определяется величиной такого воздействия. Количество излучения, испускаемого источником, называется экспозиционной дозой. Единица экспозиционной дозы в системе СИ — кулон на килограмм (Кл/кг). Специальной единицей является **рентген** (Р), соответствующий дозе рентгеновского или γ -излучения, создающей в 1 см^3 воздуха заряд в 1 электростатическую единицу количества электричества:

$$1 \text{ Кл/кг} = 3,88 \cdot 10^3 \text{ Р.}$$

Количество излучения в единицу времени называется мощностью дозы **Р**. Единица

мощности экспозиционной дозы в системе СИ — ампер на килограмм (А/кг). Специальной единицей является *рентген в час* (Р/ч).

Биологическое действие излучения связано с повреждением ткани. Это повреждение обусловлено величиной поглощенной энергии, и ее пространственным распределением. Мерой действия ионизирующего излучения является поглощенная доза ***D*** — средняя энергия, переданная излучением, единице массы вещества. Единица поглощенной дозы в системе СИ — *грей* (Гр), $1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг}$. Раньше широко использовалась и сейчас еще применяется специальная единица — *рад*, соответствующая поглощенной энергии, равной 1 рентгену; $1 \text{ рад} = 0,01 \text{ Гр}$.

Чем выше плотность ионизации, тем больше степень биологического повреждения. Доза, учитывающая биологическую эффективность ионизирующего излучения, называется эквивалентной дозой ***H***. Единицей измерения эквивалентной дозы служит *зиверт* (Зв). Для γ и β -излучения 1 Зв соответствует 1 Гр, для α -излучения — 20 Гр. Специальная единица, еще используемая в настоящее время, *бэр* — биологический эквивалент рентгена: $1 \text{ бэр} = 1 \text{ сЗв} = 0,01 \text{ Зв}$.

8.3. ЗАКОНЫ РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

Все радионуклиды обладают особым свойством – способностью самопроизвольно распадаться со строго постоянной скоростью. При этом количество исходного радиоактивного нуклида, который носит название материнского, уменьшается с постоянной скоростью. Одновременно на месте каждого распавшегося атома появляется новый — дочерний. Дочерний нуклид может быть радиоактивным и превращаться с характерной для него скоростью в следующий нуклид. Единичный акт распада либо цепочка распадающихся атомов всегда заканчивается стабильным нуклидом. Таким образом, распад радиоактивных атомов всегда сопровождается накоплением стабильных продуктов распада (рис. 8.5). Величиной, характеризующей распад конкретного радионуклида, является константа распада λ — вероятность распада ядер в единицу времени. **Основной закон радиоактивного распада** формулируется следующим образом: количество атомов радионуклида dN , которое распадается в интервале времени dt , пропорционально общему числу атомов N .

Интегрирование этого уравнения дает фундаментальное уравнение радиоактивного распада: $N = N_0 e^{-\lambda t}$

N — число атомов радионуклида в настоящее время;

N_0 — число атомов радионуклида в начальный момент;

λ — константа распада;

t — время, в течение которого протекал распад.

Радионуклид	Историческое наименование	$T_{1/2}$	Радионуклид	Историческое наименование	$T_{1/2}$
$^{238}_{92}\text{U}$	уран I	$4,468 \cdot 10^9$ лет	$^{222}_{86}\text{Rn}$	радон (Rn)	3,823 сут
$\downarrow$			$\downarrow$		
$^{234}_{90}\text{Th}$	уран X_1	24,1 сут	$^{218}_{84}\text{Po}$	радий А	3,05 мин
$\downarrow$			$\downarrow$	радий В	26,8 мин
$^{234m}_{91}\text{Pa}$	уран X_2	1,17 мин	99,98% $\downarrow$ 0,02%		
$\downarrow$			$^{214}_{82}\text{Pb}$ $\rightarrow$ $^{218}_{85}\text{At}$	астат	~ 2 с
99,87% 0,13%	уран Z	6,75 ч	$\downarrow$	радий С	19,9 мин
$\downarrow$			$^{214}_{83}\text{Bi}$		
$^{234}_{91}\text{Pa}$			99,98% $\downarrow$ 0,02%	радий С'	164 мкс
$\downarrow$			$^{214}_{84}\text{Po}$ $\rightarrow$ $^{210}_{81}\text{Tl}$	радий С''	1,3 мин
$^{234}_{92}\text{U}$	уран II	$2,45 \cdot 10^5$ лет	$\downarrow$	радий D	≥ 2 года
$\downarrow$			$^{210}_{82}\text{Pb}$	радий E	5,01 сут
$^{230}_{90}\text{Th}$	ионий	$7,7 \cdot 10^4$ лет	$\downarrow$		
$\downarrow$			$^{210}_{83}\text{Bi}$	радий F	138,4 сут
$^{226}_{88}\text{Ra}$	радий	1602 года	$\approx 100\%$ $\downarrow$ 0,0013%	радий E''	4,19 мин
$\downarrow$			$^{210}_{84}\text{Po}$ $\rightarrow$ $^{206}_{81}\text{Tl}$	радий G	стабильный
			$\downarrow$		
			$^{206}_{82}\text{Pb}$		

Рис. 8.5. Ряды распада радионуклидов семейства ^{238}U (Тимаева, 2000)

Константа распада λ является специфической для каждого радионуклида. Она практически не зависит от формы химического соединения, в которое входит радионуклид, и физико-химических условий среды (P , T). Чем меньше константа распада, тем больше продолжительность жизни радионуклида. Другая постоянная величина, характеризующая тот или иной радионуклид, — **период полураспада**. Периодом полураспада (T) называется время, в течение которого число имевшихся первоначально радиоактивных ядер уменьшается наполовину:

$$\lambda T = \ln 2 \rightarrow T = 0,693/\lambda$$

Период полураспада для каждого радионуклида является табличной величиной. Величина, обратная константе распада, называется *средней продолжительностью жизни радионуклида τ* .

8.3.1. ТИПЫ РАДИОНУКЛИДОВ И ИХ СВОЙСТВА

В настоящее время известно более 230 типов радиоактивных ядер, имеющих естественное происхождение. В сумме они составляют сравнительно небольшую долю в земном веществе — немногим более 0,01% по массе. Встречающиеся на Земле

радионуклиды можно разделить на четыре основные группы в соответствии с их происхождением.

Первичные радионуклиды отличаются наиболее продолжительными периодами полураспада, поэтому они и сохранились в земном веществе после нуклеосинтеза. По массе они являются наиболее распространенными. Максимальное распространение имеют ^{87}Rb , ^{232}Th , ^{40}K и ^{238}U (табл. 8.3).

Таблица 8.3.

Средние содержания первичных радионуклидов в земной коре (Титаева, 2000)

Радионуклид	Среднее содержание суммы изотопов (по Виноградову), г/т	Доля радиоактивного изотопа в природной сумме изотопов, %	Среднее содержание изотопа в земной коре, г/т	Период полураспада, годы	Тип распада	Энергия заряженных частиц, МэВ	Энергия γ -излучения, МэВ	Стабильный продукт распада
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$^{87}_{37}\text{Rb}$	150	27,8	41,6	$4,9 \cdot 10^{10}$	β^-	0,275	0,394	$^{87}_{38}\text{Sr}$
$^{232}_{90}\text{Th}$	13	~100	13,0	$1,4 \cdot 10^{10}$	α	4,0	0,075	$^{208}_{82}\text{Pb}$
$^{40}_{19}\text{K}$	25 000	0,01167	3,0	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4 \cdot 10^9 \\ 1,2 \cdot 10^9 \end{array} \right.$	β^- K	1,325 —	— 1,451	$\left. \begin{array}{l} ^{40}_{20}\text{Ca} \\ ^{40}_{18}\text{Ar} \end{array} \right\}$
$^{238}_{92}\text{U}$	2,5	99,27	2,5	$4,468 \cdot 10^9$	α	4,18	0,048	$^{206}_{82}\text{Pb}$
$^{150}_{60}\text{Nd}$	37	5,6	2,1	$5 \cdot 10^{10}$	β^-	0,011	—	$^{150}_{61}\text{Pm}$
$^{147}_{62}\text{Sm}$	8	15,07	1,2	$1,6 \cdot 10^{11}$	α	—	—	$^{143}_{60}\text{Nd}$
$^{176}_{71}\text{Lu}$	8	2,6	0,21	$3,6 \cdot 10^{10}$	β^-	0,215	0,180	$^{176}_{72}\text{Hf}$
$^{115}_{49}\text{In}$	0,25	95,8	0,24	$6,9 \cdot 10^{14}$	β^-	0,63	—	$^{115}_{50}\text{Sn}$

Средняя концентрация каждого из них в земной коре превышает 2 г/т. Таким образом, они чаще встречаются, чем такие элементы, как Sn, Mo, W, Ta, As, Sb, I, Bi, Au, Ag, Hg, Ge. По распространенности в земной коре торий занимает 47-е место, уран - 54-е. Начиная с Bi, все элементы радиоактивны. Самым распространенным является ^{40}K (рис. 8.6). Самый маленький период полураспада среди радионуклидов этой группы имеет ^{235}U $= 7,1 \cdot 10^8$ лет. Это говорит о том, что все радиоактивные ядра с периодом полураспада меньше 10^8 лет, существовавшие ранее в земном веществе, в настоящее время практически полностью распались. Количество оставшихся радионуклидов значительно сократилось со времени образования земного вещества: ^{40}K — примерно в 12 раз, ^{235}U — приблизительно в 30 раз.

Радионуклид	Историческое наименование	$T_{1/2}$
^{40}K 10,7% $\downarrow$ ^{40}Ar 89,3% $\downarrow$ ^{40}Ca		$1,26 \cdot 10^9$ лет стабильные
^{232}Th $\downarrow$ ^{228}Ra $\downarrow$ ^{228}Ac $\downarrow$ ^{228}Th $\downarrow$ ^{224}Ra $\downarrow$ ^{220}Rn $\downarrow$ ^{216}Po $\downarrow$ ^{212}Pb $\downarrow$ ^{212}Bi 64,0% $\downarrow$ ^{212}Po 36,0% $\downarrow$ ^{208}Tl $\downarrow$ ^{208}Pb	торий мезоторий I мезоторий II радиоторий торий X торон (Tn) торий A торий B торий C торий C' торий C'' торий D	$1,41 \cdot 10^{10}$ лет 5,75 года 6,13 ч 1,91 года 3,66 сут 55 с 0,15 с 10,64 ч 60,6 мин 0,305 мкс 3,10 мин стабильный

Рис. 8.6. Ряды распада радионуклидов семейства ^{232}Th и ^{40}K (Титаева, 2000)

8.4. ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ УРАНА И ТОРИЯ

Уран и торий — наиболее распространенные и широко используемые радиоактивные элементы. Уран имеет три радиоактивных изотопа:

- ^{238}U (99,2739%, $T_{1/2}=4,51 \times 10^9$ лет)
- ^{235}U (0,7205%, $T_{1/2}=7 \times 10^8$ лет)
- ^{234}U (0,0056%, $T_{1/2}=7 \times 10^8$ лет)

^{238}U и ^{235}U — родоначальники радиоактивных рядов распада, ^{234}U — входит в семейство ^{238}U . Конечными продуктами распада являются Pb и He. При распаде урана образуется 2 радиоактивных ряда (рис. 8.7):

- $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} \rightarrow ^{234}\text{Pa} \rightarrow ^{234}\text{U} \rightarrow ^{230}\text{Th} \rightarrow ^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn} \rightarrow ^{216}\text{Po} \rightarrow ^{214}\text{Bi} \rightarrow ^{214}\text{Pb}$
 $(^{210}\text{Tl} \text{ } 0,02\%) \rightarrow ^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} (^{206}\text{Tl} \text{ } 0,0013\%) \rightarrow ^{206}\text{Pb}$
- $^{235}\text{U} \rightarrow ^{231}\text{Th} \rightarrow ^{231}\text{Pa} \rightarrow ^{227}\text{Ac} \rightarrow ^{227}\text{Th} \rightarrow ^{223}\text{Ra} \rightarrow ^{219}\text{Rn} \rightarrow ^{215}\text{Po} \rightarrow ^{211}\text{Pb} \rightarrow ^{211}\text{Bi} \rightarrow$
 $^{211}\text{Po} (^{207}\text{Tl}) \rightarrow ^{207}\text{Pb}$

Радионуклид	Историческое наименование	$T_{1/2}$	Радионуклид	Историческое наименование	$T_{1/2}$	Радионуклид	Историческое наименование	$T_{1/2}$
$^{235}_{92}\text{U}$	актиноуран	$7,038 \cdot 10^8$ лет	$^{227}_{89}\text{Ac}$	актиний	27,773 года	$^{215}_{85}\text{At}$	астат	0,1 мс
$^{231}_{90}\text{Th}$	уран Y	25,52 ч	$^{223}_{87}\text{Fr}$	франций	21,8 мин	$^{211}_{82}\text{Pb}$	актиний В	36,1 мин
$^{227}_{90}\text{Th}$	протактиний	$3,276 \cdot 10^4$ лет	$^{223}_{88}\text{Ra}$	радиоактиний	18,72 сут	$^{211}_{83}\text{Bi}$	актиний С	2,14 мин
$^{223}_{91}\text{Pa}$			$^{219}_{88}\text{Ra}$	актиний Х	11,4 сут	$^{211}_{84}\text{Po}$	актиний С'	0,516 с
			$^{215}_{80}\text{Rn}$	актинон	3,96 с	$^{207}_{81}\text{Tl}$	актиний С''	4,77 мин
			$^{215}_{81}\text{Po}$	актиний А	1,78 мс	$^{207}_{86}\text{Pb}$	актиний D	стабильный

Рис. 8.7. Ряды распада радионуклидов семейства ^{235}U (Титаева, 2000)

Эти элементы являются членами семейства актиноидов (5f-элементов) — химических аналогов семейства лантаноидов (4f-элементов). Близость к лантаноидам играет важную роль в геохимии и минералогии урана и тория. По величине ионных радиусов U ближе к группе «тяжелых» лантаноидов (иттриевая группа), а Th — к группе «легких» (цериевая группа). Благодаря такому сходству *все редкоземельные минералы содержат переменное количество урана и тория в форме изоморфной примеси*. При этом U преобладает в «иттриевых» минералах, а Th — в «цериевых». Например, имеет место гетеровалентный изоморфизм:

- ❖ $\text{Ce}^{3+} + \text{PO}_4 \rightarrow \text{Th}^{4+} + \text{SiO}_4$ (в монаците),
- ❖ $\text{Y}^{3+} + \text{PO}_4 \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{SiO}_4$ (в ксенотиме).

В то же время еще большая близость величин ионных радиусов (наряду с равенством зарядов) наблюдается между U^{4+} и Th^{4+} , следствием чего является идентичность их свойств. В эндогенных минералах, где уран четырехвалентен, U и Th нередко образуют *изоструктурные ряды*, например:

- UO_2 (уранинит) $\rightarrow$ ThO_2 (торианит).
- USiO_4 (коффинит) $\rightarrow$ ThSiO_4 (торит).

8.4.1. Свойства и минералогия тория

В природных соединениях Th имеет лишь одно состояние окисления IV, которое он проявляет в своих ионных и ковалентных соединениях. При окислении Th образует диоксид ThO_2 , который является одним из важнейших его соединений. Он имеет высокую температуру плавления (3222°C) и сравнительно легко растворяется в серной кислоте.

Благодаря большому заряду и сравнительно малому ионному радиусу (табл. 8.4) торий склонен к образованию комплексных ионов. В растворах с $\text{pH} < 3$ торий находится в форме иона Th^{4+} . При $\text{pH} > 3,5$ в растворе образуется коллоидный $\text{Th}(\text{OH})_4$.

Таблица 8.4.

Величины ионных радиусов (по Аренсу)

Элемент	Группа	Валентность			
		3+	4+	5+	6+
Ac	актиноиды	—	—	—	—
Th		(1,08)*	1,02	—	—
Pa		(1,05)*	0,98	0,80	—
U		1,03*	0,97	0,87*	0,80
La	лантаноиды	1,14	—	—	—
Ce		1,07	0,94	—	—
Pr		1,06	0,92	—	—
Nd		1,04	—	—	—
Sm		1,00	—	—	—
Eu		0,98	—	—	—
Gd		0,97	—	—	—
Tb		0,93	0,81	—	—
Dy		0,92	—	—	—
Ho		0,91	—	—	—
Er		0,89	—	—	—
Tm		0,87	—	—	—
Yb		0,86	—	—	—
Lu		0,85	—	—	—
Y	иттрий	0,92	—	—	—

Гидроксид тория $\text{Th}(\text{OH})_4$ осаждается из раствора при $\text{pH} > 3,5$ и растворим в кислотах. В присутствии карбонатов щелочных металлов Th образует *растворимые комплексные соединения*. Большое количество растворимых комплексных соединений торий образует с солями органических кислот (тарtratoв, цитратов). Практически нерастворимы: фторид; йодат; оксикарбонат; оксалат; сульфит; группа фосфатов, хроматы, молибдаты.

Минералы тория

В природе известно более 100 ториевых и торийсодержащих минералов. Во всех минералах торий

является четырехвалентным катионом и имеет координационное число 8. Торий — типично *литофильный* элемент. Для него характерно высокое сродство к кислороду, поэтому он встречается исключительно в кислородных соединениях (оксидах, силикатах, фосфатах, карбонатах, фторкарбонатах). В природе не известны сульфиды, селениды и галогениды тория. *Характерна постоянная изоморфная и парагенетическая связь тория с редкоземельными элементами*, особенно цериевого ряда (табл. 8.4), а также с четырехвалентным ураном. Число собственных минералов тория незначительно.

Торианит — ThO_2 изоструктурен с уранинитом, образуя с ним сложные переходные разности. Самые богатые торием ураниниты — бреггиты имеют пегматитовое происхождение, реже отмечаются в пневматолитовых жилах. Обычна изоморфная примесь элементов цериевой группы (до 13%). Цериевая разновидность минерала —

церианит $\text{Ce}(\text{Th})\text{O}_2$ (около 5% ThO_2). Торианит встречается в пегматитах, в карбонатитах, в метаморфизованных известняках. Добывается главным образом из россыпей совместно с цирконом, ильменитом, торитом (месторождения в России, в Индии, Шри-Ланке, на Мадагаскаре, Аляске). Разновидности: алданит (Aldanite) – торианит, содержащий от 14,9% до 29% UO_2 и от 11,2% до 12,5% PbO ; ураноторианит – $(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$; Се-торианит.

Торит – $\text{Th}[\text{SiO}_4]$ содержит от 50 до 77% ThO_2 . Обычно имеет примесь урана, редкоземельных элементов цериевой группы, железа. Часто метамиктный. Разновидностями торита являются *ураноторит* и *ферриторит*, различающиеся по концентрации урана и железа. Торит с большим содержанием воды называют *оранжитом*. Моноклинная разновидность торита — *хуттонит* (*хатонит*). Водный силикат тория — *торогуммит* (от 18 до 50% Th). Он изоструктурен с торитом и является продуктом его изменения. *Чералит* ($\text{Th}, \text{Ca}, \text{Ce}$) $(\text{PO}_4, \text{SiO}_4)$ содержит до 32% ThO_2 и его рассматривают в качестве промежуточного члена ряда: торит — монацит. Торит образуется в гранитах в ассоциации с цирконом, монацитом и в пегматитах, в ассоциации с уранинитом и циртолитом. Встречается в нефелиновых сиенитах. Добывается из россыпей (месторождения Норвегии и Заира) попутно с самарскитом, монацитом и цирконом.

Монацит — важнейший промышленный торийсодержащий минерал из класса фосфатов, $(\text{Ce}, \text{La} \dots)[\text{PO}_4]$. Он содержит примесь ThO_2 до 28%. Отмечается широкий изоморфизм с хатонитом $\text{Th}[\text{SiO}_4]$ и чералитом $\text{Th}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}[\text{PO}_4]$. Радиоактивность зависит от содержания Th , которое повышено в высокотемпературном монаците из гранитов и пегматитов и ниже в монаците из щелочных пород, гидротермальных месторождений и в аутигенном монаците из россыпей. Происхождение магматическое (акцессорный минерал гранитоидов и щелочных пород), пегматитовое, пневматолито-гидротермальное (в грейзенах, кварц-вольфрамитовых жилах, карбонатитах, альбититах). Встречается в альпийских жилах. В поверхностных условиях устойчив, накапливается в россыпях. В современных морских осадках и аллювиальных россыпях имеет отчасти аутигенное происхождение. *Главный промышленный тип месторождений монацита* — современные прибрежно-морские россыпи у берегов Индийского, Атлантического и Тихого океанов; древние погребённые россыпи (месторождения США) и гидротермальные грейзеновые месторождения (ЮАР). Стандартные *монацитовые концентраты* из Индии содержат не менее 8% (в Бразилии — не менее 6%) ThO_2 .

Значительное содержание тория (до 13%) наблюдается в ***сложных окислах титана, тантала, ниобия***: пирохлоре – $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{U}, \text{TR})_2(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{F}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, эшините – $(\text{Ce}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$, самарксите – $(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Fe}^{3+} \dots)_4 [(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_7]_3$, эвксените –

(Ce,Th)(Ti,Nb,Ta)₂O₆.

8.4.2. Свойства, геохимия и минералогия урана

В земной коре уран существует в двух степенях окисления: +4 и +6. Согласно А.П. Виноградову, среднее содержание в земной коре урана составляет $2,5 \cdot 10^{-4}\%$, тория — $1,3 \cdot 10^{-3}\%$. *Эти элементы являются рассеянными, но не слишком редкими.*

Уран (IV) в своих соединениях присутствует в форме иона U^{4+} . По химическим свойствам он близок к Th (IV), Y (III) и тяжелым лантаноидам иттриевой группы. С химической точки зрения ион U^{4+} является слабым основанием. Он существует лишь в сильно кислых растворах и при понижении кислотности гидролизуетс^я с образованием $U(OH)_4$. Гидроксид слаборастворим в воде, но хорошо растворяется в кислотах.

Диоксид урана UO_2 практически не реагирует с водой до $300^\circ C$, нерастворим в HCl , но хорошо растворяется в HNO_3 и смесях кислот. UO_2 — весьма активное химическое соединение. Взаимодействуя с кислотами, образует растворы солей уранила. Из соединений U (IV) наиболее растворимы в воде хлориды и карбонаты. Вследствие этого U (IV) устойчив в сильноокислых сульфатных, хлоридных и нитратных растворах.

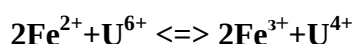
Силикаты U (IV) растворимы в сильноокислых средах. U (IV) склонен к образованию комплексных соединений, где имеет координационное число 8. Известны карбонатные, сульфатные, оксалатные и другие комплексы U^{4+} . Большинство из них малоустойчиво, причем устойчивость падает с повышением температуры. Например, в карбонатных растворах U (IV) образует устойчивый в избытке карбоната комплекс.

Уран (VI) — наиболее устойчивая степень окисления урана при свободном доступе воздуха. Валентность 6 является высокой даже для такого крупного катиона, как U^{6+} . Он энергетически неустойчив и в водных растворах мгновенно гидролизуетс^я с образованием комплексного **катиона уранила** $(UO_2)^{2+}$. По размерам (2,64-6,84 Å) уранил-ион превышает все известные в природе катионы (Макаров, 1973). В связи с этим он не может изоморфно замещать другие катионы в химических соединениях и в природе *легко образует собственные минералы.*

Соединения U(VI) сравнительно хорошо растворимы и устойчивы в водных растворах. Хорошо растворимы сульфаты уранила. Растворимы многие соли уранила с органическими кислотами. Важнейшими *труднорастворимыми соединениями* U (VI) являются фосфаты, арсенаты, ванадаты. U (VI) проявляет большую склонность к образованию комплексных соединений. Наиболее важное значение в природных условиях имеют карбонатные, сульфатные, фторидные, фосфатные и гидроксокомплексы (Наумов, 1978). Очень важную группу комплексных соединений уранил-ион образует с

органическими кислотами (щавелевой, уксусной, лимонной, группой гумусовых кислот).

Окислительно-восстановительные реакции играют исключительную роль в геохимии урана. Высокая устойчивость U (VI) и низкая устойчивость U (IV) в водных растворах определяют рассеяние урана в одних физико-химических условиях и накопление в других, что в ряде случаев приводит к образованию месторождений. *Окисление* может осуществляться кислородом, любым другим анионообразователем и ионом, обладающим более высоким окислительно-восстановительным потенциалом. Для геохимии урана наиболее важной окислительно-восстановительной системой является ассоциация уран—железо. Реакция



в кислой среде идет справа налево, а в щелочной — слева направо.

В реакциях восстановления урана важную роль играет органическое вещество. Восстановителем является либо само окисляющееся органическое вещество, либо восстановленные им H_2S или Fe(II) . Очень важен состав органического вещества. Предельные углеводороды почти не являются восстановителями, у непредельных углеводородов с двойной связью —C=C— восстанавливающие свойства более проявлены. С повышением степени углефикации растительных остатков *восстановительные свойства ослабевают* в ряду: бурый уголь $\rightarrow$ антрацит $\rightarrow$ шунгит $\rightarrow$ графит.

Минералы урана

Собственные минералы урана отчетливо делятся на 2 группы:

- первичные минералы U (IV)
- вторичные минералы U (VI).

Минералы U (IV) содержат уран в форме иона U^{4+} . Основные минералы — безводные оксиды. Они представляют собой соединения переменного состава: от почти чистого UO_2 до почти чистого UO_3 . К группе **уранинита** относятся кристаллические формы (рис. 8.8), содержащие изоморфные примеси Th и редкоземельных элементов. Разности, содержащие примесь ThO_2 (до 15%), называются *бреггеритом*, разности, содержащие существенную примесь редкоземельных элементов (до 10%), — *клевеитом*. В изоструктурном ряду уранинит—торианит к последнему относятся минералы с содержанием ThO_2 более 58%. В группу настурана (урановой смолки) входят бесториевые оксиды урана, имеющие скрытокристаллическое строение и коллоидную форму выделения. Порошковатые рыхлые разности носят название *урановых черней*. Уранинит широко распространён в пегматитах (США, Норвегия, РФ); в высокотемпературных гидротермальных месторождениях с гематитом (Канада) и более низкотемпературных месторождениях пятиэлементной формации (Канада, Чехия).



Рис. 8.8.
Уранинит.
Черная Салма,
Чупинский р-н,
Сев. Карелия,
Россия (Yandex.ru/images).

Силикаты урана — *коффинит* и *ненадкевит* — являются более редкими минералами.

Коффинит USiO_4 изоструктурен с торитом ThSiO_4 и цирконом ZrSiO_4 . В коффините часть кремнекислородных тетраэдров замещена группой (OH), вследствие чего ему приписывают более сложную формулу: $\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_x$. *Ненадкевит* — сложный минерал, формула которого предположительно



Коффинит — редкий минерал, он встречается в урано-ванадиевых пластово-инфильтрационных месторождениях; в цементе осадочных горных пород.

Сложные оксиды титана, тантала, ниобия и редкоземельных элементов обычно содержат *изоморфную примесь* U и Th. Наиболее экономически важен титанат урана — *браннерит* UTi_2O_6 , а также сложный титанат железа — *давидит* — $(\text{Ce}, \text{La})(\text{Y}, \text{U}, \text{Fe})(\text{Ti}, \text{Fe})_{20}(\text{O}, \text{OH})_{38}$, который содержит до 20% U. Из других минералов этой группы, содержащих уран, но в меньшем количестве, следует назвать:

- бетафит — $(\text{Ca}, \text{U}, \text{TR})_{2-m}(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{F})_{1-n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
- самарскит — $(\text{Y}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{U}, \text{Th}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_8$,
- фергюсонит — $(\text{Ce}, \text{Nd}, \text{La})\text{NbO}_4 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$,
- гатчеттолит — $(\text{U}, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$,
- эвксенит — $(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$.

Фосфаты редкоземельных элементов, в первую очередь *ксенотим* — $\text{Y}(\text{PO}_4)$, и *монацит* — $\text{Ce}(\text{PO}_4)$, также содержат заметную *изоморфную примесь* урана.

Все первичные минералы урана, содержащие **U (IV)**, имеют темную окраску.

Минералы U (VI) соответствуют зоне окисления и характеризуются яркой (желтой, зеленой, оранжевой, белой и т.д.) окраской, свойственной солям уранила. Основной структурной единицей таких минералов является $[\text{UO}_2^{2+}]$. Многие из них способны люминесцировать в ультрафиолетовых лучах. *Уранил-ион*, входящий в эти минералы, имеет большой радиус и сравнительно невысокий заряд. С этим связаны

небольшая энергия кристаллической решетки и низкая твердость, а также значительная растворимость. *Все минералы уранила растворимы в минеральных кислотах, а некоторые — в воде.* Весьма распространены карбонаты, сульфаты, ванадаты, арсенаты, фосфаты, силикаты уранила. Все они построены по типу двойных (тройных) солей.

Водные основные фосфаты, арсенаты и ванадаты уранила, Ca, Mg, Ba, Cu, Pb и др. объединены в группу **урановых слюдок**. Они имеют окраску от желтой до зеленой (рис. 8.9-8.10), весьма совершенную спайность и яркий блеск, что обеспечивает им слюдоподобный характер кристаллов. Примеры таких минералов:

- отенит - $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2 (\text{PO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$;
- метаторбернит - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] (\text{UO}_2)_2 [\text{PO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
- метацейнерит — $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4] (\text{UO}_2)_2 [\text{AsO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
- карнотит – $\text{K}(\text{UO}_2)_2 [\text{VO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
- бейлиит - $\text{Mg}(\text{UO}_2) (\text{CO}_3)_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$;
- шрекингерит — $\text{Na}_2\text{Ca}_3 (\text{UO}_2) (\text{CO}_3)_3 (\text{SO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- уранопилит — $(\text{UO}_2) (\text{SO}_4) (\text{OH}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;
- уранофан — $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2 (\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.



Рис. 8.9.
Отенит. Франция.
(Yandex.ru/images).



Рис. 8.10. Торбернит. Musonoi Mine, DR Congo.
(Yandex.ru/images).

8.5. Радиоактивное загрязнение среды

Техногенное загрязнение окружающей среды радионуклидами происходит различными способами.

- Воздействие предприятий горнодобывающей промышленности.
- Воздействие предприятий, перерабатывающих радиоактивное сырье.
- Поступление рассолов нефтяных и газовых месторождений.
- Строительные материалы и загрязнение радоном.
- Загрязнение радионуклидами в результате производства и применения сельскохозяйственных удобрений.

- Загрязнение за счет тепловых электростанций, работающих на угле.
- Испытания атомного оружия.
- Техногенные катастрофы атомных реакторов.

Сильнейшим источником загрязнений являются промышленные месторождения урана (табл. 8.5). Радиоактивную опасность представляют как сами руды, так и продукты их переработки (рис. 8.11).

Таблица 8.5.

Промышленные типы месторождений урана (GeoMineral.ru)

Минералы, формула, сингония, содержание металла (%), примеси	Важнейшие промышленно-генетические типы месторождений	Сопутствующие минералы	Структуры и текстуры	Методы обогащения и переработки
Уранинит-торианит $UO_3 - ThO_3$. Куб. U до 87.0%, Th до 87.9% PЗЭ, Ca, Pb, Ra, Zr	Гидротермальный, россыпной	Минералы Mo, Cu, Co, Bi, пирит, гематит, кварц, касситерит, ортит, анкерит, сидерит	Вкрапленные, гнездовые, сферолитовые, землистые агрегаты	Радиометрическая и гравитационная сепарация
Торбернит $Cu(UO_2)_2 [PO_4] \cdot 8H_2O$. Тетрагон. U - 48.0% Pb, As, Fe, Al	Гипергенный	Отенит, уранинит, гетит, гематит, кварц	Листоватые, чешуйчатые агрегаты.	Радиометрическая сепарация и гравитационная сепарация, кислотное выщелачивание
Отенит $Ca(UO_2)_2 [PO_4] \cdot 8H_2O$. Тетрагон. U 52.2% Ba, Mg, Fe		Торбернит, уранинит, кварц, карнотит	Чешуйчатые, землистые агрегаты	
Торит $Th[SiO_4]$. Тетрагон. Th-71.6%. U, PЗЭ, Fe, Ca, P, Al, Ti	Щелочные пегматиты	Роговая обманка, слюда, циркон, эгирин, монацит, ксенотим, полевые шпаты	Вкрапленные	Радиометрическая и гравитационная сепарация

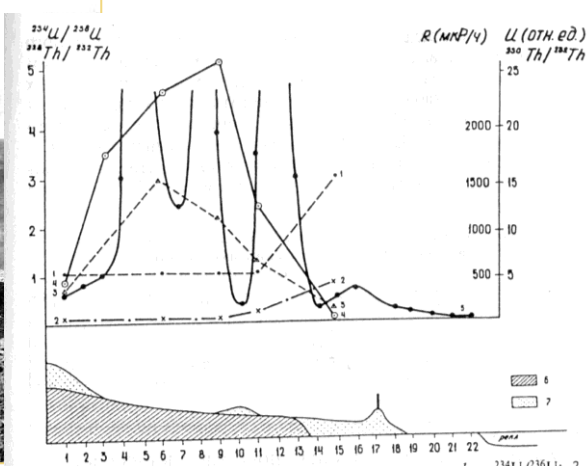
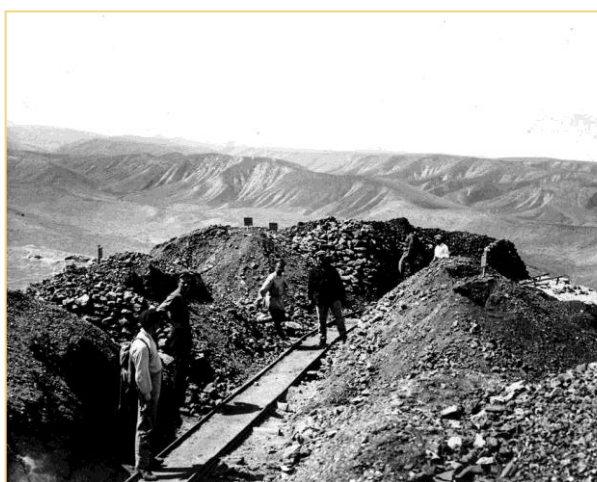


Рис. 8.11. А.Е. Ферсман (в центре) на месторождении Тюя-Муюн, Ю. Киргизия. 1928 г. и распределение радионуклидов в хвостохранилище рудных отходов (Тимаева, 2000)

Разведанные запасы урана в России оцениваются в 615 тысяч тонн, а прогнозные ресурсы — в 830 тысяч тонн (2005 г.). Большинство из них находятся в труднодоступных

регионах. Самым крупным является месторождение Элькон на юге Якутии с запасами в 344 тыс. т. Запасы другого месторождения, известного под названием Стрельцовское рудное поле в Читинской области, составляют около 150 тыс. т.

Экологическую опасность представляют также старые нефтепромыслы или участки старых радиевых заводов, на которых извлекали Ra из рассолов. Эти хлоридно-кальциевые рассолы содержат концентрации изотопов радия и другие продукты природных радиоактивных рядов в 100 — 1000 раз превышающие фоновые значения. Особую роль играют ^{226}Ra , ^{228}Ra и ^{230}Th , образующие долгоживущие радиоактивные аномалии (Титаева, 1980). За счет сброса пластовых вод образуются прочные радиохимические аномалии, из которых идет постоянный вынос наиболее подвижных радионуклидов **в почвы** (табл. 8.6).

Таблица 8.6.

Накопление радионуклидов в почвенных горизонтах (Титаева, 1980)

Горы

Радионуклиды Ra входят в почвенные коллоиды по механизму ионного обмена. Происходит интенсивное слипание органических и минеральных коллоидных частиц, образующих прочные агрегаты (Титаева, 1980). Ионы Th^{4+} , благодаря высокому заряду, не склонны к обмену в почвенном поглощающем комплексе, они проникают на существенно большую глубину. Более короткоживущие изотопы распадаются и на их месте появляются другие – атомы отдачи. Полный обмен атомов происходит за 20 лет. В результате загрязнение почв радийсодержащими хлоридно-кальциевыми рассолами приводит к *прочной фиксации* Ra в органоминеральных почвенных коллоидах. Изотопы U и Th сохраняются в природной матрице почв.

Растительность, заселяющая хвостохранилища, сначала не подвергается действию радиации, благодаря экранированию дезактивирующим слоем. После того, как корни растений проникают до слоя отходов, начинается вынос радионуклидов на земную поверхность с растительным опадом (табл. 8.7). В результате *эффективный период*

насыпного метода дезактивации при естественном формировании биогеоценоза составляет 7—8 лет. Изотопы Ra связываются в почвенном гумусе в форме гуматов. Кроме того, над всеми Ra-содержащими аномалиями существует *повышенный фон радона* и его продуктов распада (более чем в 10 раз).

Таблица 8.7

Коэффициенты накопления для растений на техногенных аномалиях
(Титаева и др., 1978)

Воздействие радиации на организмы животных, обитающих в подобных техногенных биогеоценозах, зависит как от уровня радиации, так и от особенностей их образа жизни (рис. 8.12).

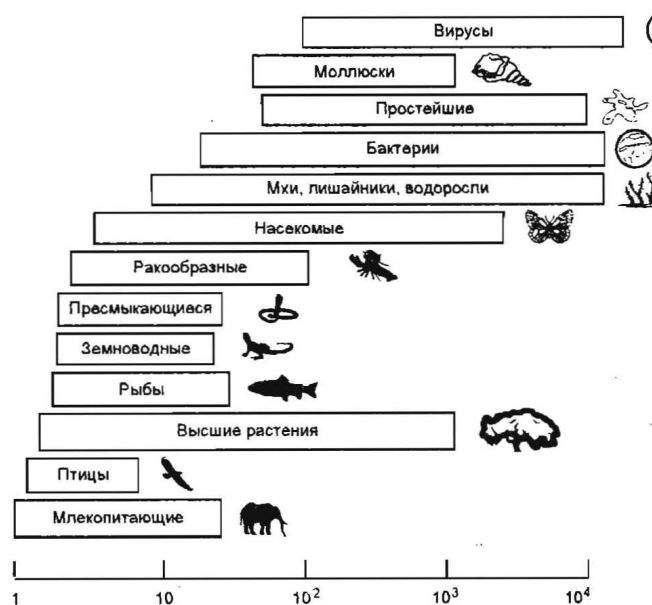


Рис. 8.12. Значения поглощенных доз, летальных для разных групп организмов (Титаева и др., 1978)

По экологическим условиям обитания выделяют 3 группы животных (Маслов, Маслова, 1972).

1. Наибольшее влияние радионуклиды оказывают на животных из группы тесного контакта с радиоактивными грунтами: почвенную фауну, роющих млекопитающих, земноводных, пресмыкающихся. Концентрация Ra в организмах грызунов может в 100 раз превышать фоновые значения.

2. У животных из группы умеренного контакта, не обитающих постоянно на загрязненной территории (зайцы, белки, птицы и др.), поступление радионуклидов в

организм связано с потреблением кормов. Биологическое воздействие радиации на такие виды минимально.

3. К группе слабого контакта относятся крупные млекопитающие, посещающие загрязненные территории эпизодически. Содержание радионуклидов в их организмах не превышает фоновых значений.

Еще одна экологическая проблема связана с использованием строительных материалов и образованием радиоактивного РАДОНА. *Мощность поглощенной дозы внутри помещений зависит от радиоактивности строительных материалов.* Строительные материалы, являющиеся природными продуктами (известняк, гранит, мрамор, туф.), как правило, не отличаются по своей радиоактивности от окружающей среды. Их радиоактивность колеблется в следующих пределах (Бк/кг): ^{40}K — 74—1480; ^{226}Ra — 9,2—77; ^{232}Th — 6,3—156,5. Мощность поглощенной дозы, соответствующей этому содержанию радионуклидов, варьирует от 0,004 до 1,3 мкЗв/ч (Алексахин, 1982). Соответственно, средняя поглощенная доза, получаемая человеком в жилых домах, составляет ($\text{м}^3\text{в/год}$): в кирпичном доме — 0.6, в доме из бетона — 0.7, из гранита — 1.0, там, где используется технический гипс, она достигает 0,8, а в домах из шлакобетона и пемзы — 1,7 мЗв/год. В домах нагрузка выше, чем на открытом воздухе. Это связано с излучением от стен и за счет *вдыхания радона*, скапливающегося в помещении. Воздействие обусловлено не только радоном, но и продуктами распада. Согласно «Нормам радиационной безопасности в строительных материалах (песок, гравий, щебень, цемент, кирпич) и побочных продуктах промышленности (золы, шлаки)» доза не должна превышать:

- для вновь строящихся зданий — 370 Бк/кг,
- при дорожном строительстве в населенных пунктах — 740 Бк/кг,
- при дорожном строительстве вне населенных пунктов — 2800 Бк/кг.

Важное значение приобретают также искусственные строительные материалы, получаемые из отходов промышленных производств. *Золы каменных и бурых углей* используют для производства цемента, кирпича и других материалов. Во многих странах золу используют и как удобрение, поэтому важно оценивать радиационные свойства утилизируемых отходов. Данные, полученные для районов вокруг старых теплоэлектростанций, показывают, что в 150 км от промышленного центра содержание радионуклидов на поверхности выше в 50 раз (Источники и действие..., 1978). Для современных ТЭС, таких как Назаровская, концентрация радионуклидов на поверхности почв в радиусе около 5—10 км всего в 1,5—3,0 раза выше фоновых значений (табл. 8.8).

Таблица 8.8.

**Выбросы ЕРН, их накопление на почве и содержание в атмосфере в районе
расположения ТЭС (Титаева и др., 1980)**

Параметр	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	²³² Th	⁴⁰ K
Годовой выброс, Ки	0,53	0,3	2,2	2,0	0,53	1
Накопление на почве, Ки	10,5	2,5	31	19,0		

8.5. 1. ИСКУССТВЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ И ПРОБЛЕМА ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Помимо природных радионуклидов, в окружающей среде присутствует большое количество искусственных (антропогенных) радионуклидов. Они возникают как результат искусственных ядерных реакций. Со второй половины XXв геохимическое и экологическое значение этой группы радионуклидов возросло. Первое серьезное *загрязнение окружающей среды искусственными радионуклидами* произошло в 1945 г. после **взрывов американских атомных бомб** над японскими городами Хиросима и Нагасаки. Основными ядерными реакциями, которые приводят к возникновению большого количества искусственных радионуклидов, являются деление ядер, ядерный синтез и нейтронная активация. Управляемая реакция деления используется в ядерных реакторах, неуправляемая — при ядерных взрывах.

Специалисты геологического профиля не только обеспечивают сырьем работу ядерного топливного цикла, но и решают другую важнейшую задачу — **захоронение радиоактивных отходов** (РАО). Загрязнение обширных территорий и подземных вод, превращение водоемов в хранилища РАО и увеличивающаяся опасность аварий на предприятиях атомной промышленности сделали эту проблему весьма актуальной. Наиболее сложной и пока нерешенной задачей является обеспечение безопасного захоронения высокоактивных отходов (ВАО). Основные трудности связаны с наличием в них актинидов, требующих *изоляции от экосферы на десятки и сотни тысяч лет*. Минералогические исследования являются ключевыми при разработке методов безопасного захоронения ВАО. Результаты таких исследований используются при выборе

благоприятной геологической среды для могильников, при создании матричных материалов и буферов, при разработке долгосрочного прогноза развития экосистемы. Минералогические исследования позволяют:

- изучить сорбционные свойства минералов и оценить способность геологической среды противодействовать загрязнению экосферы;
- исследовать химическую устойчивость новообразованных минеральных фаз и оценить безопасность могильника;
- разработать рекомендации по использованию природных минеральных смесей в качестве буферных материалов;
- разработать эффективные консервирующие матрицы для ВАО;
- оценить минеральные превращения в консервирующих матрицах и их влияние на изоляционные свойства.

Распространенным видом ВАО в большинстве стран, в том числе и в России, являются *жидкие отходы*. Они накапливаются в связи с производством оружейного плутония, а также при переработке отработанного ядерного горючего. По нормам МАГАТЭ, жидкие ВАО должны переводиться в форму, которая отвечает условиям их безопасного хранения и захоронения. В России условия их хранения менялись в соответствии с требованиями технологии и экологии. В начале, в 50-х гг XX века отходы, образующиеся на ПО "Маяк", сбрасывались в реку Теча, их сливали в специально созданные открытые отстойники и в озеро Карачай, а затем для хранения ВАО были подготовлены специальные емкости и хранилища. После взрыва в 1957 г. одной из емкостей и выброса в атмосферу радиоактивного материала в 20 млн. Ки технология хранения ВАО была изменена. Был разработан *способ захоронения жидкостей в глубоководные водоносные горизонты, характеризующиеся усиленным водообменом*. Использование этого способа обеспечило работу Сибирского горно-химического (г. Красноярск) комбината и института ядерных реакторов (г. Димитров-1). Было захоронено огромное количество отходов с общей радиоактивностью порядка 2 млрд. Ки, однако, по геологическим условиям, метод оказался не приемлем для ПО "Маяк", где огромное количество жидких РАО было накоплено в открытых водоемах.

Вероятность *загрязнения экосферы в результате утечки жидких отходов* чрезвычайно высока, поэтому их захоронение в водоносных пластах-коллекторах не отвечает требованиям МАГАТЭ. В 1986 г началось функционирование завода по остеклованию отходов в алюмофосфатную матрицу. Такие отходы загружаются в контейнеры из нержавеющей стали и размещаются в хранилищах. К концу XX века было накоплено около 2 тыс. м³ остеклованных ВАО, поэтому весьма актуально изучение

*процессов преобразования стекол под действием радиоизлучения и повышенной температуры, а также их взаимодействие с геологической средой. Специального обсуждения заслуживает вопрос об отработанном ядерном топливе (ОЯТ), которое тоже должно перерабатываться. Решение этих вопросов требует *использования самых современных методов минералогических исследований.**

8.5.2. Минералогические исследования при захоронении радиоактивных отходов

Основным подходом к обеспечению безопасности могильников ВАО является принцип "мультибарьерной стратегии" или "глубокоэшелонированной обороны", в соответствии с которым изоляция отходов должна обеспечиваться несколькими барьерами, которыми являются:

- консервирующая матрица,
- коррозионностойкий контейнер,
- буфер из слабопроницаемого сорбционного материала,
- бетонная облицовка,
- геологическая среда.

Важно, что *каждый из этих барьеров должен быть способен самостоятельно обеспечить изоляцию ВАО от экосферы.* Рассмотрим их главнейшие свойства.

Минеральный состав пластов-коллекторов. Оптимальным условиям захоронения жидких РАО соответствует их локализация в водоносных горизонтах, характеризующихся полным отсутствием водообмена с поверхностью. К сожалению, могильники в районах Томска и Красноярска этим условиям не отвечают. Для обеспечения безопасности могильников необходимо, чтобы все токсичные компоненты РАО были *переведены в труднорастворимые минеральные формы* и локализованы в ограниченном объеме пласта. Такую локализацию способны обеспечить процессы сорбции. Наиболее высокими сорбционными свойствами обладают *минералы, развивающиеся в цементе песчаников*. Это тонкочешуйчатые слоистые силикаты, представленные *каолинитом, монтмориллонитом* и другими глинистыми минералами, *хлоритом, вермикулитом*, а также оксиды и гидроксиды железа, марганца, титана и т.д. Указанные минералы избирательно сорбируют различные радионуклиды. Лейкоксен или гидроксиды железа способны хорошо сорбировать *актиниды*, монтмориллонит — *цезий*, а хлорит-вермикулит — *стронций*. Чтобы оценить роль каждого из минералов при задержке радионуклидов и установить прочность их фиксации проводят всестороннее изучение минерального состава песчаников и, прежде всего, их цемента.

Минеральные превращения под воздействием РАО. Закачка отходов сопровождается повышением температуры и приводит к активному физико-химическому взаимодействию. Его результатом является отложение новых минеральных фаз, сорбция радионуклидов минералами цемента песчаников, преобразование минералов под воздействием РАО. Желательным результатом такого взаимодействия является локализация радионуклидов в ограниченном объеме коллектора, однако, высокое их концентрирование приводит к вскипанию растворов и интенсивному парообразованию. Основной *причиной концентрирования* радионуклидов является *нейтрализация кислых растворов*, сопровождающаяся выпадением гидроксидов тяжелых металлов (Fe, Mg, Cr), с которыми соосаждаются радионуклиды. Чтобы температура не превысила точки кипения, в скважину закачивается кислота. После консервации могильника основными агентами взаимодействия становятся *новообразованные фазы* и пластовые воды. При этом объектами минералогических исследований являются:

- состав и свойства новообразованных фаз;
- их растворимость в подземных водах;
- преобразование минералов песчаников под влиянием РАО;
- воздействие этих преобразований на сорбционные свойства песчаников.

Исследования выполняются в условиях, моделирующих параметры могильников, с использованием элементов-имитаторов радионуклидов.

В качестве среды для захоронения твердых отходов используют глины или соли. В *глинистых горизонтах* сооружают бетонные емкости с отходами. Ёмкости закрывают бетонными плитами, водонепроницаемыми материалами и засыпают глиной. Наиболее сложной проблемой является необходимость обеспечения неограниченного срока изоляции. Разрабатываются также методы захоронения ВАО в могильниках шахтного или скважинного типов в породах разного состава (андезито-базальты, соли, многолетнемерзлые породы).

Консервирующая матрица. В России твердая консервирующая матрица – это *алюмофосфатное стекло*, а в других странах — *боросиликатное*. Создание данной технологии обеспечивается благодаря низкой температуре плавления стекол, что *минимизирует улетучивание радионуклидов*. После залива расплава в контейнеры, стекло выдерживается во временных хранилищах. Стекло является термодинамически неустойчивой фазой. Недостатками стекол являются:

- высокая растворимость в водных растворах,
- склонность к раскристаллизации.

Высокая радиоактивность не позволяет проводить прямое изучение радиоактивных

стекол. Стабильные твердые фазы, которые могут образоваться при кристаллизации стекла, можно установить с помощью термодинамического моделирования фазовых равновесий. Такие исследования выполнены для стронций-содержащего алюмофосфатного стекла (система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$) И.П. Ивановым с соавторами. Показано, что стекло раскристаллизовывается с образованием *ортофосфата натрия* — Na_3PO_4 , *берлинита* — AlPO_4 , *фосфата стронция* — SrPO_4 , и *метафосфата натрия* — NaPO_3 . К сожалению, отсутствие данных по кинетике реакций не позволяет оценить длительность раскристаллизации. В случае реальных радиоактивных стекол, в которых присутствуют многие компоненты отходов, получить представление о протекающих процессах можно с помощью экспериментальных работ, предусматривающих длительную выдержку стекол при высоких температурах.

Взаимодействие остеклованных ВАО с водными растворами. Предполагается, что в могильнике стекла сохраняют гомогенное состояние и их преобразование начинается только после разгерметизации контейнера и доступа к ним подземных вод. Были выполнены экспериментальные исследования этих процессов (рис. 8.13).

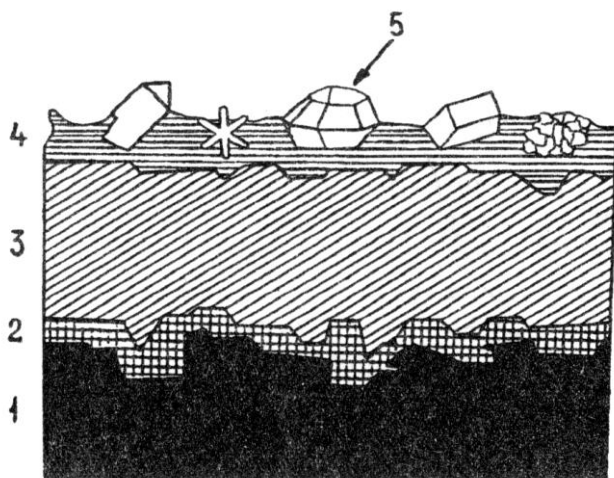


Рис. 8.13. Схема строения внешней части боросиликатных стекол после гидротермальной обработки: 1 – неизменное стекло, 2 – реакция пористая зона, 3 – зона интенсивного выщелачивания, 4, 5 – зона новообразованных фаз (Лаверов и др., 1996)

Было показано, что *взаимодействие боросиликатных стекол с водой при высоких температурах* приводит к образованию ассоциации минералов, свойственной природным щелочным метасоматитам. Непосредственно к неизменному стеклу примыкает зона, обедненная легко выщелачиваемыми элементами — В, Li, Na. Далее следует зона повышенной пористости. Поверхностный слой сложен новообразованными аморфными и кристаллическими фазами. Это *конечный продукт*, в который превратится радиоактивное стекло после разгерметизации контейнера.

- При температуре 70°C образуются **анальцим, смектит, тоберморит** и другие минералы, большое значение приобретают аморфные фазы.
- При температуре 190°C образуются **сапонит, повеллит, церианит, коффинит и аморфные фазы**.

В конечном продукте находятся разнообразные радионуклиды. Их поведение после

разрушения стекла зависит от растворимости новообразованных фаз. Установление химической устойчивости фаз и их способности удерживать радионуклиды является важнейшей задачей минералогических исследований. Изучение минеральных превращений *в алюмофосфатных стеклах* проводили (Лаверов и др., 1997), используя в качестве имитаторов радионуклидов – цезий и стронций. Опыты показали, что на поверхности измененного стекла образуются комковатые агрегаты, состоящие из Al, P и Fe и фаза, состоящая из Al и P с примесью Fe и Sr; формируется зона выщелачивания с большим количеством пор; зафиксировано появление вторичных фаз, представленных аморфным материалом и кристаллами **гояцита** – $(\text{Sr}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Выделено три стадии взаимодействия:

- на начальной стадии происходит растворение стекла, селективный вынос компонентов и образование каверн и пор в приповерхностном слое;
- на второй стадии начинается отложение аморфной фазы Al-Ca состава и гояцита;
- на третьей стадии происходит изменение новообразованных фаз и весь Cs переходит в раствор;

Оценка **скорости выщелачивания** показывает, что она в 2-5 раз выше, чем у боросиликатных стекол. Таким образом, *алюмофосфатное стекло* в присутствии водных растворов при повышенной температуре *характеризуется низкой химической устойчивостью*.

Минеральные превращения при захоронении ОЯТ. ОЯТ – это агрегат заключенных в металлическую оболочку оксидов урана, содержащих широкий спектр продуктов ядерной реакции. При остекловании ОЯТ роль матрицы выполняет UO_2 . *Восстановительные близонейтральные условия среды являются необходимым условием ее устойчивости.* Радионуклиды концентрируются в виде продуктов распада твердого раствора вдоль границ зерен, в порах, микротрещинах и других дефектах. Процессы радиолиза воды могут явиться причиной повышения парциального давления кислорода и способствовать переходу урана в растворимую форму, поэтому нужна изоляция ВАО от воздействия воды. Также изучают взаимодействие уранинита с водными растворами в присутствии горных пород различного состава, т.е. в *физико-химические условия, сходные с процессами уранового рудообразования.*

Синтез и изучение альтернативных матричных материалов. Из-за высокой растворимости стекол в водных растворах и их склонности к раскристаллизации необходимо создание более устойчивых матриц. Наиболее перспективные идеи в отношении химически устойчивых матриц опираются на данные по изучению изоморфизма природных минералов. Изучалась *фиксация радионуклидов Sr и Cs в*

продуктах термальной обработки цеолитов. Будучи крайне токсичными и подвижными в водных растворах и имея период полураспада около 30 лет, эти радионуклиды требуют надежной изоляции от окружающей среды. Хорошими сорбентами этих элементов являются **цеолиты**, что позволяет использовать их для очистки загрязненных вод или извлечения Cs и Sr из ВАО. Однако, в качестве матрицы, цеолиты не подходят из-за малой прочности фиксации в них катионов. При воздействии подземных вод, Cs и Sr легко десорбируются, поэтому было предложено (Комарнени и Рой) проводить термальную обработку Cs- и Sr-содержащих цеолитов. Наибольшей сорбционной емкостью и способностью прочно фиксировать максимальное количество Cs и Sr обладает **филлипсит**. При температуре выше 500°C Cs-содержащий филлипсит трансформируется в полевой шпат состава $\text{CsAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Термически обработанные при температуре выше 600°C Sr-содержащий филлипсит и **анальцит** способны прочно удерживать более 90% Sr. При этом происходит частичное превращение цеолитов в стронциевый целезиан. То же наблюдается при гидротермальной обработке цеолитов при 300°C.

Таким образом, *наиболее перспективно извлечение цеолитами Cs и Sr из ВАО с последующей трансформацией цеолитов в полевые шпаты.*

Кристаллические матрицы типа Синрок. Иммобилизация радионуклидов в максимальной степени обеспечивается кристаллическими матрицами, в которых радионуклиды образуют собственные труднорастворимые фазы, или входят в состав устойчивых минералов в виде изоморфной примеси. Наиболее известным вариантом таких матриц является Синрок (синтетическая порода), состав которой предложен А. Рингвудом. Эта *смесь содержит:*

Цирконолит — $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$;

Голландит — $\alpha \text{MnO}_2 - \text{BaMnOx} (\text{Ba,Pb})(\text{Mn,Fe,Cu,Zn})_8\text{O}_{16}$ близок к *прайдериту* — $(\text{K}_2,\text{Ba})(\text{Fe,Al})_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$;

Перовскит — CaTiO_3 ;

Рутил — TiO_2 .

- Концентраторами актинидов являются — цирконолит и перовскит.
- Концентраторами стронция служат — перовскит и цирконолит.
- Концентратором цезия является — голландит.

Рутил образуется за счет металлического титана, вводимого для создания восстановительных условий синтеза, и радионуклидов практически не концентрирует.

Разработано несколько вариантов керамики Синрок, получаемой методом горячего прессования, а также путем кристаллизации из расплава, например, методом индукционного плавления в холодном тигле (ИПХТ).

Керамика Синрок-С, синтезированная *методом горячего прессования*, имеет

стекловидный облик. Она сложена *мелкими зернами*, среди которых диагностированы зерна Ti, а также сплавы Fe с Ni и Mo с Se, Te, Pd, Ru и Te. В состав керамики, помимо цирконолита, перовскита, голландита и рутила, входят кальциевые алюмотитанаты и фосфаты. Были синтезированы и изучены несколько видов керамик. В составе *плавленной керамики* установлено присутствие различных *молибдатов щелочей*. Их образование связано с окислительными условиями синтеза. Из-за высокой растворимости молибдатов, Sr и Cs легко выщелачиваются при взаимодействии керамики с водой. В результате *плавленная керамика уступает по качеству горяче-прессованной*, в которой, в связи с восстановительными условиями синтеза, молибдаты не образуются. Исследования также выявили фазу с высоким содержанием U и Ce (X-фаза), диоксид циркония и бариевый полевой шпат (цельзиан). *Концентрация U и Ce в X-фазе высокая*. Распределение ее в образце *неравномерное*. Эмпирическая формула X-фазы — $(\text{Ca}_{2,65}\text{U}_{0,3}\text{Ce}_{0,2})(\text{Ti}_{7,3}\text{Mn}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Al}_{0,3})\text{O}_2$ близка к улигиту — $\text{Ca}_3(\text{Ti}_{5,5}\text{Al}_{1,9}\text{Zr}_{1,6})\text{O}_{20}$. Также в керамике присутствуют 5 мас. % стекла, в составе которого преобладают Si, Al и Ti.

Другой пример плавленной керамики — цирконолитовая матрица, в которую, в качестве имитатора актинидов, добавлен гадолиний, а для компенсации заряда в шихту введен Al, изоморфный с Ti^{4+} . В составе этой керамики установлены двуокись Zr и алюмосиликатное стекло и две генерации цирконолита, различающиеся по содержанию Zr и Ti (табл. 8.9). Отсутствие собственной фазы Gd при содержании этого элемента в цирконолите до 35 мас.% свидетельствует об *исключительно высокой изоморфной емкости минерала в отношении редкоземельных элементов*. В плутоний-содержащей цирконолитовой керамике установлены разновидности цирконолитов, содержащие Pu, что свидетельствует о сходстве распределения Gd и Pu и о правомерности использования редкоземельных элементов в качестве имитаторов радионуклидов.

Коррозионностойкий контейнер. Он выполняет роль емкости, в которую загружают ВАО для хранения, транспортировки и захоронения. Назначение контейнера — препятствовать доступу подземных вод к ВАО в течение 300-1000 лет. Это время достаточно, чтобы концентрация радиоактивных Sr и Cs снизилась до безопасного уровня. В качестве материала контейнеров используют нержавеющую сталь, титан, циркониевый сплав, медь, коррозионностойкий чугун. *Материал контейнера может влиять на процессы минералообразования в системе ВАО — геологическая среда*. Присутствие железа должно способствовать созданию восстановительных условий, понижающих подвижность радионуклидов. Гидроксиды железа являются сорбционно емким материалом, особенно для актинидов.

Таблица 8.9.

Химический состав фаз цирконолитовой керамики, мас. % (Лаверов и др. 1997)

Оксиды	1	2	3	4	5
CaO	4,7	4,4	1,5	0,4	14,1
Gd ₂ O ₃	30,3	36,1	25,3	1,4	6,5
ZrO ₂	32,0	10,5	65,8	4,1	0,8
TiO ₂	26,7	41,8	6,7	93,3	9,7
Al ₂ O ₃	6,1	7,9	0,5	0,4	25,2
SiO ₂	0,1	—	—	0,4	42,3
FeO	0,1	0,3	9,2	—	0,1
Na ₂ O	—	—	—	—	1,3

1, 2 — цирконолиты, 3 — диоксид циркония, 4 — рутил, 5 — стекло

Буфер. Назначение этого барьера — препятствовать доступу подземных вод к контейнеру, а в случае разгерметизации контейнера — обеспечить эффективную сорбцию радионуклидов. Основными требованиями к буферным материалам являются:

- низкая водопроницаемость,
- высокие сорбционные свойства в отношении радионуклидов.

Обычно в качестве буфера используют бентонит. Для повышения сорбционных свойств и снижения окислительного потенциала в бентонит вносят различные *минеральные добавки*:

- в качестве сорбента актинидов добавляют *аттапульгит*,
- для образования труднорастворимых фосфатов — *апатит*,
- для понижения Eh — *магнетит* или *вивианит*.

Из-за низкой водопроницаемости бентонита (~10-13 м/с), обмен между ВАО и подземными водами осуществляется путем диффузии.

Важной задачей минералогических исследований является выявление *механизмов сорбции*. Входящие в состав буфера минералы должны прочно удерживать радионуклиды. Для этих целей используются *цеолиты и слоистые силикаты*, но более перспективными признаны природные смеси, содержащие, наряду с монтмориллонитом, лейкоксен, оксиды и гидроксиды железа, хлорит, вермикулит, триоктаэдрические гидрослюда, различные смешанослойные минералы. Комплекс таких минералов присутствует в корках выветривания, развивающихся по породам повышенной основности, в частности по андезито-базальтам в районе ПО "Маяк". В их состав входят хлорит, монтмориллонит, каолинит, смешанослойные минералы (хлорит-вермикулит, хлорит-слюда и хлорит-

монтмориллонит), а также лейкоксен и гидроксиды железа. Установлено, что по своим сорбционным свойствам эти смеси существенно превосходят бентонит.

Находясь в непосредственном контакте с канистрой, материал буфера испытывает тепловое воздействие ВАО. Повышенная температура приводит к потере сорбционных свойств буферных материалов, снижению их пластичности и повышению водопроницаемости. Было установлено, что *происходит иллитизация монтмориллонита*, которая и приводит к понижению сорбционных свойств и пластичности бентонита. Для повышения теплообмена с геологической средой предлагается *добавление к бентониту кварцевого песка*, повышающего теплопроводность.

Факторы, определяющие изоляционные свойства геологической среды.

Геологическая среда рассматривается в качестве главного барьера на пути миграции радионуклидов. Наиболее вероятным механизмом загрязнения экосферы радионуклидами является их вынос из могильника подземными водами. В случае, когда загрязнение произошло, единственным барьером, способным воспрепятствовать поступлению радионуклидов к очагу разгрузки подземных вод, является геологическая среда. Имеется два основных механизма, обеспечивающих иммобилизацию радионуклидов.

1 — физическая изоляция ВАО от подземных вод. Она обеспечивается горными породами, в которых либо подземные воды отсутствуют (соли), либо отсутствует их движение из-за слабой водопроницаемости пород (глины). Частично такой механизм реализуется в слабо трещиноватых кристаллических породах.

2 — геохимическая изоляция радионуклидов. Она обеспечивается низкой растворимостью радионуклидов в подземных водах, их сорбцией минералами горных пород и химическими реакциями ВАО с подземными водами, приводящими к образованию труднорастворимых фаз, содержащих радионуклиды.

Защитные механизмы геологической среды определяются механизмом рассеяния в потоках подземных вод. Находящиеся в воде *химические элементы частично поглощаются* горными породами в связи с новообразованием *труднорастворимых минеральных фаз* или в связи с процессами сорбции. Важное значение имеют *геохимические свойства элементов*. Одни изотопы (^{129}J) практически не задерживаются, тогда как другие (Cs, Pu и др.) задерживаются очень хорошо. В качестве характеристики способности горных пород задерживать тот или иной элемент используют **коэффициент задержки** (R), определяемый соотношением скорости водного потока к скорости рассеяния элемента. Значение R зависит от pH, Eh, температуры, концентрации растворов и многих других параметров. При захоронении ВАО в кристаллических породах путями миграции подземных вод являются *зоны трещиноватости*. Соответственно, на процессы

сорбции будут влиять минералы, выделяющиеся на стенках трещин, поэтому *определение состава вторичных минералов и их сорбционных свойств имеет первостепенное значение* для оценки защитных свойств геологической среды.

Тепловыделение ВАО приводит к созданию теплого поля. Растворимость минералов зависит от температуры. *Повышение температуры вызывает растворение минералов вблизи захоронения ВАО и их переотложение*. Важно, что этот механизм проявляется в отношении такого распространенного минерала, как *кварц*. В породах *повышенной основности*, содержащих оливин, пироксены, амфиболы и основной плагиоклаз, увеличение температуры будет сопровождаться реакциями гидратации и карбонатизации. Примером таких реакций служит гидратация форстерита с образованием брусита и серпентина: $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Реакция характеризуется *положительным объемным эффектом*. Объем новообразованных фаз в 1,5 раза выше объема исходного оливина. Происходит закупорка трещинно-порового пространства и снижение водопроводимости. Обладая высокими сорбционными свойствами, *серпентин способствует задержке радионуклидов*. Таким образом, выявляется *преимущество пород повышенной основности как среды для захоронения*.

Таким образом, изучение минерального состава зон фильтрации растворов от могильника до очага разгрузки и способности минералов задерживать радионуклиды является одной из важнейших задач минералого-экологических исследований.

Контрольные вопросы:

1. Какие вы знаете типы радионуклидов.
2. Назовите механизмы радиоактивного распада и охарактеризуйте свойства возникающего излучения.
3. Основные меры контроля радиоактивности.
4. Природная радиоактивность и минеральные формы радиоактивных изотопов.
5. Назовите основные минералы тория, охарактеризуйте их свойства.
6. Назовите основные минералы урана, охарактеризуйте их свойства.
7. Перечислите способы техногенного загрязнения среды радиоактивными изотопами
8. Какие минералогические исследования выполняются для захоронения радиоактивных отходов.

ЛЕКЦИЯ 9

МИНЕРАЛЫ-КАНЦЕРОГЕНЫ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ И КАНЦЕРОГЕННО-ОПАСНОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ

В лекции 7 уже были рассмотрены свойства и условия накопления минералов, содержащих в своем составе опасные для здоровья человека химические элементы, главным образом металлы: Pb, Hg, As и др. Однако, часто экологическую опасность представляют собой и те минералы, которые являются неметаллическими полезными ископаемыми и которые широко применяются в промышленности. К таким минералам относятся, в частности, разнообразные типы асбеста.

Асбестам принадлежит особое место среди минералов, широко применяемых в разнообразных современных технологиях. Из асбеста делают ткани защитных костюмов для пожарных, рукавицы для сталеваров, теплоизоляцию для труб, по которым подают пар и горячую воду, электроизоляционные материалы, асбоцементные плиты и трубы, фильтры для задержки радиоактивной пыли, оборудование химических лабораторий. Смесь асбестовой крошки с силикатным клеем, обработанная затем раствором хлорида кальция, образует прекрасную огнеупорную замазку. В присутствии полимерных связующих из асбестового волокна получают композиционные материалы, которые применяют для изготовления коллекторов электрических машин, лопаток насосов, дисков сцепления и тормозных колодок, деталей химических аппаратов, теплозащитных покрытий ракет и космических аппаратов. Асбест широко потребляется в строительстве. Асбоцементные трубы, которым не страшна коррозия, используют и как водопроводные, и как канализационные. Большая потребность в асбесте привела к тому, что его добыча в течение XX века выросла почти в 200 раз и в настоящее время исчисляется миллионами тонн в год.

9.1 МИНЕРАЛОГИЯ АСБЕСТА

Асбест – собирательный термин, охватывающий разновидности нескольких групп минералов из класса силикатов, обладающих способностью расщепляться на тончайшие волокна. В промышленности используют асбесты, относящиеся к двум группам минералов: к *группе серпентинов* (хризотил-асбест) и *группе амфиболов* (амфибол-асбест).

Основные отличия *амфибол-асбестов* от *хризотил-асбестов* определяются различиями их кристаллических структур, формой выделения (Рис.9.1), кислото- и огнеупорностью. Хризотил-асбест относится к подклассу слоистых силикатов, а амфибол-асбест к подклассу ленточных силикатов.

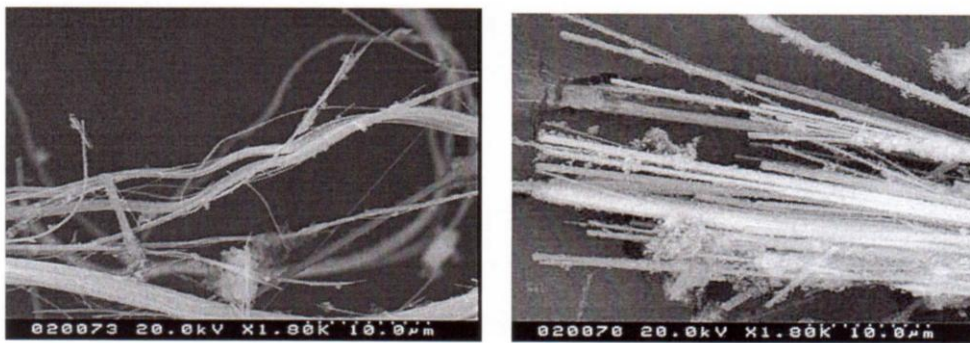


Рис.9.1. Волокна асбеста под электронным микроскопом:
а - хризотил-асбест , б - амфибол-асбест (yandex.ru/images)

Хризотил был назван от греческих "хрисос" – золотой и "тилос" – волокно, из-за шелковистого, иногда с золотистым оттенком блеска. Часто он золотисто-желтый, иногда серовато-зеленоватый, голубоватый, изредка сиренево-синий из-за хрома. По составу хризотил отвечает *серпентину* - $(\text{Mg,Fe})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, с характерными примесями Al_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 , MnO , CaO . В природе существует несколько полиморфных разновидностей серпентина и несколько политипов серпентин-асбеста. У хризотил-асбеста ось волокна совпадает с осью X, у парохризотила с осью Y (Рис. 9.2).

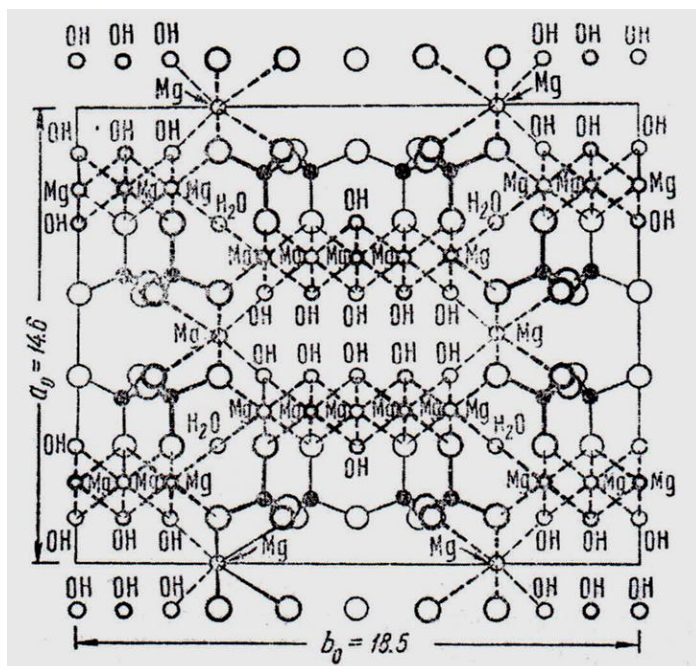


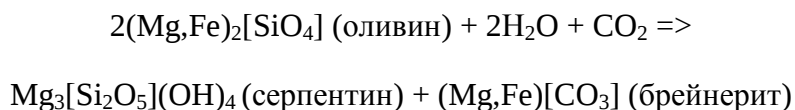
Рис.9.2. Схема кристаллической решетки хризотил-асбеста в проекции вдоль оси C (Минералы, 1992)

При нагревании до 400°C все серпентины начинают отщеплять воду, при $700-750^\circ\text{C}$ разрушается кристаллическая структура, а при 1550°C минерал плавится. Хризотил разлагается под действием соляной и серной кислот.

9.1.1. Характеристика минералов из группы серпентина

Под общим названием *серпентин* объединяется ряд *политипов* и структурных разновидностей (антигорит, хризотил, лизардит). Все они имеют одинаковый состав - $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$. **Антигорит** – листоватый серпентин, чешуйчатый, скорлуповатый. **Хризотил-асбест** – плотные скрытокристаллические параллельно-волокнистые агрегаты. *Офит*, *серпофит*, благородный серпентин – синонимы плотного, просвечивающего по краям

серпентина с восковым блеском. Серпентины образуются, как правило, за счет оливина в результате воздействия гидротермальных растворов на ультраосновные породы по реакции:



Для них характерна *ассоциация* с тальком, хлоритом, бруситом, хризотил-асбестом, магнезитом, хромитом, магнетитом. В поверхностных условиях переходят в монтмориллонит, а затем в смесь гидроксидов Fe с кремнеземом.

Кристаллохимия и номенклатура

Эти минералы являются триоктаэдрическими аналогами каолинитовых минералов. Они также состоят из двухэтажных пакетов 1:1, образованных сочленением через общие атомы кислорода одной тетраэдрической сетки с одной октаэдрической (рис. 9.2). В структуре серпентинов октаэдры заселены преимущественно двухвалентными катионами: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni, Zn. Двухэтажные пакеты 1:1 обращены только в одну сторону своими тетраэдрическими сетками и соединены через протоны H^+ гидроксидов OH^- с октаэдрической сеткой.

Номенклатура серпентинов определяется особенностями химического состава, структурой и морфологией кристаллических решеток. *Термин «серпентины» (serpentine) применяется прежде всего к минералам с октаэдрическим катионом Mg и тетраэдрическим Si при допущении лишь незначительной доли замещения Mg и Si на Al.* Кроме того, название «серпентины» употребляется также в общем смысле для обозначения всех минералов, состоящих из триоктаэдрических слоев 1:1 с указанием элемента, преобладающего в октаэдрическом слое: Fe-серпентин, Ni-серпентины, Zn-серпентины (Минералы, 1992).

Следствием заселения октаэдров сравнительно крупными двухвалентными катионами является значительная несоразмерность октаэдрической и тетраэдрической сеток. Одним из возможных механизмов сочетания большей по размерам октаэдрической сетки с меньшей тетраэдрической является изгиб слоев, при котором тетраэдрическая сетка находится на внутренней, а октаэдрическая – на внешней стороне по отношению к кривизне слоя (рис. 9.3). При непрерывном изгибе, сворачивающем слои в цилиндрические спирали, образуются *цилиндрические кристаллические решетки и трубчатые кристаллы (хризотил-асбест)*.

Направление изгиба слоя и обращенность октаэдрической сетки могут быть попеременно противоположными, и тогда слои оказываются волнообразными, но не меняющими пластинчатой формы кристаллов. Такова структура антигорита.

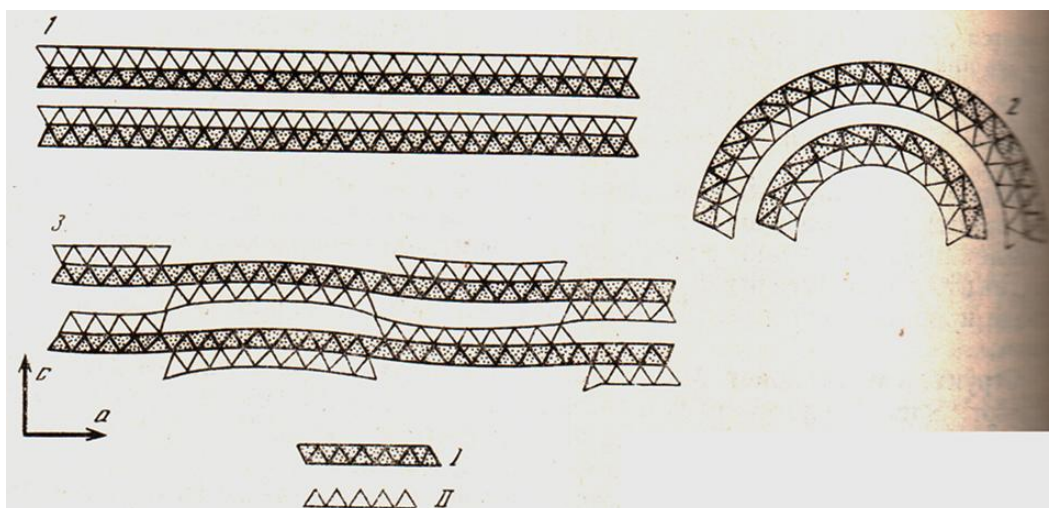


Рис. 9.3. Схематическое изображение слоев с структуре серпентинов (по Леви и Веблену): 1 – лизардит, 2 – антигорит, 3 – хризотил, I – октаэдрическая сетка, II – тетраэдрическая сетка.

Соответствующие структуры обладают сверхпериодичностью. В других случаях, даже при значительной несоразмерности сеток, слои 1:1 остаются плоскими, а кристаллы пластинчатыми – такая ситуация характерна для лизардита. У Ni-серпентинов аналогом хризотила является пекораит, а аналогом лизардита – непуит. Лизардит имеет своих аналогов и среди Fe и Mn – серпентинов (табл. 9.1).

Таблица 9.1.

Номенклатура серпентинов, в зависимости от состава и морфологии слоев (Минералы, 1992)

Катионы		Слои		
Октаэдрические	Тетраэдрические	Плоские	Волнообразные	Трубчатые
Mg	Si	лизардит	антигорит	хризотил
Mg, Al	Si, Al	амезит		
Ni	Si	непуит		пекораит
Ni, Al	Si, Al	бриндлейит		
Fe	Si	гриналит		
Fe, Al	Si, Al	бертьерин		
Mn	Si	кариопилит		
Mn, Al	Si, Al	келлиит		
Zn, Al	Si, Al	фрепонтит		
Zn, Mn, Mg	Si, Al	баумит		
Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Si, Fe ³⁺	кронштедтит		

Вхождение изоморфных примесей Al и Fe³⁺ способствует возникновению плоских сеток и пластинчатых кристаллов.

Важнейшей характеристикой минералов группы серпентинов, как и всех слоистых силикатов, является возможность образовывать **политипные модификации** за счет различий во взаимном расположении слоев по шести азимутальным ориентировкам относительно фиксированной системы координат. В настоящее время известно 12 серпентиновых политипов, которые А.А. Звягин (1981) разделил на 4 группы. Кристаллохимические особенности минералов представлены в табл. 9.2.

Таблица 9. 2

Кристаллохимические особенности магнезиальных серпентинов (Минералы, 1992)

Название и химическая формула	Пространств. группа	Политип	Параметры элементарной ячейки			
			a_0	b_0	c_0	β
Лизардит $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$	P31m	1T	5.31	9.20	7.31	90°00'
Клинохризотил $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$ Ортохризотил	Cc	2M _{c1}	5.34	9.52	14.65	93.18
	Cm	1M _{c2}	5.35	9.25	7.33	94.12
	Ccm2 ₁	2O _{гс1}	5.34	9.25	14.63	90.0
Антигорит $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$	Pm, P2/m	-	$A=m \cdot a_0/2=m \cdot 2,55$	9.23	7.27	91.36
Амезит $Mg_2Al[SiAlO_5](OH)_4$	P6 ₂	2H ₂	5.307	9.195	14.068	90.15

Структуры группы А характеризуются однослойной ортогональной ячейкой, структуры группы В – однослойной моноклинной, а С и D – двухслойными ортогональными, при этом в структурах групп С и D чередуются противоположно ориентированные слои. Из-за малых энергетических различий структур, принадлежащих к одной группе, в них возможны нарушения в порядке чередования слоев. ***Наибольшее количество политипов зафиксировано для серпентинов с плоскопараллельными слоями, т.е. для лизардитов и его аналогов.***

Обычно макроскопически видимых кристаллов эти минералы не образуют. Исключение составляют длинно-волокнистые *хризотил-асбесты*. В остальных случаях это плотные массы: чешуйчатые (антигорит), пластинчатые (лизардит) и тонковолокнистые (хризотил) агрегаты, реже глиноподобные скопления. Они слагают прожилки и почти

мономинеральные породы – серпентиниты (змеевики). Детальное изучение таких образований позволило показать их сложность и *поликомпонентность*. Исследования показывают, что для хризотила типичны трубчатые кристаллы диаметром 100-300А⁰, для лизардита и антигорита характерны тонкие пластинки. По *структурно-текстурным особенностям* выделяют псевдоморфные образования, когда серпентины замещают оливин, пироксены или слюды с сохранением их внешних форм. Также серпентины формируют поперечно- и *продольно-волокнистые агрегаты* (хризотилловые), а также петельчатые и секториальные (типа песочных часов), образуемые лизардитом. В плотных агрегатах распознать отдельные минералы сложно, их оптические константы близки (табл. 9.3) и зависят от состава.

Таблица 9.3

Оптические свойства магнезиальных серпентинов (Минералы, 1992)

Антигорит	Лизардит	Хризотил
Двуосный	Двуосный	Двуосный
Отрицательный	Отрицательный	Отрицательный или положительный
$N_p \perp (001)$	$N_p \perp (001)$	$N_p \perp (001)$
$n_g = 1.562-1.578$	$n_g = n_m = 1,546-1,570$	$n_g = n_m = 1.540-1.570$
$n_p = 1.556-1.573$	$n_p = 1,538-1,562$	$n_p = 1.532-1.569$
$n_m = 1.560-1.577$	$n_m = n_g = 1,546-1,570$	$n_m = n_g = 1.540-1.570$
$2V = 37-60$	$2V \sim 0$	$2V \sim 0$
Удлинение положительное (γ -серпентин) или отрицательное (α -серпентин)	Удлинение положительное (γ -серпентин) или отрицательное (α -серпентин)	Удлинение положительное (γ -серпентин) или отрицательное (α -серпентин)

Изменение состава может влиять и на структурные особенности. Наблюдалось существование *переходных* между лизардитом и хризотилом структур. *Установлено, что при гидротермальном воздействии на оливин, сначала образуется пластинчатый серпентин, который затем закручивается в трубку*. В структурах орто- и клино-хризотила слои закручены вдоль оси *a*, реже закручивание слоев происходит вдоль оси *b* – такая разновидность получила название *парахризотил*. Наблюдались сочетания этих минералов. Одним из основных методов изучения структур серпентинов и выявления политипов является рентгенофазовый анализ (табл. 9.4).

Таблица 9.4

Характерные линии рентгенограмм серпентинов (ASTM)

d (Å ⁰)	hkl для хризотила 2M _{c1}	hkl для хризотила 2Or _{c1} и лизардит 2H	hkl для лизардита 1T
2,614		201	
2,590	201		
2,548	202		
2,497		202	201
2,454	202		
2,438	006	006	006
2,332		203	
2,301	040	040	040
2,280	203		
2,214	204		
2,148		204	202
2,094	204		
1,966		205	

Характерная линия рентгенограмм всех серпентинов (как и других слоистых силикатов) – 001 при 7,3 Å. Лизардит и хризотил дают сильную линию 060 около 1,535 Å, при этом другие сильные линии вблизи не отмечаются. Наиболее распространенные полиморфы хризотила и лизардита лучше всего различаются в диапазоне 2,60-1,96Å (табл. 9.4).

Другие особенности структуры и состава минералов выявляются различными спектроскопическими методами. *Хризотил-асбест* в ультрафиолетовом свете (365 нм) дает ярко-белую **люминесценцию**, которая исчезает при прокаливании до 720⁰. Спектр фотолюминесценции хризотила содержит две широкие полосы излучения в области 720-730нм и 550-590 нм. В спектрах возбуждения отмечаются полосы, связанные с тетраэдрически координированными ионами Fe³⁺. Установлено также (Бахтин, 1985) изоморфное замещение Mg в октаэдрах на Fe²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, а Si в тетраэдрах – на Al³⁺ и Fe³⁺. **ИК-спектры** минералов (рис. 9.5) также имеют некоторые отличия. Для хризотила в области валентных колебаний Si-O диагностической является широкая слабая полоса 1015-1020 см⁻¹. Лизардит и хризотил различаются также по форме полосы 440-450см⁻¹ и по интенсивности полосы 570 см⁻¹.

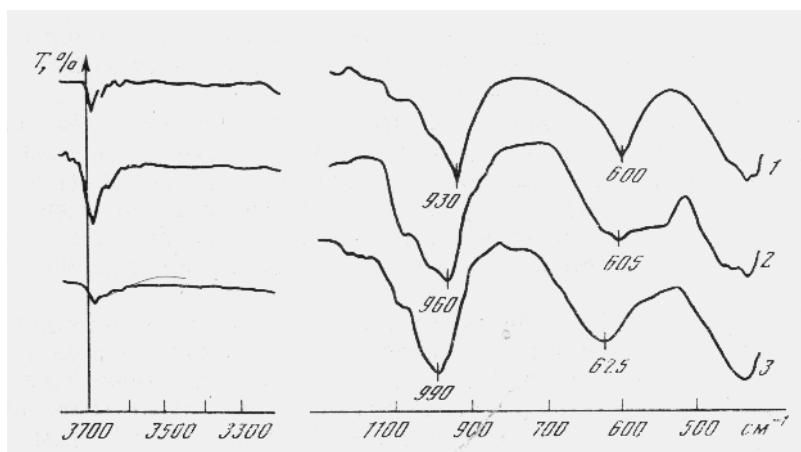
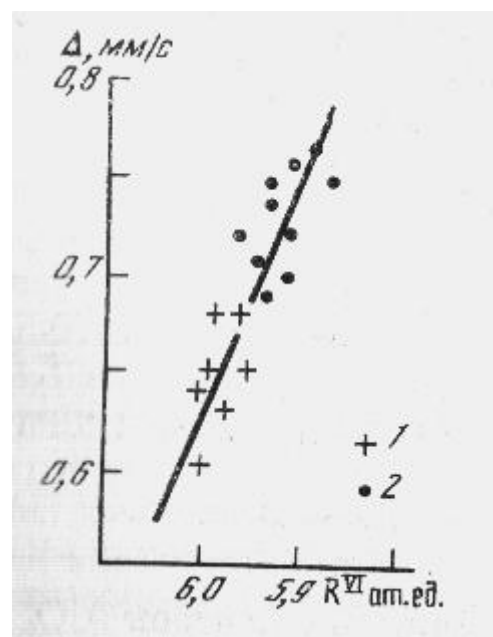


Рис. 9.5. ИК-спектры различных политипов серпентинов (по данным лаборатории ИГЕМ РАН)

Для минералов, богатых железом и алюминием наблюдалось смещение полос в низкочастотную область. Присутствие в минерале ионов железа разной валентности отчетливо проявляется на *мессбауэровских спектрах*. При этом была также установлена зависимость между заселенностью октаэдров ионами Fe^{3+} и ломкостью хризотил-асбеста (рис. 9.6).

Рис. 9.6. Зависимость величины квадрупольного расщепления (Δ) иона Fe от числа катионов RVI в октаэдрической координации для нормального (1) и ломкого (2) асбеста (по Булатову и Ивойловой)



В кислотах *при нагревании* минералы растворяются, оставляя скелет кремнезема, в щелочах не растворяются. Кривые нагревания характеристичны (рис. 9. 7).

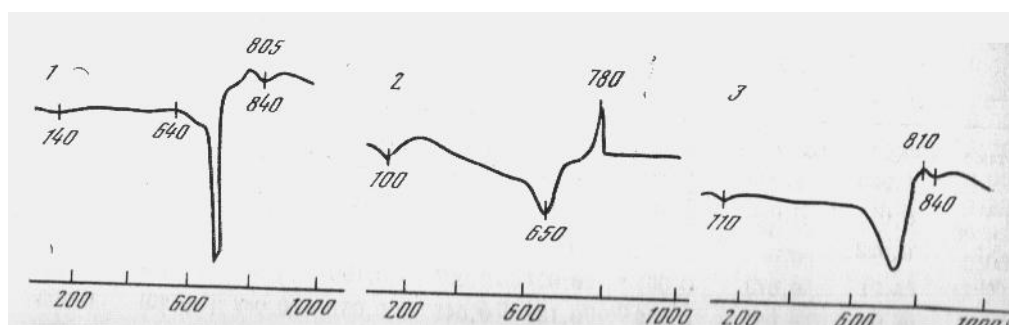


Рис. 9.7. Кривые ДТА минералов из группы серпентинов: 1- лизардит, 2 – хризотил-асбест, 3- антигорит (Минералы, 1992)

Основной эндотермический эффект наблюдается в интервале $670\text{--}730^\circ\text{C}$. Он связан с выделением конституционной воды и разрушением кристаллической структуры минерала. Экзотермический эффект наблюдается в интервале $790\text{--}810^\circ\text{C}$. Он связан с преобразованием

серпентинов в форстерит. Его интенсивность увеличивается в ряду: антигорит-лизарлит-хризотил. Небольшой экзотермический эффект отмечается в области 1100-1300⁰С. Он связан с кристаллизацией энстатита (магнезиального пироксена). Эндотермический эффект при низких температурах (100-180⁰С) связан с выделением адсорбционной воды и при T<150⁰ является обратимым. Разрушение метастабильных фаз, образующихся при дегидратации минерала и удалении остаточных гидроксидов, тоже может проявляться в виде дополнительного эндотермического эффекта. *Вхождение в серпентины железа понижает температуру основного экзотермического эффекта.* В процессе истирания (25 час.) интенсивность экзотермических эффектов увеличивается. При нагревании до 400⁰С в условиях высокого парциального давления кислорода происходит преобразование серпентинов в тальк (Карузо, Черноски).

Генетические типы месторождений

Отмеченные различия состава и свойств минералов группы серпентина связаны, прежде всего, с различными условиями их образования. Серпентины являются продуктами изменения богатых магнием безводных минералов магматических, метаморфических и осадочных пород. Выделяются 3 основных типа серпентинов:

- Продукты изменения ультрабазитов (богатых Mg и Fe низкоглиноземистых магматических пород ультраосновного состава с содержанием SiO₂ <35%).
- Развитие скарнов по магнезиальным карбонатным породам (доломитам).
- Образования коры выветривания.

Наиболее широко распространены **серпентиниты, развивающиеся по ультрабазитам** – дунитам, гарцбургитам, пироксенитам – породам, сложенным безводными силикатами магния: оливином – (Mg,Fe)₂[SiO₄], ортопироксенами – (Mg,Fe)₂[Si₂O₆], и клинопироксенами – Ca(Mg,Fe)[Si₂O₆]. Этот процесс является изохимическим только для пород, содержащих 58% оливина и 42% энстатита– Mg₂[Si₂O₆]. Во всех остальных случаях требуется привнос и вынос вещества. Развитие серпентинизации может происходить различным способом.

Автометаморфическая серпентинизация происходит в условиях понижения температуры под воздействием остаточных растворов, выделившихся во время становления массивов ультрабазитов или при общем метаморфизме всего комплекса пород данного региона. Наиболее интенсивно процесс развивается в зонах повышенной трещиноватости. С глубиной степень серпентинизации убывает.

Аллометаморфическая серпентинизация связана с воздействием остаточных растворов более молодых интрузивных тел, чаще всего гранитоидов, и происходит или в

зоне непосредственного контакта или вдоль крупных разломов и контракционных трещин, возникающих при остывании массивов. Для этого процесса характерна *метасоматическая зональность* – последовательная смена пород разного минерального состава: неизменные породы → серпентинизированные породы → серпентиниты → карбонатизированные (оталькованные) серпентиниты → тальк-карбонатные породы → кварц-карбонатные породы (листвениты).

Асбестовые залежи на крупнейших месторождениях России, таких как Баженовское, Джетыгаринское, Кiemбаевское на Урале, Молодежное в Прибайкалье, представлены мощными (20-300м) полого- и крутопадающими телами, протягивающимися на значительные расстояния (200-450м). В других случаях это отдельные, одиночные, простые и сложные поперечно-волокнистые жилы (месторождение Лабинское на Сев. Кавказе, Устейское на Урале). Известны также месторождения с продольно-волокнистыми жилами хризотил-асбеста (Карачаевское на Сев. Кавказе, Ешкеульмесское в Казахстане).

На территории России серпентинизированные тела ультрабазитов распространены очень широко. Они известны на Камчатке и на Чукотке, в Алтае-Саянской складчатой области (Акдовуракское месторождение), в Красноярском крае (Иджимский массив, Бורусский пояс), в Прибайкалье (месторождение Молодежное). Серпентинизированные массивы ультраосновных пород известны на Кавказе (месторождения Лабинское и Карачаровское в Краснодарском крае). На Кольском полуострове серпентиниты приурочены к никеленосным гипербазитам. Руды имеют мелкопрожилковый характер, длина волокон хризотил-асбеста составляет 1-3мм (редко до 20мм), серпентиновые минералы отличаются повышенными содержаниями железа.

Хорошо известны две полосы ультраосновных интрузивов, протягивающихся вдоль всего Урала, к которым приурочены месторождения асбеста. Вдоль главного Уральского разлома расположены: на юге – Кемпирсайский, Халиловский, Хабарнинский, Нуралинский и Таловский массивы, далее к северу от Екатеринбурга – интрузии Платиноносного пояса, Салатимского и Войкаро-Сыньинского поясов. Вдоль Восточно-Уральского поднятия локализованы (с севера на юг): Восточно-Тагильский, Верхнее-Тагильский, Алапаевский, Режевский, Баженовский, Сысертский, Джетыгаринский, Кiemбаевский и другие массивы. Крупнейшим здесь является **Баженовское месторождение**, в рудах которого наиболее ранним является мелко-петельчатый лизардит, а более поздним – хризотил-асбест. Южнее расположены другие крупные меторождения этого подтипа: Красноуральское, Кiemбаевское, Джетыгаринское.

Серпентины, образованные при метаморфизме *магнезиальных карбонатных пород*, встречаются гораздо реже. В этих условиях образуются маложелезистые серпентиновые

минералы. Их плотные разновидности известны как поделочные камни – «благородный змеевик», «офиокальцит». К этому типу относится месторождение Аспагашское в Красноярском крае, для асбеста которого характерен золотистый цвет и тонкая волокнистость.

Типичным примером серпентина в **корах выветривания** является так называемый «сунгулит». Это псевдоморфозы по слюде, которые образуются при последовательном ее замещении вермикулитом – $(\text{Mg}_{0,5}\cdot n\text{H}_2\text{O})(\text{Mg},\text{Fe})_2[(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})^*\text{[OH]}_2]$ и монтмориллонитом – $m\{\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2\}\cdot p\{(\text{Al},\text{Fe}^{3+})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2\}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Месторождения этого типа известны на Урале в районе оз. Сунгуль, близ Кыштыма. Широко развит «сунгулит» на Кольском полуострове, в Ковдорском месторождении, в массиве Лесная Варакка и в Африканде (Минералы, 1992). *Выветрелый лизардит* имеет пониженное содержание Mg и повышенное – Fe, Al, Cr, Ni.

9.1.2. Характеристика минералов семейства амфиболов

Амфибол-асбестом называются параллельно- и спутанно-волокнистые минеральные агрегаты, которые по составу отвечают *антофиллиту, амоситу и рибекиту* (или крокидолиту), реже *тремолиту* и роговой обманке.

- Амфиболы – это *силикаты с непрерывными обособленными лентами из кремнекислородных тетраэдров* (рис. 9.8). В основе структуры амфиболов, как и других силикатов, находится кремнекислородный тетраэдр в виде комплексного аниона $[\text{SiO}_4]^{4-}$. В пределах анионного радикала $[\text{SiO}_4]^{4-}$ преобладают ковалентные связи. Между катионами и анионным радикалом связь существенно ионная. В минералах, содержащих $(\text{OH})^-$ или H_2O имеется также компонента водородной связи.

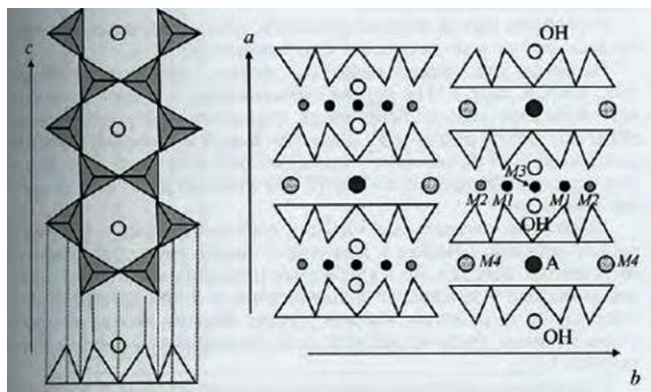


Рис. 9.8. Типы сочленения кремнекислородных тетраэдров в ленточных силикатах (амфиболах) (Минералы, 1992)

Внутренняя структура отражается на морфологии минеральных агрегатов и физических свойствах минералов, и поэтому именно ленточные силикаты выделяются в виде удлинённых и тонковолокнистых кристаллов.

Название от греческого "амфиболос" – двусмысленный, неясный – из-за сложного переменного состава. В составе амфиболов велика роль кальция, а также натрия, обычна примесь алюминия в координации IV. Большинство амфиболов содержат анионы $(\text{OH})^-$. Для многих характерен изоморфизм типа $(\text{OH})^- = \text{F}^-$; $(\text{OH})^- = \text{Cl}^-$.

Общая формула амфиболов может быть записана как $\text{R}^{2+}_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$, где $\text{R}^{2+} = \text{Ca}$, Mg , Fe . В катионной части широко проявляются изоморфные замещения: $\text{Ca}^{2+} = 2\text{Na}^+$; $\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+} = \text{Na}^+\text{Al}^{3+}_{1\text{V}}$; $\text{Na}^+\text{Mg}^{2+} = \text{Al}^{3+}_{\text{VI}}$; $\text{Na}^+\text{Si}^{4+} = \text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+}_{1\text{V}}$; $\text{Mg}^{2+}\text{Si}^{4+} = \text{Al}^{3+}_{\text{VI}}\text{Al}^{3+}_{1\text{V}}$; $\text{Na}^+\text{Al}^{3+}_{\text{VI}} = \text{Si}^{4+}$; $\text{Na}^+\text{Fe}^{3+} = 2\text{Mg}^{2+}$.

Облик кристаллов – вытянутый, вплоть до игольчатого. Форма поперечного сечения кристаллов – псевдогексагональная. Характерны *асбестовидные агрегаты*, которые в отличие от хризотил-асбеста представляют собой, не свернутые в трубочку листочки, а острые и тонкие нитевидные кристаллы – отсюда их повышенная канцерогенность.

Амфиболы являются или продуктами *магматической кристаллизации* или минералами *метаморфизма*, в том числе контактового (скарны). Поздними гидротермальными процессами амфиболы изменяются в биотит, хлорит и серпентин. В поверхностных условиях переходят в монтмориллонит, нонтронит, галлуазит, карбонаты, лимонит, опал.

Используются амфибол-асбесты в химической, бумажной и пищевой промышленности в качестве жаростойких, кислото- и щелочеупорных материалов.

В качестве асбестового сырья используют разные виды амфиболов.

Антофиллит-асбест имеет состав $(\text{Mg}, \text{Fe})_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2$ с переменным содержанием железа. Цвет светло-серый до белого. Чаще всего он встречается в виде продольно-волокнистых выделений, звездчатых или радиально-лучистых агрегатов. Имеется устойчивость к кислотам и щелочам.

Амозит-асбест имеет состав – $\text{MgFe}_6[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2$. Это коричневый асбест, являющийся волокнистой разновидностью грюнерита. Он встречается в жилках поперечно-волокнистого строения. После извлечения из породы становится белым. Амозит устойчив к действию кислот и щелочей.

Крокидолит или голубой асбест, представляет собой волокнистую разновидность рибекита. Его химический состав выражается формулой - $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH}, \text{F})_2$. Встречается в поперечно-волокнистых жилках и имеет серо-голубой цвет. Превосходит хризотил своей устойчивостью к кислотам и щелочам.

Родусит представляет собой волокнистую асбестовидную разновидность магнезиорибекита с повышенным содержанием глинозема. По составу он отвечает формуле $\text{Na}_2\text{Mg}_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH}, \text{F})_2$.

Тремолит-актинолит-асбест имеет состав $\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$. Часто содержат изоморфные примеси Na, Al. Форма выделения – тонколучистые, шестоватые, волокнистые и асбестовидные агрегаты. Иногда кристаллы до длиннопризматических и игольчатых. Реже плотные скрытокристаллические массы – *нефрит*. Цвет – от бесцветного, белого, светло-серого до зеленого разных оттенков вплоть до темно-зеленого (много Fe^{2+}); блеск – стеклянный, спайность – совершенная. Излом – ступенчато-неровный до раковистого (нефрит) и занозистого (асбесты). Образуется в скарнах в ассоциации с диопсидом и кальцитом, а также в метаморфических процессах в кристаллических сланцах, особенно тальковых и хлоритовых. *Актинолит-асбест* иногда образует скопления промышленного значения и используется в качестве теплоизоляционного материала.

9.2. Промышленная ценность асбеста

Технологические свойства асбестовых минералов приведены в таблице 9.5. Мировой уровень годового производства асбестового волокна составляет около 4,5 млн. тонн, причем на долю *хризотил-асбеста* приходится более 90%. Почти 70% асбестового волокна получают в России, Казахстане и Канаде, где находятся главнейшие месторождения хризотил-асбеста, а также в ЮАР, Финляндия. В настоящее время выделяют четыре главнейших геолого-промышленных типа месторождений асбеста:

- 1) Линзо- и трубообразные залежи и жилы с хризотиловой минерализацией в серпентинизированных альпинотипных и стратиформных ультрабазитах.
- 2) Пластовые и жиллообразные зоны серпентинизации с хризотиловой минерализацией в метаморфизованных магнезиальных карбонатных толщах.
- 3) Пластовые жилы с крокидолитом и амозитом в железо-кремнистых породах типа железистых кварцитов и яшм близ контактов с доломитами.
- 4) Гнездо-, линзо- и штокообразные тела с антофиллит-асбестовой минерализацией в метаморфизованных ультрабазитах и амфиболит-гнейсовых комплексах.

Среди месторождений *хризотил-асбеста* наиболее крупные промышленные образования принадлежат первому типу. Известны месторождения Урала (Баженовское, Кiemбаевское и др.), в Сибири (Молодежное, Саянское и др.), в Казахстане (Ешкеульмесское и др.) и также в США, Канаде, ЮАР. Месторождения хризотил-асбеста второго типа встречаются значительно реже и по масштабу промышленной минерализации невелики.

Месторождения *амфибол-асбеста*, представленные согласными пластовыми жилами поперечно-волокнистого *крокидолита* или *амозита* в железокремнистых породах, известны в Южной Африке (Трансвааль и Капская провинция, ЮАР) и в Западной Австралии (крокидолит).

Таблица 9.5.

Технологические свойства асбестовых минералов (Методические рекомендации по классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых, Москва, 2007)

Тип	Плотность	Твердость по шкале Мооса	Прочность на растяжение, МПа	Устойчивость при двухчасовом кипячении		Т выделения воды, °С	Т плавления °С	Относительная диэлектрическая проницаемость	Удельная магнитная восприимчивость, $\times 10^{-6}$ Г	Люминесценция
				НСI	NaOH					
Хризотил	2,4-2,6	3,0-3,5	2800-3580	Весьма низ. 56,7	Высокая 1	600-800	1500	12-16	1,7-2,6	Тускло-белая, желтоватая
Антофиллит	2,9-3,4	5,5-6,0	1340-2700	Весьма Выс. 1,5-2,7	Весьма Выс. 1,2-18	1020-1060	1300	5,2-6,3	3,4-23	Кремовая, лимонио-желтая до горчичной
Амозит	3,1-3,3	5,5-6,0	3000	Удовл. 12,8	Удовл. 7	900-1000	1100	6,0-6,5	Близ. к мах. антоф.	Подобна антофиллиту
Крокидолит	3,2-3,4	5	3200-3700	Выс. 4,4	Выс. 1,4	920-980	1150	8,6	60-126	Отсутствует
Родусит	2,9-3,3	5,5-6,0	1670-2200 и более	Выс. 5	Выс. 1,5-5,0	950-1000	1120	7,4-8,1	35	Отсутствует
Актинолит-тремолит	2,9-3,4	5-6	Низкая	Сред.(Акт.) 20,3	Сред.(Акт.) 1,8	930-1120	1190-1288	6,0-7,2	15-21 (Акт.)	Слабая в бледно-зеленоватых тонах
				Выс.(Трем.) 4,8	Выс.(Трем.) 1,8				3,75 (Трем.)	

Формирование этих месторождений связывают с гидротермально-метаморфическими растворами контактового или регионального метаморфизма. Для месторождений *антофиллит-асбеста* (четвёртый тип) характерна связь с метаморфизованными ультраосновными породами и серпентинитами, представленными оливин-пироксеновыми, тальк-брейнеритовыми и другими образованиями в составе амфиболит-гнейсовых комплексов регионального метаморфизма. Их типичными представителями являются месторождения Среднего Урала (Сысертское и др.) и Мугоджар (Бугетысайское и др.) в России, месторождения Финляндии, США, Египта и других стран.

Технологические характеристики

К свойствам асбеста, определяющим его промышленную ценность, относят: распушиваемость, эластичность, огнеупорность, кислото- и щелочестойкость, сорбционную способность. Одним из основных свойств является *прочность на разрыв*. На нее сильно влияет изогнутость хризотилowych волокон: у волокна, изогнутого один раз, она снижается в 1,5 раза (от 317 до 210 кг/мм²), при четырех-пяти изгибах – в 2-4 раза. В зависимости от прочности на разрыв выделяются *три основные разновидности хризотил-асбеста*: нормальный (прочный или эластичный), полумомкий (пониженной прочности) и ломкий. Более низкой прочностью обладают выветрелые разновидности.

Важным физико-механическим свойством хризотил-асбеста является также *упругость*. Исследования, выполненные на примере хризотил-асбеста из месторождений СССР, показали, что модуль Юнга для волокон с площадью поперечного сечения 0,01 мм², в среднем, равен $(1,6-1,8) \cdot 10^{-6}$ кг/см². Модуль сдвига у ломких асбестов значительно выше, чем у нормальных, кроме того, он зависит от толщины волокон. Для наиболее тонких волокон (<0,1 мм) модуль сдвига составляет 1200-1600 г/мм², для полумомкого – 2100-2200, для ломкого – 3000-4500 г/мм². При увеличении диаметра волокна (> 0,5 мм) значения уменьшаются до 80-400 г/мм² для всех разновидностей.

Для оценки волокна, как компонента асбестоцементных изделий, очень важны свойства *асбестовой суспензии*, определяющиеся электрокинетическим потенциалом асбеста на границе с водой и другими растворами, а также величиной его удельной поверхности. Электрокинетический потенциал асбеста на границе с водой может быть как положительным (+ 14 мВ для асбеста нормальной прочности), так и отрицательным (-10 мВ для асбеста пониженной прочности). На границе с насыщенным раствором Са(ОН)₂ он больше (+45 мВ), чем на границе с водой [Перлин, 1973]. Удельная поверхность у асбеста нормальной прочности колеблется в пределах 15-22 м²/г, у асбеста пониженной прочности она составляет 27-40 м²/г.

Диэлектрическая проницаемость хризотил-асбеста находится в пределах 7,8-9,1 для ломких разновидностей и 12,0-16,0 для нормальных. Для канадского хризотила определена магнитная восприимчивость – $(1,9-3,5) \cdot 10^{-6}$ ед. CGS. Для плотных антигоритовых серпентинитов Кубы измерены упругие характеристики (в $\text{кг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot 10^{-1}$): модуль Юнга от 6,08 до 8,16; модуль сдвига равен 2,50-3,35; модуль сжимаемости составляет 3,38-5,04.

Агрегаты асбеста иногда достигают метровой длины, но чаще имеют форму щетины, растущей перпендикулярно стенкам горной жилы. Внешний вид асбеста бывает разным: минерал может напоминать кору дерева, ветки, седые волосы. В начале XX-го века А.Е.Ферсман описал минералы, в которых волокна не вытянуты в одном направлении, а образуют сложные переплетения. Такой асбест иногда называют «горной кожей», «горной корой» или «горным деревом». Наиболее ценные сорта асбеста полупрозрачны и обладают шелковистым блеском. Некоторые его образцы по блеску и гибкости напоминают шелк, такой асбест на Руси когда-то называли горным льном.

Отличительная и уникальная черта асбеста – рост его кристаллов только в одном направлении, в результате чего их длина может в десятки тысяч раз превышать толщину и достигать до нескольких сантиметров. По той же причине асбест при механическом воздействии легко расщепляется на тончайшие (меньше длины волны света) прочные эластичные волокна. Строение волокон *хризотил-асбеста* было изучено с применением электронного микроскопа. Оказалось, что асбестовые волокна внутри пустые: их внутренний диаметр приблизительно равен 13 нм при внешнем 26 нм. Эти волокна сплетены в более толстые нити, длина которых может достигать 5 см и более.

Области применения асбеста определяются главным образом длиной волокна, в зависимости от которой выделяют сорта или сортовые группы асбеста. Наиболее полное деление по сортам принято для хризотил-асбеста, который подразделяется на восемь сортов. Первые три сорта асбеста считаются *длинноволокнистыми* и относятся к текстильным сортам, а последние сорта – *коротковолокнистыми*, их называют строительными (табл.9.6).

В зависимости от текстуры (степени сохранности агрегатов) асбест подразделяется на жёсткий (Ж), в котором преобладают иголки; на полужёсткий (П) – с равным количеством иголок и распушенного волокна и на мягкий (М) с преобладающим количеством распушенного волокна. Товарные сорта асбеста отличаются по содержанию в них пыли, а также по степени извлечения волокна из породы. Деления на сорта применяют при оценке возможностей использования асбеста в промышленности. Номенклатура изделий, вырабатываемых на основе асбеста, в настоящее время превышает 3000. Главнейшие группы асбестовых изделий показаны в таблице 9.7.

Таблица 9.6.

Сортность асбеста по геологическому анализу (Бучко, 2008)

Сорт	Средняя длина волокна, мм	Размер ячейки сита, мм	Допустимое содержание пыли и кусков породы, %
Асбест кусковой	> 18 (отбор вручную)		0
1	16	8	0
Н	12	6.3	0
НІ	9	4.0	2-3
IV	5.5	2.8	4-7
V	2.5	1.6	12-17
УІ	1.0	0.5	23-32
УН	0.7	0.25	-

Таблица 9.7.

Асбестовые изделия и материалы

(Асбест и другие природные минеральные волокна, 1991)

Группы	Изделия и материалы	Применяемый асбест	
		вид	сорт
Текстильная	Электроизоляционные лепты и шнуры, тканые диски сцепления, тормозные ленты, огнезащитные ткани и одежда, уплотняющие прокладки и набивки для тепловых двигателей	Хризотил	Крюд-АК II, III
Асбоцементные	Кровельные и стеновые плиты и фасонные детали; облицовочные и отделочные листы и плиты, электроизоляционные доски и детали, вентиляционные каналы, мусоропроводы, водопроводные, канализационные и газопроводные трубы, строительные детали и конструкции.	Хризотил	III, IV, V, VI
Асбестовые листы	Картон, бумага, диски сцепления, фильтры;	Хризотил.	IV, V, VI
	Кислотостойкие фильтры и прокладки	Амфибол	III, IV, V
Асбесторезиновые листы	Уплотняющие прокладки;	Хризотил	III, IV, V
	Гидроизоляционные материалы	Хризотил	V, VI

Асбестовые термо- изоляционные	Чисто асбестовые изделия, асбестовый пух-шнур;	Хризотил	II, III
	Гофрированный картон и сегменты;	Хризотил	IV, V
	Композиционные составы	Хризотил	V, VI, VII
Асбестобитумные	Сровельные магериалы (рубериод);	Хризотил	V, V, VI
	Гидроизоляционные магериалыI;	Хризотил	V, VI
	Дорожные покрьггия	Хризотил	VII
Асбесто- бакелитовые	Тормозные колодки;	Хризотил;	IV, V, VI
	Кислотостойкие прокладки и магериал для кислотостойкой аппаратуры	Антофиллит	III, IV, V, VI
Асбестовые цементы	Композиции для огнезащитных и термоизоляционных обмазок	Хризотил	VI, VII
Специальные асботехнические	Электроизоляционные изделия в электрических машинах и аппаратах (электронит), сепараторная бумага, фильтр-пластины для фильтрации биологических, медицинских других аппаратов	Маложелезистый природный хризотил или обезжелезенный хризотил, амфибол	III, IV, V
Специальные фильтрующие	Фильтр-картоны для задержки ядовитых дымов, газов, бактерий и радиоативной пыли	Ломкий хризотил, родусит~ крокидолит	III, IV, V, VI
Специальные пластмассы и наполнители	Антивибрационные пластмассы, высококачественные обмазки (для электродов), краски (в частности для подводных лодок) и др. новых композиционных материалов	Родусит и другие щелочные амфиболы	V, VI, VII

9.3. Экологические проблемы асбеста

В последние годы отношение к асбесту становится все более настороженным. Еще в первом веке нашей эры Плиний-старший обратил внимание на то, что рабочие, добывающие асбестовые волокна и ткущие из них защитную ткань, часто болеют и рано умирают. Количество заболевших значительно увеличилось в эпоху промышленной революции, поскольку асбест стали широко использовать при изготовлении паровых машин. К началу XX века установили связь между асбестом и фиброзом легких – заболеванием, вызванным попаданием в них волокон (на латыни fibra – волокно). В 1918 году Министерство труда

США опубликовало отчет относительно опасности работы с асбестом, после чего страховые компании начали отказывать в страховании жизни рабочим асбестовых предприятий.

Источники загрязнений

В естественных условиях асбест попадает в воду путем "вымывания" асбестовых волокон из асбестосодержащих минералов и руд, а также из воздуха. В атмосферу асбестовые волокна также попадают в результате выветривания и эрозии выходящих на поверхность асбестосодержащих геологических образований. *Волокна асбеста легко расщепляются на более мелкие, в воздухе способны образовывать аэрозоли и переноситься ветром на большие расстояния.* Природные факторы нельзя недооценивать, так как асбестосодержащие минералы широко распространены. Так, например, содержание амфиболов в земной коре составляет до 10% по массе.

Превалирующим, однако, является **антропогенный фактор загрязнения**. Асбест попадает в воздух и затем в воду при добыче, переработке (особенно размельчении) асбеста, а также при проведении различных работ с асбестосодержащими материалами, в частности, при строительстве. Асбест обычно встречается в рудных жилах, неглубоко от поверхности, поэтому его месторождения разрабатываются, в основном, открытым способом или применяют разработку открытым способом в комбинации с подземными горными выработкам. Исключение составляют некоторые месторождения Канады и ЮАР, где добычи руды производят подземным способом (шахтами, наклонными штольнями). При любых способах отработки во время взрывов породы в карьерах и горных выработках волокна асбеста распыляются в воздухе и таким образом попадают в атмосферу. Несоблюдение мер предосторожности при транспортировке, хранении и утилизации асбестосодержащих изделий также может внести свой вклад.

В значительно меньшей степени, асбест может выделяться и из асбестоцементных изделий (из цементных изделий, в которых в качестве наполнителя используются волокна асбеста, составляя около 15% от объема), подвергающихся воздействию агрессивной среды. Такой средой может служить, например, вода определенного состава с определенными уровнями pH. Содержащиеся в такой воде хлориды, сульфаты и другие химические вещества способны вызывать разрушение цемента, что может привести к попаданию асбеста в воду, например, из асбестоцементных труб. Проводившиеся в США и Канаде исследования показали, что в подавляющем большинстве случаев попадание асбеста из труб в воду незначительно, однако в городе Вудсток (США, штат Нью-Йорк) было обнаружено сильное выделения хризотила и крокидолита в воду из асбестоцементных труб. Поэтому полностью отрицать возможность такого явления нельзя.

Пути поступления в организм

С точки зрения воздействия на здоровье наиболее критичен ингаляционный путь поступления в организм (за счет дыхания). Волокна асбеста составляют лишь относительно небольшую фракцию волокнистого аэрозоля в атмосфере. В то же время, пусть в небольших количествах, но волокна асбеста присутствуют практически везде. Для измерения количества асбеста в воздухе и в воде используются разные методы. По данным Агентства по учету токсических веществ и болезней США (ATSDR) в сельских районах концентрация асбестовых волокон в воздухе составляет 0.03 - 3 волокна/м³. В городах содержание асбеста составляет уже 3 - 300 волокон/м³, а вблизи асбестодобывающих или перерабатывающих предприятий может достигать 2000 волокон/м³ и даже более. Российские источники приводят более умеренные данные для районов близких к предприятиям, работающим с асбестом и для самих таких предприятий (www.who.int/water_sanitation_health/GDWQ/Chemicals/asbestosfull.htm).

Вторым по значению каналом поступления асбеста в организм является вода. Общее содержание волокон асбеста (различной длины) в питьевой воде может варьировать от 104 до 108 волокон/л. Так как асбест не испаряется из воды и является довольно легким материалом, то мелкие волокна и асбестосодержащие частички могут долго не оседать в поверхностных водах и переноситься ими на большие расстояния. Более крупные волокна осаждаются довольно быстро. Асбест также не подвержен фотолитическим процессам (т.е. изменению под действием поглощенного света), химически стоек и не разлагается биологически водными организмами. Данные о биологическом накоплении асбеста водными микроорганизмами, животными и растениями также отсутствуют. В силу этих причин, асбест в природе практически не разлагается на химические элементы и сохраняется десятилетия и более (www.water.ru/bz/param/asbestos-new.shtml).

В силу своей физической структуры, асбест не проникает через почву и подпочвенные слои в подземные воды — он просто отфильтровывается. Поэтому в природе асбест встречается исключительно в поверхностных водах. По данным ВОЗ среднее содержание асбеста в воде в США и Великобритании не превышает 106 волокон/л, а нормами качества питьевой воды в США установлен предел содержания асбеста в воде, равный 7 MFL (от английского Million Fibers in Liter). В Канаде, являющейся одним из крупнейших мировых производителей асбеста, ситуация несколько хуже. Концентрация асбеста от 1 до 10 MFL была обнаружена в воде, которую получает 25% населения, от 10 до 100 MFL — 5% населения, свыше 100 — 0.6% населения. Эти данные используются Министерством Здравоохранения Канады в материалах к Руководству по качеству питьевой воды. В обработанной на муниципальных системах очистки воде количество асбеста существенно

снижается (www.hc-sc.gc.ca/ehp/ehd/catalogue/bch-!ubs/dwgsup_doc/asbestos.pdf).

Поступление асбеста с пищей изучено недостаточно и принято считать его пренебрежимо малым. Асбестосодержащие материалы, способные загрязнить продукты питания, нигде в мире уже давно не применяются для упаковки пищевых продуктов.

Потенциальная опасность для здоровья.

У людей, постоянно сталкивающихся с асбестом в процессах его добычи и переработки, а также при работе с асбестосодержащими материалами (в строительстве, при их разрезании и других операциях, сопровождающихся образованием пыли) и при этом не предпринимающих адекватных мер защиты (респираторов) от пыли может развиваться *асбестоз – медленно развивающийся фиброз легких*. Асбестоз относится к числу легочных заболеваний семейства пневмокониозов и развивается в течение 10-20 лет, хотя наблюдалось его возникновение уже через 1-2 года постоянного контакта с асбестом. Надо отметить, что у людей, подвергающихся незначительному воздействию асбеста или значительному, но непродолжительное время, шанс заболеть асбестозом практически равен нулю, т.е. асбестоз является исключительно профессиональным заболеванием.

Наряду с асбестозом, в результате вдыхания волокон асбеста могут развиваться и раковые заболевания. С воздействием асбеста связывают такие болезни, как бронхиальная карцинома (рак легких) и мезотелиома (злокачественная опухоль плевры или брюшины). В отдельных случаях такие заболевания наблюдались даже у людей, кратковременно подвергавшихся воздействию асбеста. Основные сведения о канцерогенности асбеста получены в результате эпидемиологических наблюдений и опытов на животных. Доказательства канцерогенности асбеста при его вдыхании были признаны Международным Агентством по Изучению Рака (МАИР) убедительными и с 1977 г. все без исключения виды асбеста признаны МАИР канцерогенами Группы 1, т.е. безусловными канцерогенами человека, что нашло подтверждение также и в Дополнении 7 от 1987 года. Этот статус асбеста сохраняется и сейчас (www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/phs9004.html).

Надо, однако, отметить, что механизм канцерогенности различных видов асбеста изучен недостаточно. Считается общепризнанным, что *хризотил-асбест менее опасен, чем асбесты амфиболовой группы*. Не до конца ясно, воздействие волокон какой длины и толщины наиболее опасно. Недостаточно изучены и такие факторы, как влияние других частиц, находящихся в воздухе вместе с асбестом, и курение (установлено, что курильщик, работающий с асбестом, имеет больше шансов заболеть раком легких, однако нет единой точки зрения на механизм этого взаимного влияния). Исследователи влияния асбеста на здоровье используют различные методики и поэтому данные, получаемые ими, подчас противоречивы. Все это свидетельствует о необходимости серьезных дополнительных

исследований, что и отмечено в специальном согласительном отчете (consensus report) МАИР.

Что касается асбеста, содержащегося в воде, то опасность его вдыхания вместе с парами воды при принятии душа или увлажнении воздуха незначительна. При приеме внутрь воды, содержащей асбест, опасность возникновения раковых заболеваний также незначительна, что и было отмечено ВОЗ:

"Несмотря на то, что асбест является признанным канцерогеном при его вдыхании, проведенные эпидемиологические исследования не подтверждают гипотезу о том, что употребление питьевой воды, содержащей асбест, приводит к увеличению риска заболевания раком. Более того, в обширных исследованиях на различных видах животных не выявлено, чтобы асбест однозначно обуславливал возрастание частоты опухолей желудочно-кишечного тракта. Таким образом, из-за нехватки неоспоримых доказательств того, что асбест при поступлении в организм человека с водой или пищей является опасным для здоровья, ВОЗ сочла возможным не устанавливать рекомендуемую величину содержания асбеста в питьевой воде".

Защита

Для того, чтобы уберечь себя от потенциально вредного воздействия на здоровье, надо принимать предосторожности при работе с асбестосодержащими вещами. При работе с асбестом необходимо проведение определенных мероприятий, направленных на **защиту человека от вдыхания асбестовой пыли**. Работники асбестовых производств должны иметь сокращенный рабочий день, дополнительный отпуск, они должны быть обеспечены средствами защиты дыхательных путей от асбестовой пыли. К мероприятиям, обеспечивающим снижение содержания асбеста и устраняющим негативное влияние асбестовой пыли, относят регулярное смачивание водой стенок и дна добычных и разведочных выработок, отвалов и отходов обогатительных фабрик, путей транспортировки руд, покрытие отвалов и отходов горными породами, не содержащими волокон асбеста. При возможности, отвалы карьеров и отходы обогатительных фабрик располагают в наиболее пониженных местах рельефа. На обогатительных фабриках требуется почти 100%-ное пылеулавливание (герметизация процесса дробления, пылесаживание в камерах, установка различных, в том числе электрических фильтров). Для профилактики асбестоза используют щелочные ингаляции, проводят дыхательную гимнастику, ультрафиолетовое облучение, витаминизацию.

Контрольные вопросы:

1. Перечислите основные минеральные виды, образующие асбестовое волокно.

2. Сравните кристаллохимические особенности хризотил-асбеста и амфибол-асбеста.
3. Назовите основные генетические типы месторождений асбеста.
4. Назовите основные области применения асбеста и его важнейшие технические характеристики.
5. Какие экологические проблемы связаны с добычей и переработкой асбеста?
6. В чем заключается опасность асбеста для здоровья людей?
7. Каковы основные механизмы попадания асбестового волокна в экосферу?
8. Назовите основные способы защиты людей, работающих с асбестом.

ЛЕКЦИИ 10-11

МИНЕРАЛЫ – ОЧИСТИТЕЛИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Кристаллические вещества, обладающие способностью обмениваться изоморфными ионами с жидкими и газообразными электролитами (растворами, расплавами, надкритическими флюидами) без разрушения кристаллической структуры, образуют обширную группу неорганических ионообменных материалов. Из минералов, обладающих ионообменными свойствами, наиболее распространены породообразующие алюмосиликаты: полевые шпаты и слюды, которые проявляют ионообменные свойства только при высоких температурах и давлениях. Главную и весьма обширную группу природных *минералов-ионообменников* образуют **водные алюмосиликаты** – *цеолиты, глинистые минералы, гидрослюды*. Из глинистых минералов наибольшее значение имеют каолинит, иллит, глауконит, монтмориллонит, вермикулит. Все они образуются в низкотемпературных гидротермальных условиях или в результате гипергенных процессов. Наряду с кристаллическими минералами, ионообменными свойствами обладают также кислые вулканические стекла, представляющие собой аморфные алюмосиликатные ионообменники (Челищев, 1973).

ЛЕКЦИЯ 10. ЦЕОЛИТЫ

Природные и синтетические цеолиты широко используются в хозяйственной деятельности как ионообменники, сорбенты, молекулярные сита, катализаторы. В последнее время особенно актуальной стала проблема очистки вод от радиоактивных изотопов Sr, Cs, Co и других побочных продуктов производств, имеющих дело с ядерными реакциями, а также от токсичных тяжелых металлов - Tl, Cu, Hg, Pb. Такие задачи могут быть успешно решены с помощью цеолитов, способных с высокой селективностью улавливать даже следовые количества этих элементов из растворов. Расширение диапазона полезных свойств микро- и мезопористых материалов происходит как за счет синтеза и исследования новых фаз, так и в результате более детального изучения уже известных природных и искусственных цеолитов. Эти работы ведутся в разных лабораториях, создана Международная цеолитовая ассоциация.

За последнее десятилетие понятие цеолита в химии, кристаллохимии синтетических веществ и в химической технологии заметно видоизменилось и расширилось: этим словом стали называть разные соединения с цеолитоподобным строением и цеолитными свойствами, в состав каркаса которых, наряду с тетраэдрически координированными {Si, Al, B, Be, P и др.) катионами, входят атомы переходных

элементов (Ga, Fe, Mn, Zn, Ti, Zr, Nb, V и др.) в пяти- и шести-координированных позициях. В минералогии, однако, к собственно цеолитам относят только те кристаллы, чей каркас является чисто тетраэдрическим, а соединения с октаэдрическими (пирохлор) или смешанными октаэдрически-тетраэдрическими каркасами именуются аналогами цеолитов, цеолитоподобными минералами (Пеков и др., 2004)

10.1. Природные цеолиты — микропористые системы

Цеолиты – это водные каркасные алюмосиликаты. В основе их структуры, как и всех каркасных алюмосиликатов, лежит непрерывный каркас из связанных между собой кремнекислородных тетраэдров, в которых часть атомов кремния замещена на алюминий. Общую формулу алюмокислородного каркаса можно представить формулой $[Al_mSi_{n-m}O_{2n}]^{m-}$. Минералы этого подкласса характеризуются ведущей ролью крупных катионов Ca, K, Na, а также отсутствием алюминия в координации 6. Благодаря тому, что каркас имеет крупные пустоты, плотность каркасных алюмосиликатов является низкой. Минералы группы цеолитов обладают *объемными и сообщающимися между собой полостями*, занятыми крупными ионами Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} и молекулами воды, имеющими значительную *свободу перемещения и способность к дегидратации и регидратации* без разрушения структуры. Из-за наличия пустот в структуре во многих минералах широко проявляются вариации состава, не затрагивающие каркаса. В цеолитах часто проявляется гетеровалентный изоморфизм типа $Ca^{2+} + Al^{3+} \Leftrightarrow Na^+ + Si^{4+}$, реже изовалентный $Ca^{2+} \Leftrightarrow Sr^{2+}$. Дегидратированные обезвоженные цеолиты (вода при этом выделяется постепенно с повышением температуры) могут адсорбировать молекулы других веществ NH_3 , NO_2 , H_2S , углеводородов, спиртов, металлоорганических и других соединений. Многие цеолиты широко используются при очистке питьевой воды и различных сточных вод. Они прекрасные адсорбенты.

Всего к семейству цеолитов относят 91 минеральный вид, треть из них широко распространена в природе. Название минералы получили от греческих слов Zeo – киплю и Litos – камень. Так называли вспученную массу, образующуюся при нагревании этих минералов (Керр, 1989). Выделяющиеся при нагревании пары воды вспучивают расплавленную массу.

В настоящее время среди минералов этой группы установлен 41 структурный тип и принято следующее определение, сформулированное Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации:

- Цеолит – это кристаллическое вещество со структурой, характеризующейся каркасом их соединенных между собой тетраэдров, каждый из которых образован четырьмя атомами кислорода, окружающими катион.
- Этот каркас содержит открытые полости в форме каналов и ячеек - кегов (cage – ячейка, клетка; т.е. «изолированная полость»).
- Они обычно заняты молекулами воды и внекаркасными катионами, которые, как правило, обладают способностью к обмену.

Цеолиты – минералы непостоянного состава и их **структурная формула** имеет следующий вид:



- **Me** - металл,
- **n** - степень его окисления,
- **x** - число атомов алюминия,
- **y** - число атомов кремния,
- **z** - число молекул воды.

Первым, в 1756 г особые свойства цеолитов открыл шведский минералог А. Кронштедт, который обнаружил, что при нагревании они начинают пузыриться и выделять пар. На протяжении следующих двух веков цеолиты оставались предметом интенсивных полевых и лабораторных исследований.

- 1858 год – открыты ионнообменные свойства;
- 1909 год – установлена адсорбция газов на шабазите;
- 1930 год – первая расшифровка структуры (анальцим);
- 1954 год – начало промышленного применения:
 - селективная адсорбция азота из воздуха,
 - очищение газолиновой фракции из парафинов.

В природе цеолиты формируются тремя путями:

- гидротермальным,
- метаморфическим (цеолитовая фация),
- экзогенным (осадочно-диагенетические и в почвах).

Главные **промышленные месторождения** связаны с сильно измененными вулканитами и локализованы в туфах. Месторождения цеолитов обычно находятся вблизи вулканов там, где существует благоприятный тепловой режим и в изобилии имеются кремний, алюминий и кислород в форме оксидов алюминия и кремния. Минералы, состоящие из таких оксидов, подвергаются воздействию высоко щелочных (pH > 9) растворов, когда поверхностные воды

вымывают из горных пород щелочные и щелочноземельные металлы. В результате из кремнезема, оксидов алюминия, катионов щелочных и щелочноземельных элементов образуются цеолиты.

Крупные кристаллы растут в полостях в базальтах и андезитах. Они кристаллизуются во всех сингониях, кроме триклинной. По внешнему облику различают лучистые, игольчатые и волокнистые агрегаты, образующие шаровидные и сноповидные сростки (натролит, морденит), листоватые или пластинчатые выделения (стильбит, гейландит) и изометричные кристаллы (анальцим, поллукит, шабазит). Большое разнообразие минералов установлено в щелочных комплексах – обнаружено 59 минералов данной группы, включая 15 эндемичных видов (Пеков и др., 2004). К наиболее важным относятся:

Натролит	$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ромб.
Ломонтит	$\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	мон.
Анальцим	$\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	куб.
Шабазит	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	триг.
Стильбит (десмин)	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	мон.
Гейландит	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	мон.
Клиноптилолит	$(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	мон.
Морденит	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)[\text{AlSi}_5\text{O}_{12}]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ромб.

Мировая добыча – около 1 млн. т. Несколько сотен тон цеолитов были произведены уже в конце 1950-х годов, а к концу 90-х годов XX века выпуск цеолитов вырос до 460000т. Сотни тысяч тон природных цеолитов добываются из вулканических туфов, осадочных пород и пород низкой степени метаморфизма. Крупные скопления пород, содержащих цеолиты, были открыты в Америке, Японии, Кубе, России, Италии, Венгрии, Болгарии и других странах, где цеолитовые минералы часто образуют многотонные залежи высокого качества.

10.2. Кристаллохимические особенности и номенклатура цеолитов

Цеолиты проявляют уникальные свойства при разделении, очищении и при молекулярных замещениях. Эти свойства связаны с уникальной комбинацией из сильных активных позиций атомов и пространственной избирательности кристаллической структуры. Причины такого поведения лежат в топологии анионного каркаса цеолитов.

- Основным строительным блоком в структуре цеолитов, как и в других силикатов, является тетраэдр TO_4 , центрированный атомами Si или Al (реже Be, B, P).

- Способ сочленения этих блоков между собой определяет архитектуру цеолитного каркаса.

Четыре вершины каждого тетраэдра заняты атомами кислорода. Поскольку любая вершина принадлежит сразу двум тетраэдрам, каждый атом кремния или алюминия, находящийся внутри тетраэдра, связан через общие атомы кислорода с точно такими же атомами Si или Al в четырех соседних тетраэдрах. Согласно известному из кристаллохимии правилу Левенштейна, *два соседних атома алюминия не могут соединяться друг с другом через общий атом кислорода*, поэтому элементарная ячейка содержит меньше, или, в крайнем случае, столько же атомов алюминия, сколько кремния. Тетраэдры объединены в параллельные четырех-, шести- и восьмичленные кольца и содержат разнообразные каналы и пустоты (рис. 10.1). Пустоты имеют обычно полиэдрическую форму (архимедовы полиэдры). Число TO_4 тетраэдров в целой ячейке варьирует от 24, как в А цеолите, до 672, как в паулингите (Marfunin, 1994).

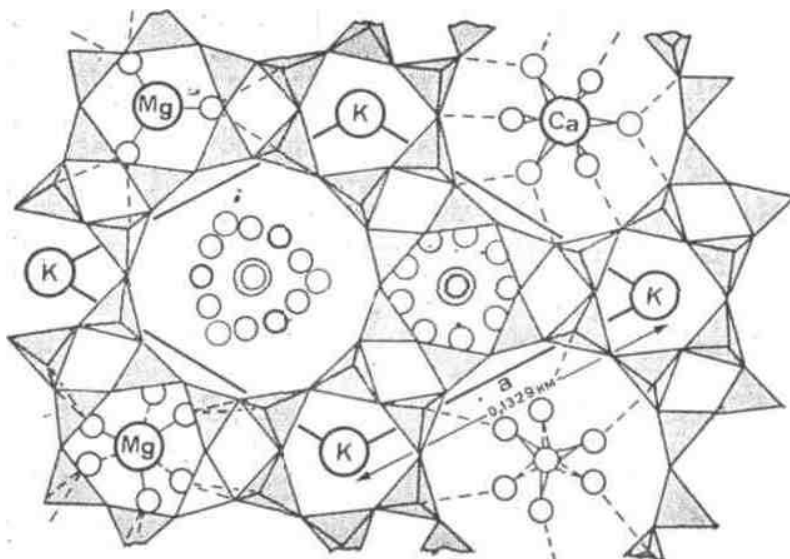


Рис. 10.1. структура оффретита (Marfunin, 1994)

Формы и размеры внутрикристаллических полостей и каналов отличаются таким же разнообразием, как и строение каркасов цеолитов. По образному выражению академика Н.В. Белова, они напоминают «китайский фонарь». По наличию общих структурных элементов и сходных каналов выделяют 9 кристаллохимических групп цеолитов.

- Из **четырёхчленных колец** $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]$ -тетраэдров построены каркасы цеолитов группы *анальцима*, а из их различных сочетаний – каркасы минералов группы *ломонтита* и *филлипсита*.
- Из **цепочек**, составленных из четырёхчленных колец, соединённых друг с другом пятым тетраэдром образованы структуры цеолитов группы *натролита*.

- **Пятерные петли** $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]$ -тетраэдров – характерные элементы для цеолитов из группы *морденита* и *гейландита-клиноптилолита*.
- Одиночные **шестерные кольца** являются основой каркаса для цеолитов из группы *эрионита*.
- **Двойные шестерные кольца** присутствуют в структурах *шабазита* и *фоязита*.

При нормальных условиях внутрикристаллические пустоты цеолитов наполнены водой. Внутрикристаллические поры соединены в незамкнутую систему и молекулы воды могут быть подвижными. **Дегидратация водных цеолитов** осуществляется при температурах ниже 400°C и в значительной мере обратима. Каркас может быть разорван при вхождении ОН и F, которые занимают вершины тетраэдров, не поделенные с другими тетраэдрами (Пеков и др., 2004). После нагревания, дегидратации и удаления воды другие внекаркасные молекулы могут проникать в каналы и полости цеолитов. Такой процесс называется **адсорбцией**. Важно, что параметры каркаса мало меняются при дегидратации, даже в процессе нагревания до высоких температур. Доступность пор определяется свободным сечением входных отверстий, или окон, образованных кольцами соединенных между собой тетраэдров (рис. 10.2.).

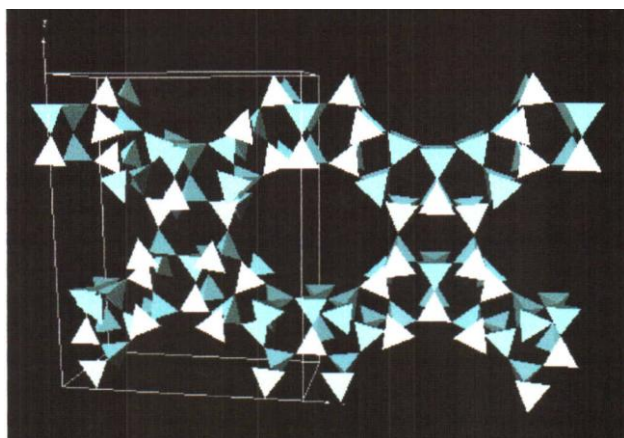


Рис. 10.2. Структура искусственного цеолита UTD-1 (yandex.ru/images)

Размеры молекул и гидратированных ионов, которые могут проникать в кислородные окна цеолитов, варьируют от 3 до 12 Å. При правильном выборе типа цеолита может быть достигнута **избирательность** между молекулами и ионами различного размера и формы. Эта избирательность создает **ионные и молекулярные сита**, в которых некоторые ионы и молекулы легко проникают в цеолиты, тогда как более крупные не могут поглощаться.

Катионы, которые распределяются внутри цеолитной пористой системы, **проявляют подвижность**. Число катионов, которые присутствуют в структуре цеолита, определяется числом $[\text{AlO}_4]^{5-}$ тетраэдра, включенного в каркас. Избыточный отрицательный заряд каркаса, возникающий при замещении Si^{4+} на Al^{3+} , компенсируется **внекаркасными катионами**. Это щелочные и щелочноземельные элементы, обычно Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , реже Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} :

- **Филлипсит** – $(\text{K},\text{Na},\text{Ca})_{12}[(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{16}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

- **Морденит** – $(Ca, Na_2, K_2)[Al_2Si_{10}O_{24}] \cdot 7H_2O$;

Эти катионы находятся вблизи от анионов, но они несколько удалены от каркаса и расположены в **каналах цеолитов** (Керр, 1989). Катионы, заполняющие полости, окружены гидратными оболочками и сравнительно легко поддаются ионному обмену. Из-за своей подвижности, катионы могут участвовать в ионообменных реакциях. Благодаря значительным ионообменным и адсорбционным свойствам, цеолиты являются важными промышленными ионообменниками и сорбентами.

Основой классификации цеолитов является структурный тип и внекаркасные катионы. По типу внекаркасных катионов выделяют:

- Шабозит Ca
- Шабозит K
- Шабозит Na

Упорядочение и группы симметрии имеют подчиненное значение, например:

- *анальцит* – изменяется группа симметрии, но минеральный вид один,
- *клиноптилолит* и *гейландит* – одинаковый состав, но различная группа симметрии (табл. 10.1).

Таблица 10.1

Состав и свойства минералов из группы гейландита (Цицишвили и др., 1985)

Минерал, состав элементарной ячейки	Отношение Si/Al и обменные катионы	Сингония простр. группа	Параметры элементарной ячейки, нм	Системы каналов в гидратированной с		
Группа гейландита						
гейландит Ca ₄ Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂ *24H ₂ O	2,70—3,75 Ca>Na,Sr и Ba	монокл. C2fm	a=1,773; b =1,792; с= 0,743; β = 116,3°	2	8	0,40*0,55
					10	0,44*0,72
					8	0,41*0,42
клиноптилолит (K _{a2} ,Na ₂ ,Ca)3Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂ *2 2H ₂ O	4,20-5,25	монокл. C2fm	0= 1,766; b= 1,726; с-0,7120; β=116,4°	2	8	0,40*0,55
					10	0,44*0,72
					8	0,41*0,42
стильбит Na ₂ Ca ₄ Al ₁₀ Si ₂₆ O ₇₂ • 28H ₂ O	2,4—3,1 Ca>Na>K	монокл. C2fm	0=1,364; b= 1,824; с= 1 127·	2	10	0,41*0,62
					8	0,27*0,57

Количество воды обратимо, и не является основанием для выделения минерального вида. (леонгардит – дискредитирован).

По типу структуры цеолиты можно разделить на 2 группы.

В первой группе в структуре имеется *система последовательных слоев* конкретной конфигурации (*стильбит, гейландит, брюстерит, морденит*).

Во второй группе цеолитовый каркас можно представить в виде параллельных цепочек – одиночных и двойных, как у *натролита* (табл. 10.2).

У *томсонита* цепочки 4-х-членных колец соединены так, что между ними есть полости с молекулами воды, Ca, Na.

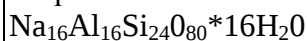
Тип структуры определяет морфологию кристаллов (рис. 10.3), что используется при их диагностике методами растровой электронной микроскопии (рис. 10.4) и оказывается важно при их промышленном применении – игольчатые цеолиты являются канцерогенами.

Таблица 10.2.

Состав минералов из группы натролита (Цицишвили и др., 1985)

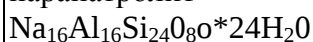
Группа натролита

натролит

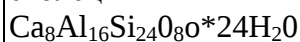


тетранатролит $\text{Na}_{14,3}\text{Ca}_{0,4}\text{Al}_{18,3}\text{Si}_{24,7}\text{O}_{80}$

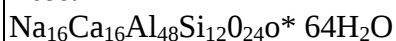
паранатролит



сколецит



мезолит



ТОМСОНИТ

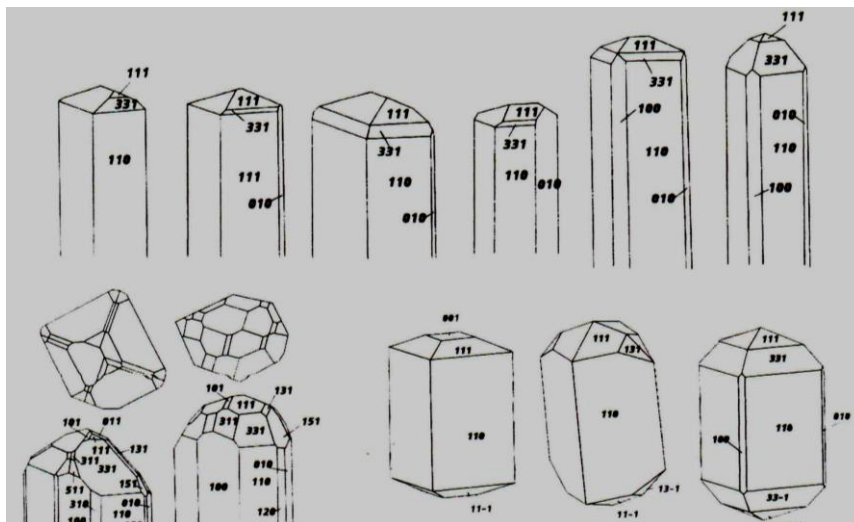


Рис. 10.3. Кристаллы натролита и гоннардита (Пеков и др., 2004)

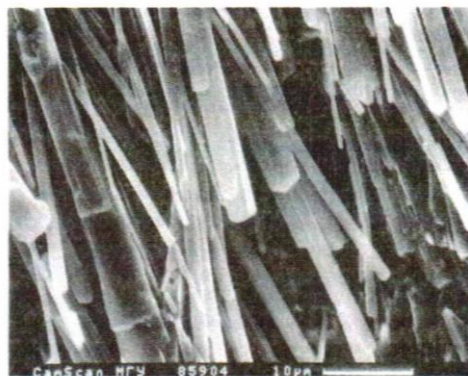


Рис. 10.4. Радиально-лучистый розетковидный гоннардит и длиннопризматические кристаллы паранатролита (изображения в РЭМ, фото Пекова и др., 2004)

10.2.1. Свойства цеолитов

В качестве одного из главных «опорных» количественных показателей для цеолитов и других минералов каркасного строения выбрана **плотность каркаса** (FD - framework density), выраженная числом позиций каркасных атомов (Si, Al, Be и др.) на $1000 \text{ \AA}^3$. Для природных алюмосиликатных цеолитов эта величина колеблется в интервале от 12 до 21. Плотность каркаса – устойчивая величина, которая мало зависит от количественных соотношений катионов, молекул воды и вакансий во внекаркасных позициях. Чем меньше это число (FD), тем большим должен быть объем пор в данном цеолите.

Однако, одна эта величина еще не определяет доступности внутрикристаллического объема для молекул. Очень большое значение имеет **структура пор**, из которых складывается общий адсорбционный объем цеолитов, а также их доступность для адсорбатов. Все цеолиты имеют «окна» из 4- 5- 6- 8-10- и 12-членных колец (рис. 10.5.). Так как диаметр атома кислорода - 0,28 нм, то свободный внутренний диаметр (нм) «окон» варьирует (табл. 10.3):

Таблица 10.3.

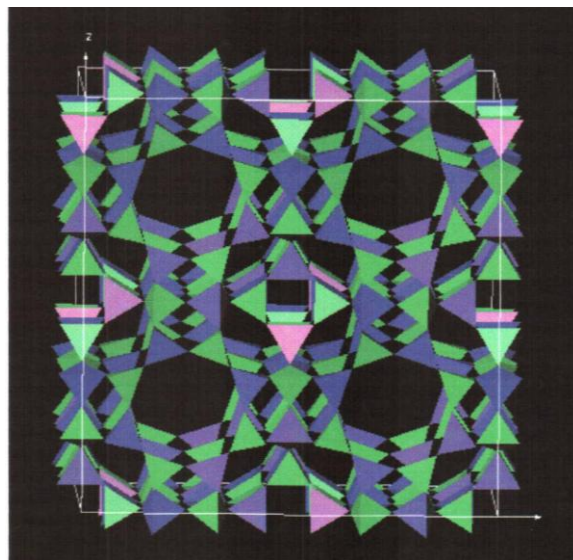
Соотношение строения колец в структуре цеолитов и диаметра «окон» (в $\text{\AA}$)

• тип окна	4	5	6	8	10	12
• диаметр окна	0,12	0,20	0,28	0,45	0,63	0,80

По **диаметру окон** выделяют 3 группы цеолитов:

- Широкопористые – больше $5 \text{ \AA}$
- Среднепористые – $4,3 - 3,5 \text{ \AA}$
- Малопористые – $2,6 \text{ \AA}$

Рис. 10.5. Структура синтетического цеолита Lindt Zeolite-A (LZA) (yandex.ru/images)



Адсорбаты, молекулы которых имеют соответствующие размеры и форму, легко проникают вглубь кристалла, а для молекул с неподходящей конфигурацией и слишком крупным размером вход в окна закрыт. Благодаря этому *смесь соединений, молекулы которых достаточно различаются по размеру и форме, можно разделить на цеолитах*. Адсорбированные молекулы не могут пройти сквозь 4- или 5-членные кольца, а через 6-членные кольца могут проникать только самые маленькие молекулы. По размерам

«молекулярных щупов» – молекул, используемых для оценки размеров окон в цеолитах, можно судить, способны ли те или иные молекулы проникать в окна, образованные кольцами из тетраэдров (Баррер, 1985).

Определенное влияние на адсорбцию оказывают катионы, которые различаются по размерам, зарядам, концентрациям. Важным фактором, определяющим молекулярно-ситовые свойства цеолитов, является локализация катионов. Так, в синтетическом цеолите Na-A часть катионов Na блокирует вход в 8-членные окна, и *n*-парафины не могут проникать в дегидратированные кристаллы этого цеолита. Однако, после замещения 2Na^+ на Ca^{2+} эти окна становятся свободными от катионов и *n*-парафины легко проникают в цеолит. Это позволило разработать очень важный процесс – *выделение n-парафинов из смесей с другими углеводородами*.

Цеолиты ведут себя как полярные сорбенты, так как их каркасы заряжены отрицательно и эти заряды компенсируются присутствием катионов. В пространстве, ограниченном порами, возникают сильные локальные электростатические поля, которые воздействуют на молекулы, имеющие дипольный момент. В результате молекулы с постоянными электрическими моментами адсорбируются более прочно, чем близкие им по размеру молекулы, не обладающие электрическими моментами. По этой причине полярные молекулы можно избирательно выделить на цеолитах из смеси с неполярными.

Типы цеолитов различаются также по такому показателю, как **отношение Si/Al** (табл. 10.4). Исходя из этого отношения, выделяют несколько групп цеолитов.

Таблица 10.4.

Особенности состава цеолитов из группы шабазита (Цицишвили и др., 1985)

Группа шабазита	
Шабазит $(\text{Ca}, \text{Na}_2)_4\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	• Мало Si – сколецит, джесмондин, томсонит, группа натролита.
гмелинит $(\text{Ca}, \text{Na}_2)_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}$	• Средне Si – шабозит, анальцим, ломонтит.
эрионит $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{4,3}\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	• Высоко Si – стильбит.
оффретит $(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{2,5}\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	Естественно, что различные содержания кремнезема определяются составом исходных вулканических пород, по которым развиваются цеолиты.
левинит $\text{Ca}_3\text{Al}_{16}\text{Si}_{12}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	• Больше Si – кислые и щелочные породы.
мацит $\text{K}_2\text{Mg}_2\text{Ca}_{1,5}\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	• Больше Al – основные и щелочные породы.

Таким образом, цеолиты и цеолитоподобные материалы со смешанными каркасами отличаются разнообразием химических составов, кристаллических структур и физико-химических свойств.

10.3. Искусственные цеолиты

Существование плавных зависимостей между конфигурацией каркаса и составом делает возможным целенаправленный синтез цеолитовых материалов с заданными свойствами (Чуканов и др. 2004). Из почти ста искусственных цеолитов широкое применение на практике находят только три:

- **A** – $\text{Na}_{12}[\text{AlSiO}_4]_{12} \cdot (2-3)\text{H}_2\text{O}$;
- **X** – $\text{Na}_{86}[\text{AlSi}_{1-1,5}\text{O}_{4-5}]_{86} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
- **Y** – $\text{Na}_{56}[\text{AlSi}_{15-3}\text{O}_{5-8}]_{56} \cdot (3-4)\text{H}_2\text{O}$.

Цеолит А (рис. 10.5) – не имеет природных аналогов, цеолиты X и Y близки фюзиту. Все три цеолита – А, X и Y синтезируют нагреванием до 100°C различных материалов:

- из гелей, образующихся при смешении растворов алюмината натрия и жидкого стекла;
- из золя кремневой кислоты;
- из смеси растворов едкого натра с прокалённым каолином.

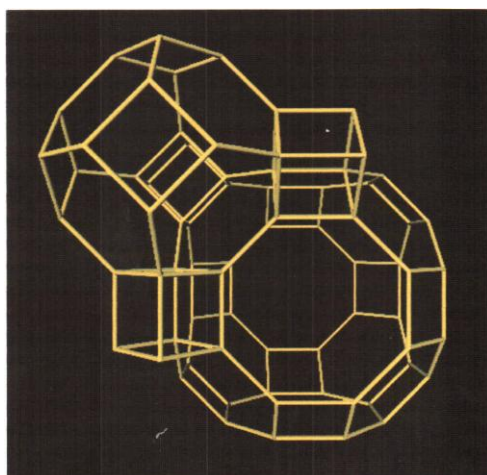


Рис. 10.5. Структура каркаса искусственного цеолита А. Выделены различные полости и каналы (yandex.ru/images)

Так как в различных полиморфных соединениях SiO_2 имеются различные способы соединения тетраэдров SiO_4 через общие атомы кислорода, то это дает возможность строить большие каркасные структуры, содержащие полости и каналы из «чистого кварца», такие, как UTD-1 (рис. 10.2).

Первые, наиболее значительные исследования синтетических цеолитов провел Р.Баррер в конце 30-х годов XX века. Им были получены цеолиты, структуры которых соответствовали природным минералам, и образцы с иным строением каркаса. Позднее, группа, возглавляемая Мильтоном и Бреком, варьируя составы исходных смесей, температуру и давление, получила цеолит с новой структурой, который был назван цеолитом А. Этот цеолит, который содержал только катионы Na, оказался не очень

эффективен, однако, когда катионы Na были заменены на катионы кальция, что вдвое уменьшило общее число катионов ($\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2 \text{Na}^+$), то стало возможным *разделение с его помощью атомов азота и кислорода из воздуха*. Было установлено также, что кальциевая форма цеолита А прекрасно *очищает бензин* от примесей некоторых углеводородов, из-за сгорания которых давление в двигателе возрастает резкими скачками, создается ударная волна и мотор «стучит», так как работа двигателя становится неровной. Кальциевая форма цеолита А селективно адсорбирует эти углеводороды, что значительно улучшает свойства бензина. Цеолит А также применяют в качестве осушителя, например, для удаления воды из тормозных систем грузовиков и автобусов.

Примерно в то же время, сотрудники компании Union Carbide создали и цеолит X, который стал первым цеолитом, внедренным в промышленность в качестве *катализатора*. По структуре он не отличается от природного минерала фюзита, но имеет другое соотношение кремния и алюминия (Kerr, 1989)

10.4. Промышленные типы цеолитов

Применение цеолитов в промышленности определяется их важными технологическими свойствами: ионообменными, сорбционными, каталитическими. Области применения цеолитов (рис. 10.6) весьма широки.

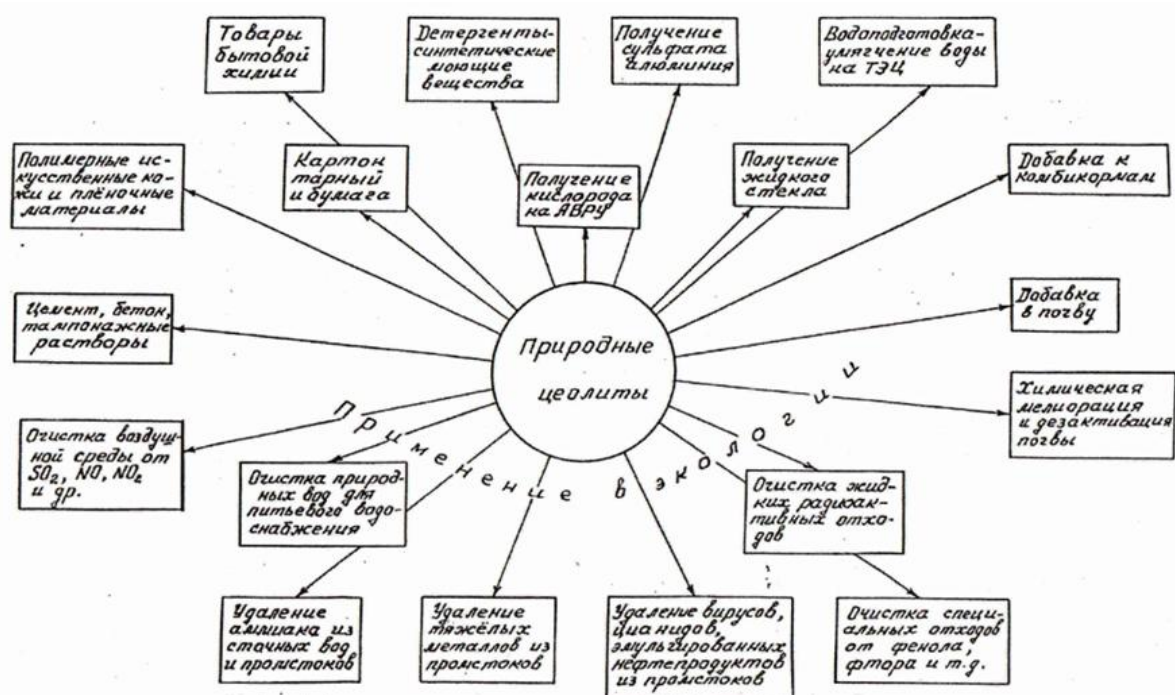


Рис. 10.6. Области применения цеолитов (www.zeolite.ru)

Перечислим некоторые из них и рассмотрим полезные свойства цеолитов более подробно:

- защита окружающей среды,
- газоочистка,
- очистка жидкостей,
- улучшители почвы,
- химическая мелиорация загрязненных почв,
- в животноводстве и птицеводстве,
- в медицине и в быту.

10.4.1. Цеолиты – ионообменники

Реакции ионного обмена на цеолитах были открыты в середине 50-х годов XIX века и тогда же их начали использовать для *смягчения воды*. Вода, содержащая много кальция и магния, является жесткой. Если её пропустить через слой Na-цеолита, то он вступит в реакцию обмена, и за каждый поглощаемый ион кальция или магния выделит в раствор два катиона натрия (Керр, 1989).

Ионообменная емкость и селективность определяют характеристики замещения катионов цеолитов на ионы, присутствующие во внешней среде. Обратимый и равновесный *процесс обмена ионами* между цеолитом и внешней средой может протекать в различных условиях:

- 1) между цеолитом и раствором при нормальном давлении и температурах до 100°C;
- 2) в водной среде при повышенных температурах и давлениях (в гидротермальных условиях);
- 3) обмен ионами из газовой фазы;
- 4) обмен ионами из фазы расплава;
- 5) обмен ионами в твердом состоянии.

Обменная емкость цеолитов зависит от химического состава и увеличивается с уменьшением Si/Al отношения. Обычно определяются статическая (СОЕ) и динамическая (ДОЕ) обменные емкости.

- Обработкой Na-формы раствором, содержащим другой вид ионов, определяется *эффективная ионообменная емкость цеолита*

Определение ионообменной емкости цеолита основано на определении концентрации ионов в растворе:

$$C_{ц} = C_{р},$$

где $C_{ц}$ – концентрация иона в цеолите, а $C_{р}$ – концентрация иона в растворе

Селективность цеолитового сорбента к определенным типам ионов проявляется в извлечении одного иона из раствора, содержащего другие ионы. Селективность зависит:

- от размера и заряда катиона,
- от структуры цеолита,
- от распределения катионных мест.

Она определяется распределением катионов между обменником и внешним раствором.

Емкость цеолитов и селективность обмена обуславливаются несколькими факторами:

- 1) топологией каркаса;
- 2) размерами и зарядами ионов;
- 3) концентрацией электролита во внешней среде;
- 4) температурой;
- 5) характером внешней среды (водный или неводный раствор, расплав, газовая фаза, твердая фаза).

Если в растворе есть несколько катионов, то идет их преимущественное вхождение в определенную структуру. Для природных цеолитов ряды селективности выглядят следующим образом (Челищев, 1973):

- **Клиноптилолит**
 - $Cs > Rb > K > Sr = Ba > Na > Li$
- **Морденит**
 - $Cs > Rb > K > NH_4 > Na > Ba > Sr > Li$
 - $Cd > Cu > Zn > Co > Ni$
- **Филлипсит**
 - $Cs > K > Ba > Rb > Na > Sr > Li$
- **Ш а б а з и т**
 - $Cs > K > Rb > Na > Li$
 - $Cd > Cu > Zn > Co > Ni$
- **Эрионит**
 - $Rb > Cs > K > Ba > Sr > Ca > NH_4 > Na > Li$

Установлено высокое сродство **томсонита** к Sr. **Цеолит А** также имеет высокую обменную емкость. Для двухвалентных ионов в **цеолите А** порядок уменьшения селективности такой: $Zn > Sr > Ba > Ca > Co > Ni > Cd > Hg > Mg$. Цеолит избирателен в отношении Ca^{2+} по сравнению с Na^+ и в меньшей степени по сравнению с Mg^{2+} . Маленькие кристаллики синтетического **цеолита А** (2-10 нм) образуют стабильную суспензию и являются идеальными поглотителями Ca^{2+} из воды. Цеолиты используются для замещения фосфатов, ранее используемых при очистке стоячих и поверхностных вод.

Небольшая добавка NaX цеолитов увеличивает селективность нефосфатных очистителей в отношении ионов Mg^{2+} . Цеолит А является единственным *алюминиевым молекулярным ситом*, используемым промышленностью как *ионообменник*, наряду с *высоко-кремневыми природными цеолитами*, такими как *клиноптилолит, морденит и шабазит*. Эти материалы, устойчивые к кислоте, применяются при извлечении жидких отходов.

Плотность электростатического заряда в цеолитах с низким содержанием алюминия намного ниже, чем в высоко-алюминиевых цеолитах и это объясняет предпочтение клиноптилолита и морденита для крупных одновалентных катионов. Наблюдалась следующая *селективность* для одновалентных катионов в порядке ее уменьшения: **Cs > Rb > K > NH₄ > Na**. Эти серии соответствуют уменьшению размера катиона. Такой же тренд можно наблюдать для двухвалентных катионов: **Ba > Sr > Ca**. Эта же последовательность наблюдалась и для *скоростей ионообмена*.

Выборочный и быстрый захват крупных одновалентных катионов из водных растворов *клиноптилолитом и морденитом* был использован для *обработки радиоактивных отходов* (табл. 10.5) и очистения загрязненной воды (табл.10.6). Использование их для почвенного обогащения связано с их способностью увеличивать накопление в почве азота. Также используются добавки (5-6%) в корм животным для ионообменного контроля уровня аммония.

Таблица 10.5.

Цеолиты, используемые в качестве ионообменников (Marfunin et al., 1994)

1.Производство моющих средств	
Цеолиты	NaA; NaX
Преимущество в использовании цеолитов	Эффективное удаление ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}
2. Обработка радиоактивных отходов	
Цеолиты	Природный клиноптилолит, морденит, шабазит
Преимущество использования цеолитов в качестве сорбентов	Селективное удаление ^{137}Cs и ^{90}Sr
3. Очистение загрязненной воды	
Цеолиты	Природный морденит, клиноптилолит, филлипсит, шабазит и туфы, содержащие цеолиты
Преимущество использования цеолитов в качестве сорбентов	Удаление ионов NH_4^+ , следов Fe, Zn, Cu, смазок
4. Почвенная катионизация	
Цеолиты	Синтетический А цеолит, природный клиноптилолит и морденит
Преимущество в использовании цеолитов	Поддержание pH почвы, содержания влаги
5. Добавка в корма животным	
Цеолиты	Синтетический А цеолит, природный клиноптилолит и морденит
Преимущество в использовании корма, содержащего цеолиты	Контроль уровня аммония

Таблица 10.6

Показатели очистки воды с применением цеолитов (<http://www.zeolite.ru>)

Показатель	Вода, поступающая в очистные сооружения	Вода после биофильтров	Вода после фильтра с мраморным заполнением	Вода после фильтра с цеолитовым заполнением
рН воды	7,66	—	7,22	7,34
Прозрачность, см	2,8	1,45	25,5	>30
Концентрация, мг/л:				
NH_4^{+}	15,7	10,4	9,0/13	0,68/93
NO_3^{-}	3,62	18,96	12,68/33	11,6/39
NO_2^{-}	0,67	1,03	0,75/27	1,07/—
SO_4^{2-}	65,2	—	50/23	42,6/35
Cl^{-}	364	—	138/62	126/65
PO_4^{3-}	4,98	—	4,29/14	4/20
Feобщ	0,85	—	0,28/67	0,19/78
АПAB*	0,2	—	0,14/30	0,13/35
В знаменателе — степень очистки, %.				

10.4.2. Цеолиты – адсорбенты

В 1932 г. Дж. Макбен из Стенфордского университета обратил внимание на способность цеолитов разделять смеси на отдельные компоненты.

- Смесь соединений, молекулы которых достаточно различаются по размеру и форме, можно разделить, используя цеолиты.
- Адсорбаты, молекулы которых имеют соответствующие размеры и форму, легко проникают в глубь кристалла.
- Для молекул с неподходящей конфигурацией и слишком крупным размером вход в окна закрыт.

Эксперименты показали, что **шабазит** адсорбирует, т.е. *поглощает и удерживает в своих каналах* пары таких сравнительно *небольших молекул*, как вода, муравьиная кислота, а также метиловый и этиловый спирты. В то же время более *крупные молекулы*, такие как ацетон, эфир и бензол, в каналы цеолита не проникают. Макбен установил, что причина

такой избирательности в том, что крупные молекулы не могут пройти через «входные окна» в узкие каналы шабазита, и ввел термин **«молекулярные сита»**. Шабазит стал применяться как очень эффективный адсорбент для улавливания диоксида серы – газа, который выбрасывается в атмосферу промышленными предприятиями (Керр, 1989).

Сильное взаимодействие с молекулами воды делает цеолиты полезными при осушке газов. Важное применение цеолитов – осушение остатков природных газов и жидких углеводородов, особенно жидкого пропанового газа (табл.10.7). Цеолит А (натриевая форма) с 4 Å окнами используется в очищении природного газа, так как он удаляет углеводородные молекулы, CO₂ и H₂S. Использование природных **клиноптилолита и морденита** для очищения газа также было успешным. Калиевый А-цеолит (размер окон 3 Å) используют для дегидратации ненасыщенных углеводородов, таких как этилен, пропилен и метанол, а также для газового крекинга.

Таблица 10. 7

Цеолиты, используемые в качестве адсорбентов (<http://www.zeolite.ru>)

1. Осушка газов и растворов	
Цеолиты	Синтетические NaA, KA, и NaX цеолиты, природный клиноптилолит и морденит
Преимущество в использовании цеолитов	Удаление CO ₂ и H ₂ S, простая регенерация
2. Удаление диоксида углерода, аммония и органических сульфидов из природного газа и промышленных газовых потоков	
Цеолиты	Синтетический CaA цеолит, разновидности высоко кремниевых природных и синтетических цеолитов, таких как морденит и клиноптилолит
Преимущество в использовании цеолитов в качестве адсорбентов	Совместная осушка и очищение благодаря сильной адсорбции как CO ₂ , так и H ₂ O
3. Защита окружающей среды (атмосферы)	
Цеолиты	Синтетический и природный морденит и клиноптилолит
Преимущество в использовании цеолитов в качестве адсорбентов	Компактное оборудование, замещение израсходованного адсорбента каждые 1-2 года без регенерации
4. Очищение моторного топлива от парафинов для сокращения загрязнения окружающей среды от транспортных отходов	
Цеолиты	Синтетический CaA цеолит
Преимущество в использовании цеолитов в качестве адсорбентов	Низкая стоимость для увеличения октанового числа
5. Промышленное производство для большого разделения линейно разветвленных парафинов, чтобы обеспечить продукцией для протеинов и моющих средств	
Цеолиты	Синтетические CaA, NaX и CaMgA цеолиты
Преимущество в использовании цеолитов в качестве адсорбентов	Производство чистых, цепочечных, нормальных парафинов (109.5 %) без следов ароматических углеводородов

6. Разделение жидкой фазы	
Цеолиты Преимущество в использовании цеолитов в качестве адсорбентов	Синтетические CaA, NaX и BaX цеолиты Конечное разделение химически схожих компонентов, таких как сахараиды, этиленбензены, недостижимое обычной разделительной техникой
7. Обогащение воздуха кислородом, азотом или инертными газами	
Цеолиты Преимущество в использовании цеолитов в качестве адсорбентов	Синтетический NaA цеолит Производство высоко очищенных газов, использование портативных генераторов, образующих воздух, в больницах или дома для пациентов с респираторными заболеваниями

Широко распространено выделение *n*-парафинов из *и*-парафинов (компании Union Carbide, BP, Shell, Texaco, Exxon и Leuna Werke). Молекулы изо-, нео- и циклопарафинов слишком велики и не могут пройти сквозь окна. В результате большие молекулы парафиновых изомеров и циклических углеводородов, удаляются, а *n*-парафины поглощаются в полости А-цеолита и обмениваются с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . Очень важной операцией, использующей цеолитовые адсорбенты, является *производство обогащенного кислородом воздуха* за счет селективной адсорбции азота. В этом процессе используют селективное удаление азота и взаимодействие с NH_4 (Marfunin et al, 1994).

Основными характеристиками цеолитовых сорбентов являются:

- Объем пор –
 - микропористые – $0.2 - 0.06 \text{ см}^3/\text{г}$
 - макропористые – $4.0 - 15 \text{ см}^3/\text{г}$
- Доля суммарного объема пор = 13-46%
- Эффективный радиус пор – от 10 до 1000 Å
- Катионнообменная емкость = 1.65-1.55

В результате первыми сорбируются ароматические углеводороды (толуол, ксилол). Адсорбция возрастает с увеличением числа метановых групп. Скорость диффузии адсорбированных молекул является экспоненциальной функцией температуры.

10.4.3. Цеолиты – катализаторы

Катализаторы для современных химических процессов (табл.10.8) должны проявлять отличную активность и селективность, а также соответствовать другим важным эксплуатационным качествам, таким как термостабильность и устойчивость к истощению. Большинство синтетических цеолитов отвечают этим требованиям. Эти кристаллические алюмосиликаты в подходящих ионообменных формах вызывают весьма значительное увеличение активности и более селективные изменения при протекании определенных химических реакций, чем аморфные кремнеалюминаты. Благодаря пористости и

кристалличности, активные позиции равномерно распределяются в трехмерных кристаллитах. *Активность цеолитов в кислотно-катализаторных реакциях* связана с «протонированными» формами, которые могут быть созданы либо прямым обменом с минеральными кислотами, либо путем кальцинации цеолитов, содержащих аммоний или разновалентные катионы. Протонированные формы содержат кислотные позиции, которые связаны с активностью в кислотно-каталитических превращениях:

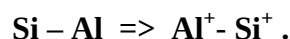


Таблица 10.8. Цеолиты, используемые в качестве катализаторов (<http://www.zeolite.ru>)

1. Каталитический крекинг больших бензиновых молекул в меньшие углеводороды, в основном в газолинном диапазоне для газолена	
Цеолиты	Редкоземельные, аммониевые, магниевые обмененные Y цеолиты или смешанные REHY и Mg-HY цеолиты, врезанные в матрицу плотности и аморфные кремне-алюминаты
Преимущество в использовании цеолитов в качестве катализаторов	Увеличение производства газолена, увеличение газолинного октанового числа
2. Гидрокрекинг тяжелых нефтегазов для производства газолена, общее нагревание нефти, нефтехимические продукты и дизельное топливо	
Цеолиты	Морденит, HZSM-5 с ионами переходных металлов
Преимущество в использовании цеолитов в качестве катализаторов	Устойчивость к металлам (таким как Ni, V, Cu, Fe), загрязняющих корм, многосторонность в производстве нефти различной природы
3. Разделение преобразованных продуктов для производства низких парафиновых газоленов	
Цеолиты	Синтетические и природные ериониты и клинфиллолиты, содержащие Ni
Преимущество в использовании цеолитов в качестве катализаторов	Селективное изъятие неразветвленных парафинов их корма, устраняющие низкие октановые фракции, которые могут быть достигнуты только цеолитами с низкими каналами (<5 Å)
4. Парафиновая изомеризация для производства компонентов с высоким октановым числом	
Цеолиты	Синтетический морденит, содержащий благородные металлы
Преимущество в использовании цеолитов в качестве катализаторов	Превращение низких пентановых и гексановых веществ в более высокие октановые
5. Изомеризация ароматических углеводородов для создания материалов, использующихся в полиэстеровой промышленности	
Цеолиты	HZSM-5
Преимущество в использовании цеолитов в качестве катализаторов	Увеличение селективности для п-изомеров
6. Катализ тяжелых нефтей для производства дизельного топлива	
Цеолиты	Синтетический морденит, HZSM-5, L, ферриерит, оффретит
Преимущество в использовании цеолитов в качестве катализаторов	Удаление цепочечных парафинов из тяжелых нефтей, производство дизельного топлива без включения благородных металлов в катализ
7. Алсуляция бензена олефином для производства этил-бензена с заменой и другими промежуточными стадиями в производстве стирена, фенола и моющих средств	

Цеолиты Преимущество в использовании цеолитов в качестве катализаторов	HZSM-5 Замещение едкого хлорида алюминия, который загрязняет растения водными отходами
8. Превращение метанола в газولين	
Цеолиты Преимущество в использовании цеолитов в качестве катализаторов	ZSM-5 Многообещающий путь для производства высоко качественного октанового топлива из различных углеродных источников, таких как уголь, метанол, биомасса
9. Каталитическое сокращение оксидов азота	
Цеолиты Преимущество в использовании цеолитов в качестве катализаторов	Морденит Перегонка NO _x из промышленных газовых потоков в азотную кислоту

Крекинг, т.е. превращение больших бензиновых молекул в меньшие углеводородные, в основном, в газолиновом диапазоне, также является важным *каталитическим процессом*. Весьма важным достижением в крекингowej технологии стало развитие *цеолитных катализаторов*. Преимуществом цеолитов перед аморфными гелями является их лучшая селективность. Катализаторы, содержащие цеолиты, обеспечивают большую продуктивность в C₅-C₁₀ и немного меньшую в C₃-C₄ диапазоне. Выход газolina таким образом улучшается, а образование легких газов уменьшается. В США более 250000 т сырой нефти в день производится при использовании крекингowych катализаторов, содержащих цеолиты. Активность цеолитных катализаторов для *n*-гексанового крекинга больше активности аморфных кремне-алюминатов в 10000 раз. Эти эффекты объясняются следующими факторами:

1. большая концентрация активных позиций;
2. большая концентрация углеводорода около позиции, образующейся из-за сильной адсорбции в тонкой микропористой структуре;
3. электронные поля в порах цеолитов могут способствовать образованию и прохождению реакций для углеродных ионов за счет поляризации C-H связей.

В промышленности используется также возможность *селективного изъятия* C₅-C₉ *n*-парафинов из сырых нефтяных дистилляторов. В этом случае разделение увеличивает октановое число газolina. Молекулярные сита весьма эффективны в каталитическом превращении метанола в газولين. Этот промышленный процесс использует высоко кремниевый ZSM-5 тип цеолитов. Превращение метанола в газولين – многообещающий путь производства топлива из угля и природного газа (Marfunin et al., 1994).

Перечисленные полезные свойства цеолитов открывают широкие возможности их промышленного использования в самых разных отраслях, включая решение сложных вопросов защиты окружающей среды.

- Цеолиты могут быть использованы для фиксации тетраэтил-свинца — ядовитого соединения, выбрасываемого в атмосферу автомобильным транспортом. Каждый автомобиль «поставляет» в окружающую среду в среднем до 80мг Pb на километр пути. В США с выхлопными газами в атмосферу попадает ежегодно 180тыс.т Pb.
- Сорбция ртути и тяжелых металлов. В США из отходов производства извлекается и повторно используется 74% Hg. На клиноптилолите за 1 мин. из раствора сорбируется 44%Hg. Установлен ряд сродства металлов к сорбенту:
 - Zn, Pb, Cd, Cu – концентрируются в растворе
 - Ni, Co – концентрируются в твердой фазе

Цеолиты широко используются в очистных сооружениях (табл. 10.8).

В зависимости от сферы применения цеолитового сырья, разрабатываются ***месторождения разных минерало-технологических типов:***

Адсорбенты и ионообменники

- Месторождения туфов кислого и среднего состава:
 - Клиноптилолитовый – Сокерницкое
 - Морденит-клиноптилолитовый – Водицкое
 - Морденитовый – Карадагское
 - Клиноптилолит-морденитовый – Чугуевское
- Более основные породы:
 - Шабазитовый и анальцимовый – Кординское месторождение

Сельское хозяйство и строительство:

- Монтмориллонит-клиноптилолитовый – Ноябрьское
- Гейландитовый – Пегасское
- Клиноптилолит-гейландитовый – Хонгуру
- Глубоководные океанические осадки – Филлипситовый
- Ахалцихинское месторождение (+ ионообменники)

Контрольные вопросы:

1. Дайте определение минералов, относящихся к группе цеолитов.
2. Какие особенности цеолитов определяют классификацию и номенклатуру этих минералов?
3. Дайте характеристику основных промышленно-ценных свойств цеолитов.
4. Объясните взаимосвязь кристаллохимических особенностей и свойств цеолитов.
5. Объясните наличие ионно-обменных свойств у цеолитов.
6. Перечислите области применения цеолитов для решения экологических задач.
7. Назовите основные промышленные типы месторождений цеолитов.

ЛЕКЦИЯ 11

МИНЕРАЛЫ-СОРБЕНТЫ – ГЛИНИСТЫЕ СМЕСИ

"Глинистые минералы" - это сложные тончайшие смеси слоистых силикатов и алюмосиликатов (рис. 11.1). В этих смесях обычно содержатся оксиды Si, гидроксиды Al, Fe, Mn, оксиды Fe, Mn, иногда карбонаты Mg, Fe, Ca и другие вторичные минералы.

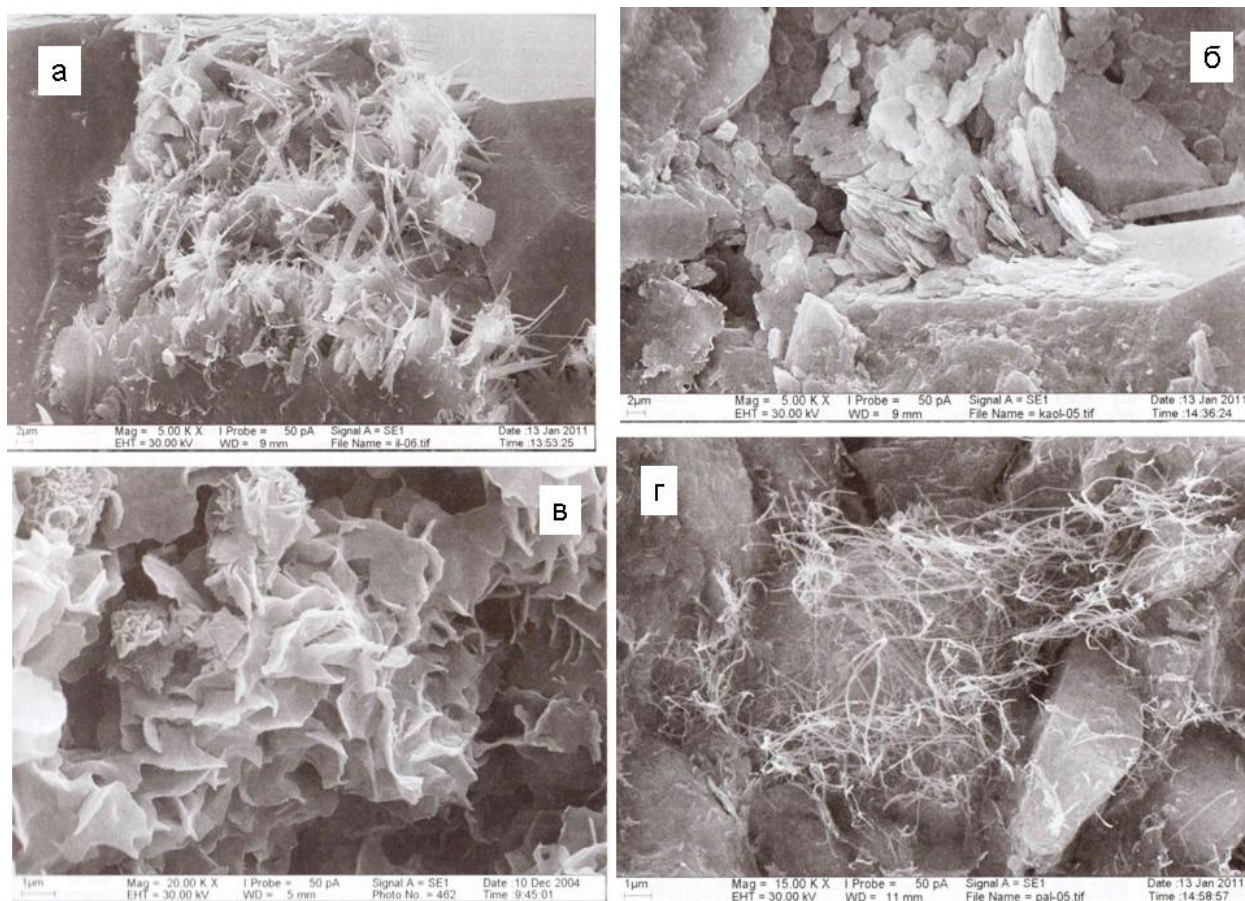


Рис. 11.1. Морфологические особенности главных слоистых минералов, входящих в состав глин: а – гидрослюда, б – каолинит, в – глауконит, г – палыгоскит. Изображения в РЭМ (Осипов и др., 2013)

Глины – используют как прекрасные адсорбенты: очистители в разных технических и химических производствах, а также как строительный материал для изготовления кирпича и как керамическое сырье.

Глинистые смеси характеризуются тонкодисперсностью и способностью давать с водой пластичные массы. Основу глин составляют минералы группы монтмориллонита и группы каолинита. Глины часто содержат также хлорит, серпентин, гидрослюда, которые являются типичными слоистыми алюмосиликатами.

Главные минералы глин:

- **Смектиты** – минералы семейства монтмориллонита (монтмориллонит, бейделлит, нонтронит и др.). "Смектит" – английский синоним названия монтмориллонит.
- **Иллиты** – это гидромусковит и другие гидрослюда. При более высокой активности K^+ образуется *иллит*, в условиях высокой активности Mg^{2+} возникает вермикулит.
- **Кандиты** – это минералы группы каолинита (каолинит, накрит, диксит) и галлуазит. Они образуются за счет иллитов при достаточном водообмене.

Все перечисленные минералы относятся к подклассу слоистых силикатов и алюмосиликатов и их особые свойства определяются типом их структуры.

11.1. Структуры и химический состав слоистых силикатов

В основе кристаллической структуры слоистых силикатов лежат *два типа структурных элементов*.

Первый представляет собой непрерывную **тетраэдрическую сетку**, в которой атомы кремния располагаются в центре тетраэдрических полиэдров на равноудаленном расстоянии от окружающих их атомов кислорода. Расстояние между атомами кислорода составляет $2.61\text{\AA}$, а расстояние Si-O равно $1.61\text{\AA}$. Тетраэдры соединяются своими основаниями так, что в проекции на плоскость образуется правильная гексагональная ячейка. Второй структурный элемент – **октаэдрическая сетка**, состоящая из атомов кислорода или гидроксильных групп по вершинам октаэдров и атомов магния или алюминия в центре. Соединяясь друг с другом через общее ребро, они также образуют гексагональные кольца, со сторонами, равными гексагонам тетраэдрической сетки.

С кристаллохимической точки зрения слоистые силикаты разделяют на 2 отдела.

В *первый отдел* входят минералы, в тетраэдрических сетках которых катионы располагаются на одном уровне, а сами тетраэдры обращены вершинами в одну сторону от общей для них плоскости оснований, образуя шестичленные кольца (рис. 11.2). Чаще всего такие сетки образованы на основе амфиболовых лент.

Ко *второму отделу* относятся слоистые силикаты со сложными радикалами, в тетраэдрических сетках которых катионы лежат на разных уровнях, а сами тетраэдры формируют кольца с разным числом членов: 4, 5, 6, 8, 12.

Глинистые минералы относятся к первому отделу.

По соотношению тетраэдрических ($T = \text{Si}, \text{Al}$) и октаэдрических ($O = \text{Al}, \text{Mg}$) сеток в слое, слоистые силикаты со слоями тетраэдрических катионов на основе амфиболовых

лент разделяют на два типа: с отношением Т/О равным 1:1 и с отношением Т/О равным 2:1. Такое разделение связано с тем, что в структуре слоистых силикатов тетраэдрические слои кремнекислородных тетраэдров совместно с октаэдрическими бруситовыми $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ или гиббситовыми $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ слоями образуют *нейтральные пакеты* (рис.11.2). Эти пакеты могут содержать разное число элементарных слоев:

- двухслойные (каолинит),
- трехслойные (слюды, гидрослюды, монтмориллонит)
- четырехслойные (хлориты).

Образование плоских пакетов можно изобразить в виде следующих схем (рис. 11.4):

«Бруситовый» слой»

- $[\text{Si}_4\text{O}_{10}] + 3\text{Mg} [\text{OH}]_2 - 4[\text{OH}] = \text{Mg}_3 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] [\text{OH}]_2$ (тальк).

«Гидраргиллитовый» слой

- $[\text{Si}_2\text{O}_5] + 2\text{Al}[\text{OH}]_3 - 2[\text{OH}] = \text{Al}_2 [\text{Si}_2\text{O}_5] [\text{OH}]_4$ (каолинит)

В *двухслойных силикатах*, например, в каолините, пакеты сложены одним тетраэдрическим и одним октаэдрическим слоями (рис. 11.3). В них Si^{4+} никогда не замещается на Al^{3+} .

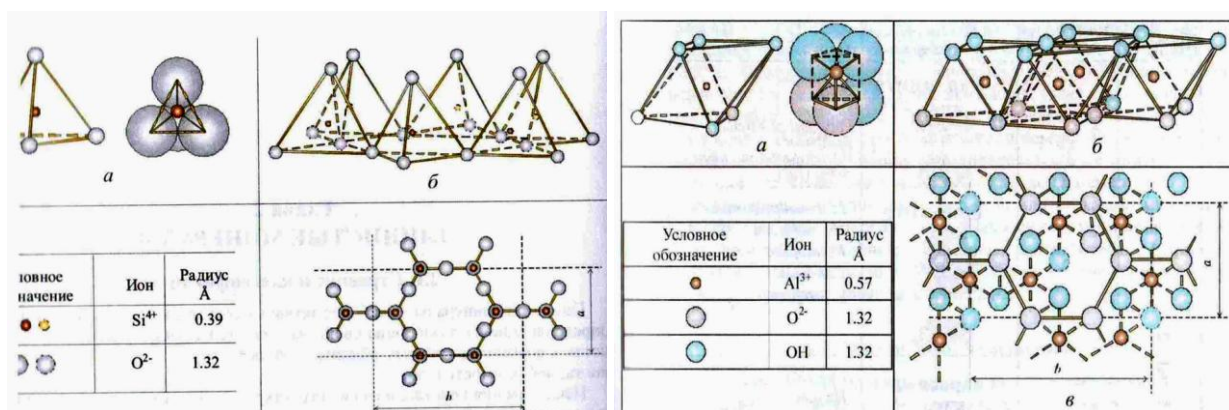


Рис. 11.2. Схематическое строение отдельных элементов кристаллической структуры слоистых силикатов: а – в тетраэдрическом слое, б – в октаэдрическом слое (Осипов и др., 2012)

В *трехслойных пакетах* – два тетраэдрических слоя и один октаэдрический (Mg или Al), расположенный между ними (рис. 11.3). В *минералах группы слюды* и в *монтмориллоните* Si^{4+} замещается на Al^{3+} , что дает дополнительный заряд и для его компенсации между пакетами располагаются ионы щелочных (K – в структуре слюд) и щелочноземельных металлов. В *монтмориллоните* между пакетами располагаются молекулы воды. Количество воды между пакетами может изменяться в широких пределах, с чем связана *способность минерала набухать в воде*. Для минералов этой группы характерны широкие изоморфные замещения Si^{4+} на Al^{3+} , избыточные отрицательные заряды компенсируются

при этом ионами Ca, Na, K, располагающимися вместе с молекулами воды между пакетами. В минералах *группы слюд* тетраэдрические слои обычно сложены кремне- и алюмокислородными тетраэдрами, а между трехслойными пакетами располагаются ионы K^+ , компенсирующие избыточные заряды пакетов (рис. 11.4). В *гидрослюдах* наряду с ионами K^+ между пакетами присутствуют ионы оксония $(H_3O)^+$, молекулы воды и гидратированные ионы магния $Mg(OH)^+$.

В *четырёхслойных пакетах* – два тетраэдрических слоя и два октаэдрических (минералы группы хлоритов).

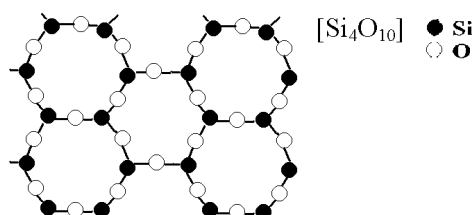
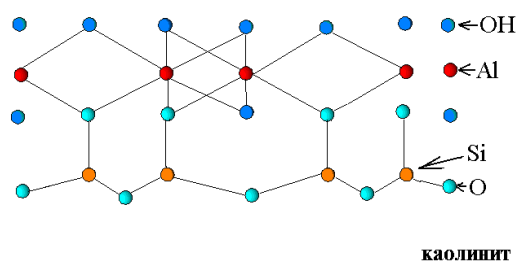
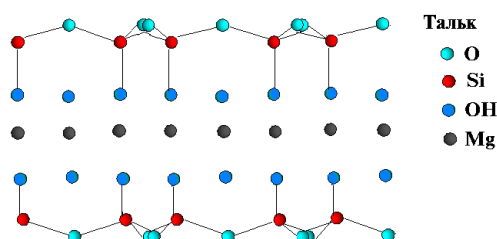


Рис. 11.3. Структуры каолинита и талька



Если в центре октаэдров располагаются трехвалентные атомы Al или Fe, то согласно правилу Полинга об электронейтральности структуры, они занимают 2/3 возможных позиций. Такой тип структуры называется *диоктаэдрическим*. При нахождении в октаэдрах двухвалентных атомов Mg или Fe, заполняются все позиции, и такой тип структуры называется *триоктаэдрическим*.



Близость структур отдельных слоистых силикатов друг с другом и со структурами слоистых алюмосиликатов приводит к появлению

различных *смешанно-слоистых* силикатов.

Главными катионами являются Mg, Al, Fe. Кальций и натрий для слоистых минералов менее характерны. Все слоистые силикаты относятся к основным солям. Они содержат значительное количество $(OH)^-$ ионов, а также другие добавочные анионы. Большую роль играет кристаллизационная и адсорбционная вода. Характерны *широкие изоморфные замещения* Si^{4+} на Al^{3+} , тогда избыточные отрицательные заряды компенсируются ионами K, Ca, Na, которые располагаются между пакетами.

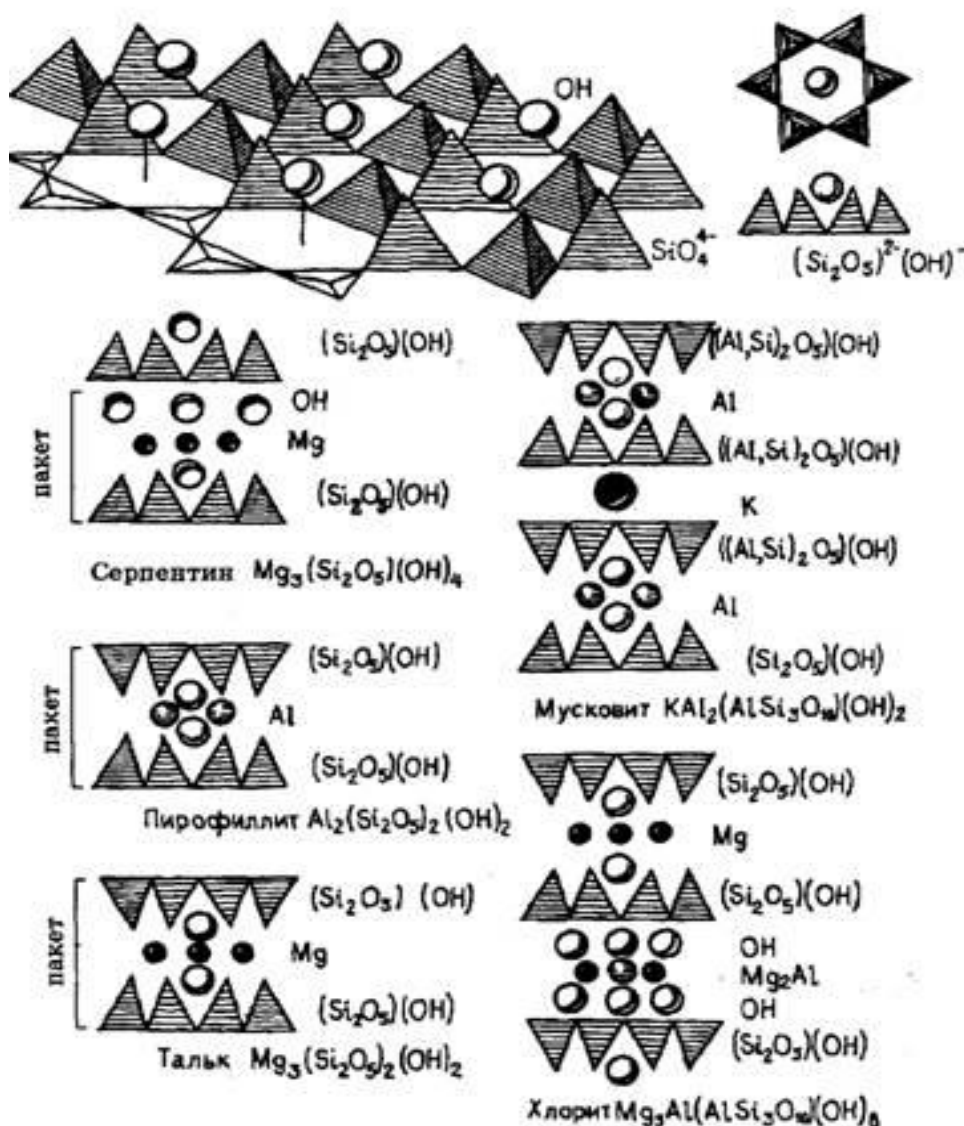


Рис. 11.4. Различные типы слоистых структур силикатов (Минералы, 1992)

Благодаря своей особенной структуре (рис. 11.5) слоистые силикаты обладают рядом общих черт. Они обычно образуют чешуйчатые, скрытокристаллические агрегаты. Для них характерна весьма совершенная спайность в одном направлении, они имеют низкую твердость. Из-за слабой связи между слоями и большого расстояния между ними многие слоистые силикаты *обладают ионно-обменными свойствами*. Они способны поглощать воду и другие вещества с полярными молекулами. Слоистые силикаты, особенно в мелкочешуйчатых агрегатах, трудно отличаются друг от друга. *Значительную помощь при диагностике может оказать термический анализ, инфракрасная спектроскопия, электронная микроскопия и другие специальные методы диагностики.*

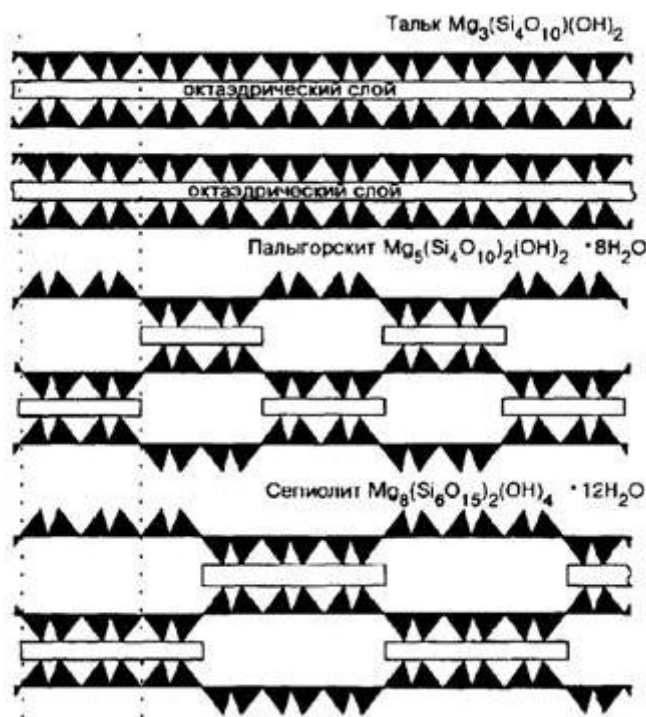


Рис. 11.5. Чередование тетраэдрических и октаэдрических сеток в структурах разных слоистых силикатов (Минералы, 1992)

Одним из основных методов диагностики глинистых минералов является рентгенофазовый анализ (рис. 11.6). Выявляемые этим методом структурные параметры отдельных минеральных видов показаны в таблице 11.1

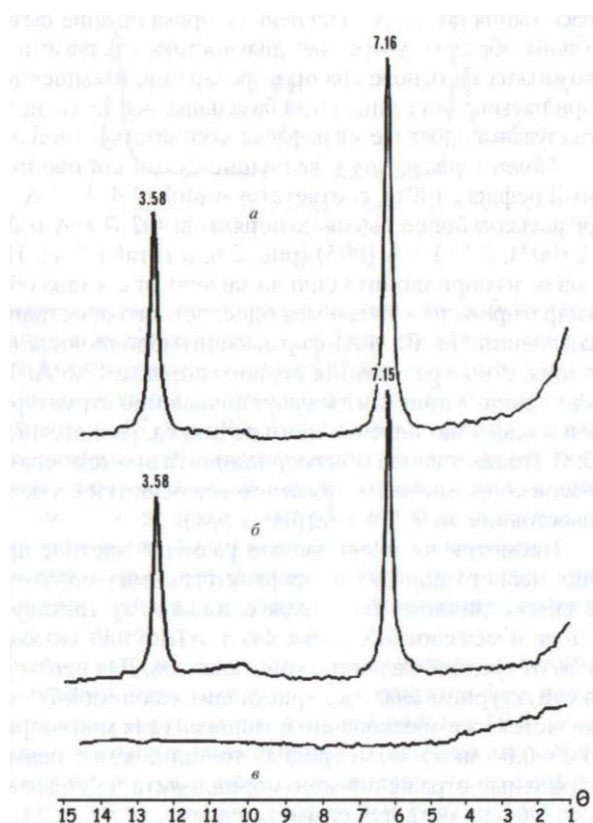


Рис. 11.6. Рентгеновская дифрактограмма каолинита. Ориентированный препарат. А – исходный воздушно-сухой, б – насыщенный глицерином, в – покаленный до 600С. (Осипов и др., 2012)

Основная масса слоистых силикатов является *продуктами гидролиза* островных, цепочечных, ленточных, а также каркасных силикатов и алюмосиликатов:



Таблица 11.1

**Основные структурные характеристики слоистых силикатов, входящих в состав
глинистых смесей (Осипов и др., 2012)**

Минеральный вид	Симметрия, параметры ячейки			Угол разворота тетраэдров	Средние межслоевые расстояния, Å		
	a, b, c (Å)			α	Исходный	Насыщенный глицерином	Прокаленный при 600 °С
Каолинит	Триклинная $a = 5.14, b = 8.93$ $c = 7.37$			$9^{\circ}51'$	7.16	7.16	Исчезает
	Моноклинная			$10^{\circ}18'$	9.5–10.2	10.1	Исчезает
Галлуазит гидратированный	$a = 5.14$	}	О-плоскости				
	$b = 8.93$						
	$a = 5.06$	}	ОН-плоскости				
$b = 8.62$							
Галлуазит дегидратированный				7.4–7.9	10.1	Исчезает	
Монтмориллонит	Моноклинная $a = 5.18, b = 8.87$			$7^{\circ}18'$	12.4–15.4	17.7–17.8	9.7–9.8
Нонтронит	Моноклинная $a = 5.23, b = 9.13$			4°	13.9		9.6
Гекторит	Моноклинная $a = 5.25, b = 9.18$				15.8		9.6
Сапонит	$b = 9.08$				15.5		
Иллит					10.0–10.2	10.0	9.8
Гидрослюда	Моноклинная $a = 5.18, b = 8.96$			11°	10.0–10.7	9.8–10.0	9.8–10.1
Глауконит				9°	10.0–10.2	9.8–10.0	10.0
Вермикулит	$a = 5.34, b = 9.20$ $c = 28.91$			$8^{\circ}28'$	10.4 – 15.0	14.3 (Mg, форма)	9.8–10.0
Хлорит	Моноклинная $a = 5.30, b = 9.30$ $c = 28.52$			$11^{\circ}42'$	14.1–14.3	14.1–14.3	13.8.– 14.3
Смешанослойные с упорядоченным чередованием слоев					10.0 – 15.4	10.5 – 17.5	9.8 – 14.0
Палыгорскит	$a = 12.9$ $b = 18, c = 5.2$				10.5 (d_{110})	10.5	9.4–10.3
Сепиолит	Моноклинная $a = 23.2$ $b = 15.72, c = 10.66$				12.1 (d_{110})	12.1	10.4

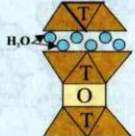
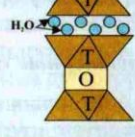
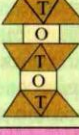
Типичными продуктами гидролиза, т.е. разложения силикатов под действием воды, являются хлориты и слюды. Гидролиз также ведет к образованию гидрослюд, монтмориллонита и каолинита. Конечными продуктами процесса гидролиза являются оксиды и гидроксиды алюминия и кремнезема, которые также накапливаются в глинах.

Степень развития процессов гидролиза определяется: температурой, pH среды, интенсивностью водообмена, активностью катионов. При высокой активности Mg и Al в условиях относительно высокой температуры возникают хлориты, а в условиях высокой активности K – мусковит (особенно по каркасным алюмосиликатам). При более низкой температуре и высокой активности Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^{+} образуются смешанно-слоистые хлорит-сметиты, которые при более низкой температуре замещаются *сметитами*.

11.2. Минералогические характеристики глинистых минералов

Рассмотрим основные характеристики слоистых силикатов, входящих в состав глин. Их классификация основана на строении и соотношении тетраэдрических и октаэдрических сеток в нейтральных пакетах (слоях) – таблица 11.2.

Таблица 11.2 . Классификация слоистых силикатов (Осипов и др., 2012)

Группа	Тип структуры слоя	Схема структуры и название группы	Минералы
С л о и с т ы е	1 : 1	Каолинита 	Каолинит Диксит Накрит Гидратированный галлуазит Негидратированный галлуазит
	2 : 1	Сметита 	Монтмориллонит Нонтронит Гекторит Сапонит Сауконит
		Гидрослюды 	Гидрослюда Иллит Глауконит
		Вермикулита 	Вермикулит
	2 : 1 : 1	Хлорита 	Хлорит
	Смешано-слоистый	Смешано-слоистая	С упорядоченным чередованием слоев С неупорядоченным чередованием слоев
Слоисто-ленточные	Слоисто-ленточный	Пальгорскита - сепиолита	Пальгорскит Сепиолит

В пределах каждого структурного типа глинистых минералов в зависимости от характера взаимодействия структурных слоев между собой и заполнения межслоевого пространства обособляется несколько минеральных групп. Среди минералов типа 1:1 выделяется *группа каолинита*, среди минералов типа 2:1 выделяются *группы смектитов, гидрослюды и вермикулита*, а среди минералов типа 2:1:1 – *группа хлоритов*.

Группа КАОЛИНИТА – $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$

Эти минералы являются диоктаэдрическими слоистыми силикатами. Они состоят из двухэтажных пакетов 1:1, образованных сочленением через общие атомы кислорода одной тетраэдрической сетки с одной октаэдрической (рис. 11.3). Октаэдры заселены преимущественно трехвалентными катионами Al. Двухэтажные слои 1:1 в структуре каолинита обращены своими тетраэдрическими сетками только в одну сторону. Они соединены через протоны гидроксидов OH^- октаэдрической сетки, которые примыкают к атомам кислорода тетраэдров из смежного пакета. *Прилегающие структурные слои связаны между собой молекулярными и водородными взаимодействиями.* Энергия этих связей намного превышает энергию гидратации межслоевого пространства, поэтому минералы каолиновой группы не обладают внутрикристаллическим разбуханием.

Номенклатура каолинитов определяется особенностями химического состава, структурой и морфологией кристаллических решеток. Важнейшей характеристикой

минералов группы каолинитов, как и всех слоистых силикатов, является возможность образовывать **политипные модификации**. В связи с различной заселенностью октаэдрических позиций атомами Al возможно несколько полиморфных модификаций.

Устойчивыми являются три (рис. 11.7):

каолинит – 1Тс,

диксит – 2М₁,

накрит 2М

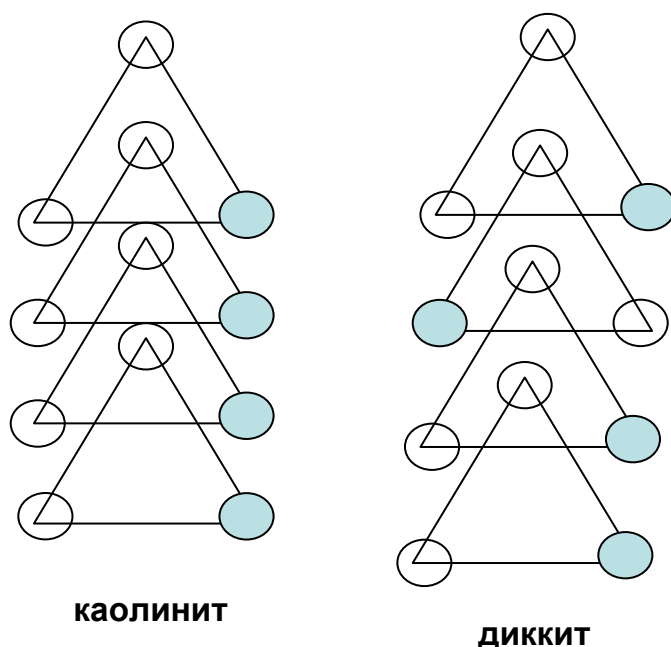


Рис. 11.7. Фрагмент структуры каолинита и диккита (Минералы, 1992)

Их структуры имеют одинаковые проекции на плоскость XOZ , а в рентген-дифракционных картинах содержат одинаковые рефлексы $h0l$. Из-за малых энергетических различий структур, в них возможны нарушения в порядке чередования слоев. **Форма выделения** каолинитов – тонкодисперсные плотные агрегаты (рис. 11.8) с величиной индивидов около 1 мкм и меньше (рис. 11.1). Они образуют землистые, порошковатые массы. В электронном микроскопе видна форма отдельных частиц – гексагональных у каолинита и ромбовидных у диккита. **Цвет** – белый, **Блеск** – тусклый, **Спайность** наблюдается только под электронным микроскопом, **Твердость**: 1.0 - 1.5. Если подышать, то появляется характерный "глинистый" запах. С водой образуют пластичную массу. На ощупь каолинит не жирный, гигроскопичен. *Бензидин окрашивает монтмориллонит в синий цвет, а каолинит и галлуазит остаются неокрашенными.* В плотных агрегатах распознать отдельные минералы очень сложно, их оптические константы близки. Особенности структуры и состава минералов выявляются различными спектроскопическими методами.



Минералы группы каолинита образуются при выветривании полевых шпатов, слюд и других алюмосиликатов. Они входят в состав глин и глинистых сланцев. Вместе с ними могут находиться аморфные коллоидные частицы: аллофан – $(SiO_2 + Al_2)_3 + H_2O$ и гизенгерит, а также галлуазит – $Al_4[Si_4O_{11}](OH)_8 \cdot 4H_2O$, который выявляется в электронном микроскопе по трубчатой форме частиц.

Рис. 11.8. Белый каолинит (yandex.ru/images)

ГАЛЛУАЗИТ – $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 4H_2O$

Минерал кристаллизуется в моноклинной сингонии, имеется 2 поли типа: $10\text{\AA}$ и $7\text{\AA}$. Отличается от каолинита наличием молекул воды между структурными слоями. Может содержать примеси Fe и Cr. В зависимости от количества межслоевой воды различаются две разновидности минерала: гидрогаллуазит – водная форма и дегидратированный (безводный) галлуазит (рис. 11.9). Минерал образует плотные или рыхлые скрытокристаллические агрегаты, которые легко полируются ногтем, а также фарфоровидные массы, которые просвечивают по краям.

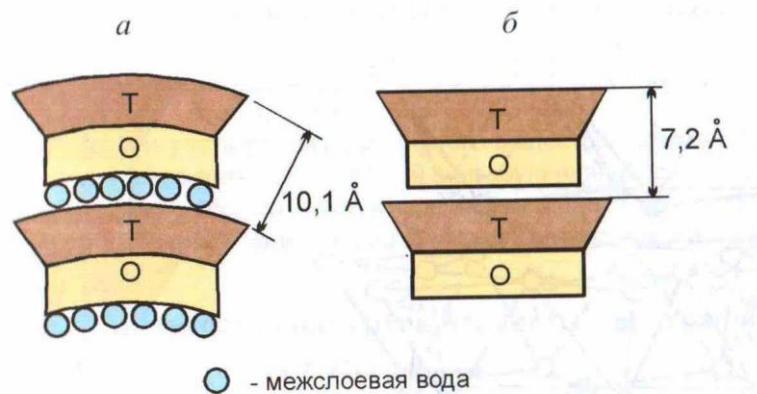


Рис. 11.9. Схематическая структура гидрогаллуазита (а) и дегидратированного галлуазита (б) по данным Осипова и др., 2012

Отдельные индивиды под электронным микроскопом выявляются в виде скрученных трубчатых частиц, реже полигональных. Плотные агрегаты при высыхании на воздухе распадаются. Прилипает к языку во влажном состоянии, а в воде распадается на мелкие кусочки. При нагревании до 60°C легко теряет значительную часть воды и переходит в метагаллуазит – нестабильную форму, состоящую из беспорядочно чередующихся гидратированных и дегидратированных слоев. При дальнейшем нагревании до 400°C происходит полное удаление воды. Образуется в корях выветривания в ассоциации с каолинитом, иллитом и монтмориллонитом. Входит в состав осадочных пород: бентонитовых глин, почв, красноземов и пестроцветных глин.

ГИДРОСЛЮДЫ – это гидратированные слоистые алюмосиликаты:

- Вермикулит – гидратированный флогопит – $(\text{Mg,Fe})_3[(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Глауконит – гидратированный биотит – $(\text{K,Na})(\text{Fe,Mg})_2[(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Иллит – гидратированный мусковит – $\text{KAl}_2[(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Эти минералы в большинстве случаев *возникают в коре выветривания*. Гидрослюда также образуются из коллоидных растворов в морской воде, из которой сложные алюмокремневые гели поглощают калий и другие щелочные элементы. Гидрослюда часто образуются при гидратации слюд, оказываясь промежуточными образованиями между слюдами и глинистыми минералами, некоторые из них являются *главными породообразующими минералами многих глин* и других осадочных пород.

Кристаллическая структура. В междоугольном пространстве, замещая калий, размещаются комплексы $\text{Me}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где Me^{2+} — это Mg^{2+} , Ca^{2+} . Вытеснение иона K^+ из слюд освобождает валентные связи и алюминий переходит из координации 4 в координацию 6. Освобождающаяся валентность компенсируется заменой кислорода гидроксил-ионом. Ион калия замещается ионом оксония $(\text{H}_3\text{O})^+$ или гидратированными

ионами $\text{Mg}(\text{OH})^+$. Содержание гидратированных катионных позиций четко коррелирует с количеством разбухающих слоев. В структуре иллитов их содержание составляет 5-10%.

Химический состав - сложный и непостоянный. Характерно увеличение содержания H_2O , уменьшение щелочности, изменение соотношения Si/Al . В иллитах это соотношение равно 1/6. Типичен дефицит межпакетных катионов. Гидрослюды отличаются от слюд частичным замещением K^+ на Ca^{2+} , Mg^{2+} и $(\text{H}_3\text{O})^+$. Из минералов при прокаливании удаляется вода и, раздвигая пакеты, вспучивает их (объем у вермикулита увеличивается почти в 10 раз).

Глауконит распространен в осадочных породах исключительно морского происхождения: песчаники, опоки, глины, карбонатные породы, фосфоритовые слои. Он



образуется на сравнительно небольших глубинах, в прибрежных участках морей и океанов, в современных морских осадках (зеленых илах и песках). Состав минерала закономерно меняется с глубиной (рис. 11.10).

В процессе выветривания глауконит не устойчив, он разлагается с образованием гидроокислов железа и кремнезема.

Рис. 11.10. Изменение химического состава гидрослюдов в глинистых осадках мелководных бассейнов (Минералы, 1992)

Гидромусковит встречается среди глин, являющихся продуктами выветривания слюдяных сланцев, гнейсов, кварцево-серицитовых пород. Это промежуточный продукт при превращении полевых шпатов в каолинит. Он устанавливается в почвах, образующихся на месте кислых и средних по составу изверженных горных пород, в ассоциации с монтмориллонитом и другими минералами.

Изменение гидрослюдов в связи с потерей щелочей приводит к образованию *разбухающих минералов* типа вермикулита и монтмориллонита.

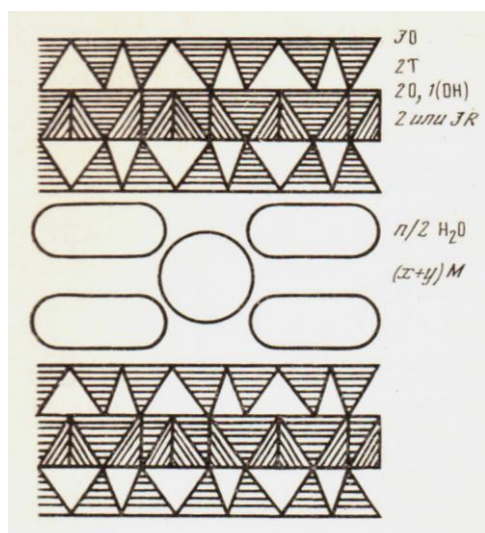


Название от латинского "вермикуляре" – червячок, так как при нагревании расщепляется на листочки, свернутые в волокна, похожие на червей. Состав почти никогда не отвечает формуле. Содержит примеси Al^{3+} , Fe^{3+} а также Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} . В кристаллической структуре вермикулита между пакетами располагаются гидратированные ионы Mg^{2+} .

Минерал образует крупнопластинчатые, чешуйчатые агрегаты, похожие на флогопит, а также тонкодисперсные массы среди глин и в корах выветривания. **Цвет** золотисто-желтый или бронзово-желтый. **Блеск** перламутровый. **Спайность** весьма совершенная. Твердость 1-1.5 по шкале Мооса. *При нагревании вспучивается, увеличивается в объеме в 15-20 раз.* Обожженный вермикулит очень легкий, плавает в воде. Легко отличается от других слюд вспучиванием при нагревании даже от спички или свечи с расщеплением на тончайшие пластинки. Образуется при гидролизе биотита и флогопита. Прокаленный вермикулит применяется как *теплоизоляционный материал*.

СМЕКТИТЫ

Структуру смектитов можно представить в виде трехэтажных слоев, разделенных межслоевыми промежутками (рис. 11.11). Соотношение образующих слои



тетраэдрических и октаэдрических сеток равно 2:1. В межслоевых промежутках находятся обменные катионы и молекулы воды. Природные смектиты обычно содержат один или два слоя молекул воды. При этом расстояние между слоями 2:1 составляет соответственно 12,5 и 15 Å⁰.

Рис. 11.11. Схема структуры смектита с двумя слоями H₂O 2:1 в проекции, перпендикулярной оси b (по Звягину)

Отрицательный заряд слоев 2:1 обусловлен изоморфными замещениями катионов большей валентности на катионы меньшей валентности: Si на Al в тетраэдрах; Al на Mg, Fe²⁺ в октаэдрах и т. д. Он компенсируется положительно заряженными *межслоевыми катионами*. В случае триоктаэдрических смектитов он часто компенсируется положительным зарядом, возникающим в результате изоморфного замещения октаэдрических катионов меньшей валентности на катионы большей валентности (Mg на Al, Fe³⁺). Отрицательный заряд другого типа обусловлен замещением гидроксильных групп на O²⁻. Это может быть следствием вхождения в октаэдрические позиции триоктаэдрических смектитов значительного количества Fe³⁺. В результате возникает дефицит протонов в анионном радикале: O_{10+z}(OH)_{2-z}. Кристаллохимические формулы таких смектитов рассчитывают по кислороду, определив соотношение двух- и трехвалентного железа в минерале *методом ЯГР-спектроскопии*, а количество

структурной воды с помощью **термогравиметрического анализа** [Минералы, 1992].

Поскольку структурные слои находятся на значительном расстоянии друг от друга и заряд их обычно невелик, они слабо взаимодействуют друг с другом. Вследствие этого структура смектитов отличается *низкой степенью трехмерной упорядоченности* и имеет лишь двухмерную периодичность чередования слоев (рис. 11.12).

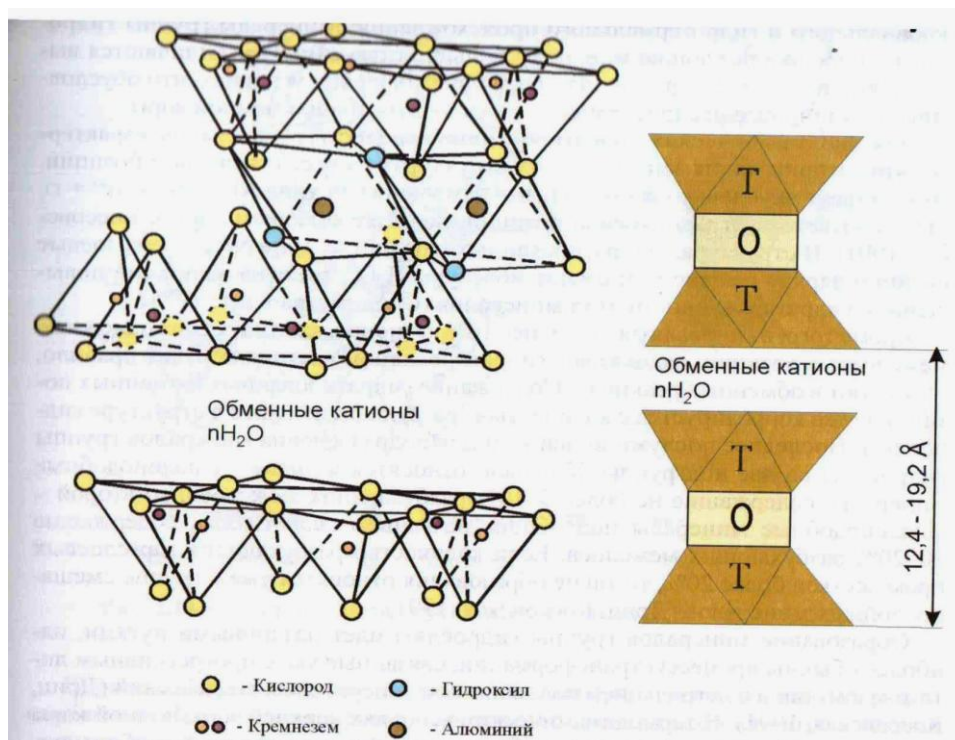


Рис. 11.12. Структура монтмориллонита:
а – атомная, б – схематическая (по данным Осипова и др., 2012).

Параллельные слои 2:1 могут испытывать произвольные смещения и различно ориентироваться и тогда на рентгенограммах наблюдаются рефлексы только двух типов: полосы двухмерной дифракции hk и базальные отражения 001 , поэтому смектиты характеризуются лишь параметрами a_0, b_0 и межслоевым расстоянием d_{001} .

В результате поглощения воды происходит расширение решетки (**внутрикристаллическое набухание**). Водонасыщенные смектиты имеют более низкую свободную энергию, чем сухие, поэтому поглощение ими воды происходит весьма интенсивно. Некоторые исследователи полагают, что гидратация происходит дискретно и в значительной степени зависит от величины параметра элементарной ячейки b_0 – чем оно меньше, тем больше набухание (Хорват, 1982). Кроме того, поглощенная смектитами вода может находиться не только в межслоевых промежутках, но и на поверхности и по краям отдельных частиц этих минералов. Анализ водонасыщенного Na-монтмориллонита показал, что межслоевые молекулы H_2O составляют только 48-69%, а остальная ее часть

заключена между пластинчатыми кристаллитами, сочленяющимися наподобие «карточного домика» (Минералы, 1992).

Вопрос о положении в структуре адсорбционной и межслоевой воды (является ли она жестко связанной или подвижной и в какой степени) является сложным. Предложены различные варианты расположения молекул воды по отношению к слоям 2:1 и обменным катионам. Возможно, молекулы воды сочленены в гексагональные сетки, связанные с кремнекислородными слоями через атомы водорода. Молекулы воды образуют гексагональные кольца, сходные с гексагональными кольцами кислорода из кремнекислородных тетраэдров, а при большей степени гидратации молекулы H_2O занимают также центры собственных и кремнекислородных колец. Другой вариант – *гидратация обменных катионов*. Предполагают, что первоначально адсорбированная вода имеет структуру льда. *Межслоевые молекулы воды могут вытесняться и замещаться различными органическими и некоторыми неорганическими комплексами.*

Группа монтмориллонита – $Na(Mg_x, Al_{2-x})_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$

Эти минералы содержат межслоевую воду, а также гидратированные комплексы типа оксония H_3O^+ , тригидрата $H^+ \cdot n H_2O$ и другие. Характерен широкий изоморфизм. Основные изоморфные замещения приурочены к октаэдрической сетке: $Mg^{2+} = Fe^{2+}$; $Mg^{2+} = (Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+})$; $Al^{3+} = (Fe^{3+}, Cr^{3+})$. Компенсация заряда осуществляется катионами Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , расположенными в межслоевых промежутках структуры. В зависимости от состава выделяют большое количество *разновидностей*: ферримонтмориллонит, Ni-монтмориллонит и другие. Помимо межслоевой воды часто содержат некоторое количество адсорбированной воды, связанной с тонкодисперсностью выделений. Возникает большое число представителей переменного состава (табл. 11.3). **Цвет** – белый или серый. Механические примеси гидроксидов железа окрашивают выделения в различные тона красно-бурого цвета. **Спайность** – весьма совершенная. **Твердость** 1-1.5 по шкале Мооса. **Блеск** – матовый. Обладают характерным "глинистым" запахом в увлажненном состоянии. С водой образуют пластичные массы, при этом, *разбухая, могут увеличиваться в объеме в 10 раз*. Входят в состав бентонитовых глин, характерной особенностью которых является сильное набухание в присутствии воды. Образуются в корях выветривания, а также осадочным путем.

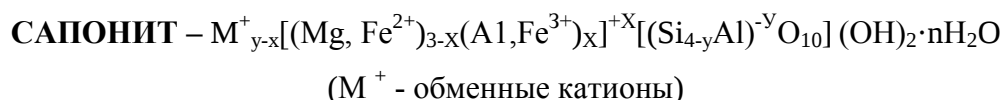
Главной отличительной особенностью монтмориллонита является то, что молекулы воды и других полярных соединений, например, некоторые органические молекулы, могут проникать между структурными слоями, вызывая *внутрикристаллическое*

разбухание. Разбухание монтмориллонита обратимо. При высушивании молекулы воды уходят из межслоевого пространства.

Таблица 11.3

Минералы группы смектитов (Осипов и др., 2012)

Серия	Минерал	Структурная формула на ½ ячейки
Диоктаэдрическая	Монтмориллонит	$K_x^+ Al_{2-x} (Fe^{2+}, Mg)_x Si_4 O_{10} \cdot (OH)_2 \cdot n H_2O$
	Бейделлит	$K_x^+ Al_2 (Si_{4-x} Al_x) O_{10} n H_2O$
	Нонтронит	$K_x^+ Fe_{2-3x}^{3+} (Si_{4-x} Al_x) O_{10} (OH)_2 n H_2O$
Триоктаэдрическая	Сапонит	$K_x^+ (Mg_{3-y} Fe_y^{2+}) (Si_{4-x} Al_x) O_{10} (OH)_2 n H_2O$
	Гекторит	$K_x^+ (Mg_{3-x} Li_x) Si_4 O_{10} (OH)_2 n H_2O$



Название от латинского *sapo* – мыло, по моющим свойствам минерала – «горное мыло». Подобные названия на различных языках издавна давались моющим смектитовым глинам. Имеется много разновидностей: железистый сапонит (гриффитит и лембергит), алюминиевый сапонит (соботкит), железисто-медистый сапонит (яхонтовит). Образует *глиноподобные скопления*. В сухом состоянии фарфоровидный, плотный, реже порошковатый, волокнистый («боулингит»), также встречается в виде волосовидных, сноповидных и радиально-лучистых образований. Под электронным микроскопом (рис. 11.13) различимы чешуйки и их агрегаты, ленты, хлопья, удлиненные пластинки, волокна; сферолитоподобные агрегаты. Размер отдельных кристаллов - 0,5-0,001 мм и менее.

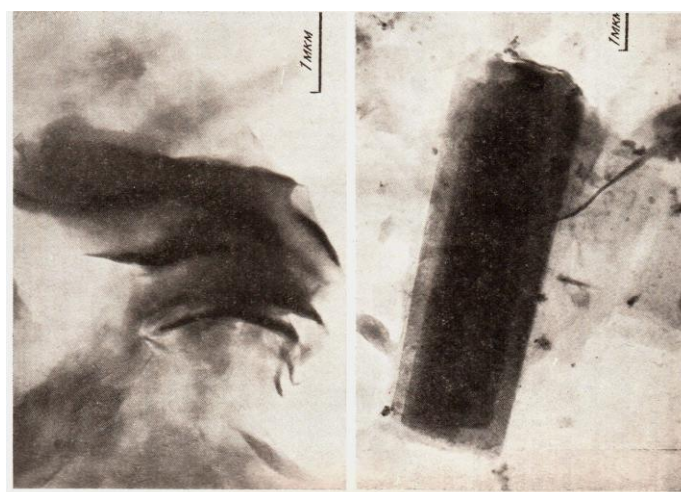


Рис. 11.13. Форма частиц сапонита под электронным микроскопом (Осипов и др., 2012)

Моноклинный: $a_0 = 5,36$, $b_0 = 9,22$, $c_0 = 14,75 \text{ \AA}$, $\beta = 96^\circ 07'$. При окислении железа параметры a_0 и b_0 уменьшаются, что связано с меньшим ионным радиусом Fe^{3+} по

сравнению с Fe^{2+} . Базальные рефлексy на рентгенограммах изменяются (смещаются) после насыщения образцов водой, глицерином или этиленгликолем, а также после нагревания или механического истирания (Минералы, 1992).

Малый размер индивидов и *высокая сорбционная способность* минерала мешают определению точных оптических констант. Обладает **высокой способностью к катионному обмену**. Емкость катионного обмена у сапонита колеблется от 58,3 до 73,8 мг*экв/ 100 г в зависимости от характера обменных катионов (кальций повышает емкость катионного обмена, калий уменьшает). Основные способы диагностики – ИК-спектроскопия (рис. 11.14) и термогравиметрический анализ (рис. 11.15).

На искусственно полученных образцах сапонита изучены многие *свойства* этого минерала: разбухание в воде, этиленгликоле и глицерине, емкость катионного обмена, плотность слоевого заряда, структурная упорядоченность, изменение параметра b_0 и базального межплоскостного расстояния d_{001} в зависимости от слоевого заряда, устойчивость и реакционная способность при различных температурах.

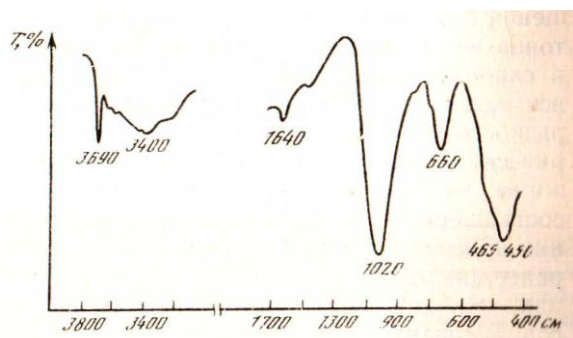


Рис. 11.14. ИК-спектр сапонита
(Минералы, 1992)

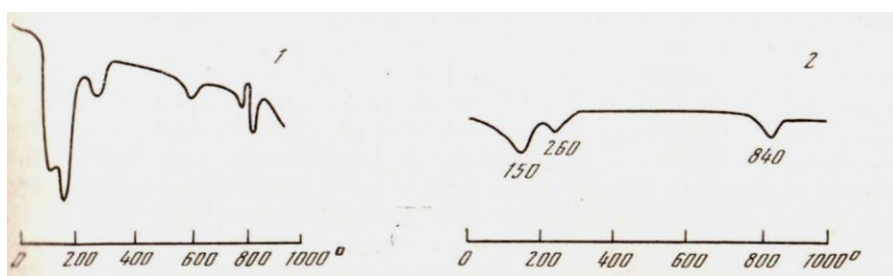


Рис. 11.15. Кривые ДТА сапонита (Минералы, 1992)

Другими представителями этого семейства глинистых минералов являются:

Бейделлит - $\text{MgAl}_2[\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Нонтронит - $\text{NaFe}_2[\text{Si}_{4-z}\text{Al}_z\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Волконскоит – $\text{Mg}_{x+y}(\text{Cr}_{2-x}\text{Mg}_x)^{-x}[\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

ХЛОРИТЫ

Название от греческого "хлорос" – зеленый, за окраску минералов. В семействе хлоритов более 25 минералов и большое число разновидностей. Это слоистые алюмосиликаты Mg, Fe, Al. Иногда содержат Ni и Cr. **Характерно отсутствие щелочей и кальция.** Многие из них имеют очень близкие свойства и условия образования. **Множество политипов.** Большинство хлоритов имеет моноклинную симметрию. Широкий изоморфизм: $\text{Si}^{4+} + \text{Mg}^{2+} = 2\text{Al}^{3+}$; $3\text{Mg}^{2+} = 2\text{Al}^{3+}$; $\text{Mg}^{2+} = \text{Fe}^{2+} = \text{Mn}^{2+}$; $\text{Al}^{3+} = \text{Fe}^{3+} = \text{Cr}^{3+}$. На элементарную ячейку в хлоритах приходится два слюдяных слоя, имеющих состав $(\text{Si}, \text{Al})_4(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и два бруситовых, имеющих состав $(\text{Mg}, \text{Al})_3(\text{OH})_6$.

Листоватые, от крупно- до мелкочешуйчатых и скрытокристаллических агрегатов, радиально-лучистые сростки и землистые массы. **Цвет** изменяется от светло-желтого до темно-зеленого почти черного (тюрингит). **Блеск** стеклянный до перламутрового. **Спайность** – весьма совершенная. Листочки гибки, но не упруги. **Излом** – ступенчатый, в агрегатах до раковистого. **Твердость** 2-3 по шкале Мооса. **Черта** – белая до слегка зеленоватой даже у минералов темно-зеленого цвета. Надежно *отличаются друг от друга только с помощью рентгенограмм, термического анализа и других методов диагностики*. От слюд отличаются отсутствием упругости, характерным зеленым цветом.

Часто образуют смешанно-слойные минералы. Выделяют хлориты со смешанным заселением октаэдрических позиций. Выявлены особые типы разбухающих хлоритов, способных набухать при обработке органическими жидкостями, но сохраняющие устойчивость к нагреванию.

Главные минеральные виды:

Пеннин – $\text{Mg}_5\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$

Клинохлор – $\text{Mg}_4\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_8$

Прохлорит – $(\text{Mg}, \text{Fe})_{4,5}\text{Al}_{1,5}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_8$

Тюрингит – $(\text{Mg}, \text{Fe})_4(\text{Fe}, \text{Al})_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_8$

Шамозит – $(\text{Mg}, \text{Fe})_4\text{Fe}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_8$

Хлориты характерны для метаморфических пород, где образуют хлоритовые, так называемые зеленые сланцы. Возникают также в результате гидролиза роговой обманки и биотита и перехода их в хлорит. Идет процесс *хлоритизации*. Возникают в сланцах и гидротермальных жилах, при выветривании переходят в монтмориллонит, галлуазит, каолинит. *Железистые хлориты входят в состав осадочных пород*, формирующихся в условиях низкого окислительного потенциала (глубоководные осадки) в ассоциации с сидеритом и сульфидами железа (при сероводородном заражении бассейнов). Крупные скопления железистых хлоритов (тюрингит, шамозит) – железные руды.

11.3. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Из представленного обзора видно, что различные слоистые силикаты будут по-разному вести себя при взаимодействии с различными внешними средами. Эти различия определяются как структурными особенностями минералов, так и изменениями их химического состава.

Заряд глинистых минералов

Заряд – одна из важнейших характеристик глинистых минералов. С ним связаны такие свойства, как *способность связывать воду и органические молекулы*, ионный обмен и электрокинетические свойства. *Заряд глинистых минералов* возникает как внутри структурных слоев, так и на боковых поверхностях кристаллов, на так называемых структурных ступеньках.

Заряд, возникающий внутри структуры (рис. 11.16), связан с изоморфными замещениями. При нестехиометричном замещении катионов нарушается электронейтральность структуры и у микрочастиц глинистых минералов появляется избыточный отрицательный заряд. Были изучены величины тетраэдрического, октаэдрического и суммарного зарядов, приходящиеся на $\frac{1}{2}$ элементарной ячейки. Эти исследования показали, что наименьшая величина структурного заряда характерна для пиррофиллита (0.05), а у минералов из группы смектитов (монтмориллонит, нонтонит) он составляет 0.48 и 0.53. У монтмориллонита большая его доля приходится на октаэдрическую сетку, а у нонтронита – на тетраэдрическую. У гидрослюд величина заряда возрастает до 0.85. Такой заряд называют *постоянным зарядом слоя*.

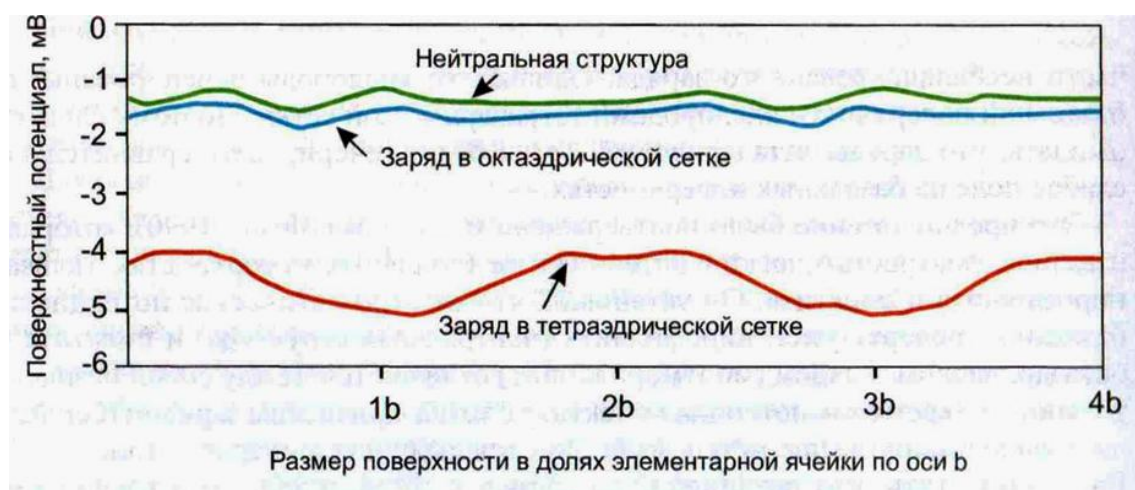


Рис. 11.16. Электростатический потенциал над базальными поверхностями глинистых минералов (Bleam, 1990)

Заряд боковых сколов и структурных ступенек образуется за счет разорванных связей Si-O-Si и Al-O-Al. Его величина не постоянна и зависит от pH среды (рис. 11.17).

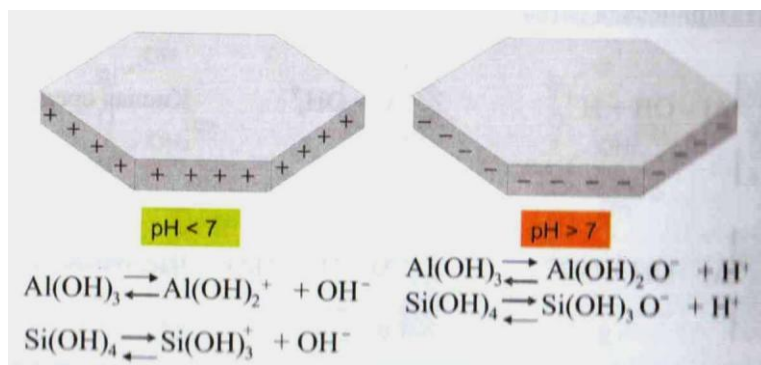
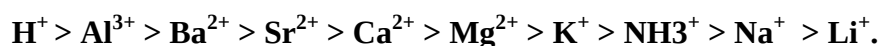


Рис. 11.17. Зависимость заряда глинистых частиц от pH среды (Осипов и др., 2012)

Заряд структурных слоев 2:1 определяет **физико-химические свойства** и положение смектитов в классификации глинистых минералов. Обычно он находится в пределах 0,2-0,7. У триоктаэдрических смектитов, в частности у **сапонита**, он может достигать и более высоких значений, вплоть до 1, т. е. высокозарядный сапонит в этом отношении подобен низкозарядному вермикулиту. Среди диоктаэдрических смектитов выделяют разновидности с малыми (0,3-0,45) и большими (0,45-0,85) значениями.

Ионный обмен и ионная адсорбция

Отрицательный структурный заряд глинистых минералов нейтрализуется положительными ионами, которые получили название **ионов-компенсаторов**. Эти ионы существенно влияют на свойства глинистых минералов. Они участвуют в формировании связей между слоями внутри минералов и в поверхностных явлениях на границе минерал-вода, они определяют устойчивость глинистых минералов в водных суспензиях. *Изменяя состав ионов-компенсаторов можно управлять свойствами глинистых смесей.* Состав ионов-компенсаторов определяется условиями образования минералов. Чаще всего это Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , NH_3^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , реже Sr^{2+} , Ba^{2+} . Образования катионного комплекса определяют *способность глинистых частиц к адсорбции ионов*, находящихся во внешней водной среде. Активность адсорбции катионов определяется их зарядом и ионным радиусом и, соответственно, формируется так называемый лиотопный ряд Гофмейстера, в котором каждый предыдущий катион может вытеснять последующий:



При взаимодействии с внешним раствором могут проходить обменные реакции между адсорбированным глинистым комплексом катионами и катионами раствора (рис. 11.18). Это явление получило название **ионного обмена**. Интенсивность этого процесса определяется величиной ЕКО — ёмкостью катионного обмена: числом грамм-эквивалентов ионов, поглощенных 100 г сухой массы минерала.

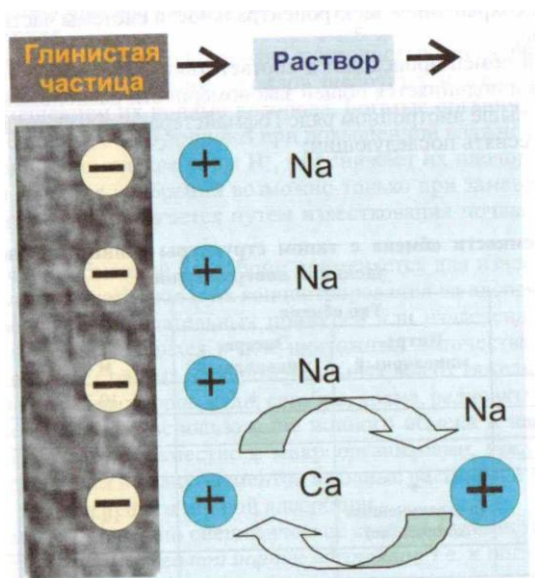


Рис. 11.18. Ионный обмен на поверхности глинистого минерала (Осипов и др., 2012).

Величина ЕКО определяется структурой минерала. **Высокая способность к обмену межслоевых катионов** в растворах является характерным свойством *сметитов*, причем внутрикристаллическое набухание и катионный обмен тесно взаимосвязаны.

У *разбухающих минералов* со структурой 2:1 показатель выше, так как в обменных реакциях участвуют катионы не только внешних, но и внутренних базальных поверхностей. Экспериментально полученные значения ЕКО составляют 80–120 мг*экв на 100 г. Допускается, что часть обменных катионов (до 20%) удерживается по краям частиц (Минералы, 1992).

Другие факторы, контролирующие ЕКО, – это дефектность структуры и величина общей удельной поверхности минерала. С увеличением удельной поверхности величина ЕКО увеличивается (табл. 11.4). Важно отметить, что ионный обмен происходит строго в соответствии с электронейтральностью системы: частица + катионы-компенсаторы. С увеличением температуры активность процесса возрастает.

Таблица 11.4.

Взаимосвязь ёмкости обмена с типом структуры глинистых минералов и их удельной поверхностью (Осипов и др., 2012)

Минерал	Тип обмена		Удельная поверхность, м²/г	Ёмкость обмена (ЕКО), мг-экв/100 г
	Интра-мицелярный	Экстра-мицелярный		
Каолинит	-	+	10-30	3-15
Монтмориллонит	+	+	600-850	80-150
Смешанослойные*	+	+	40-600	15-90
Иллит	+	+	10-65	10-40
Хлорит	-	+	10-40	10-40

*При наличии в структуре разбухающих слоев

Ионообменная адсорбция – распространенный самопроизвольный процесс, развивающийся в природных глинистых системах. Например, в результате инфильтрации пресных вод через морские осадки происходит обмен катионов и Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} замещаются на Fe^{3+} , Ca^{2+} , H^+ . Этот процесс используют для *окультуривания почв и для очистки растворов, сточных вод*, а также для извлечения из растворов металлов (Cu, Ag, Cr) и радиоактивных элементов. Важно при этом отметить способность глинистых смесей к *избирательной адсорбции ионов*, к поглощению отдельных элементов и их прочному удержанию в составе обменного комплекса.

Способность к обмену катионами определяется несколькими факторами.

- Глины, состоящие из монтмориллонита, на 100 г вещества содержат от 60 до 100 мг-экв обменных катионов, главным образом Ca, K, Na.
- В каолинистых глинах устанавливается всего 3-15 мг-экв этих катионов.
- После тонкого помола обмен катионами увеличивается в 3 раза.
- Обменные катионы могут располагаться не только на поверхности частиц, но и внутри кристаллических фаз, в пространствах между слоистыми пакетами в кристаллических решетках.
- Обменные катионы ("внешние основания") хотя и входят в состав минералов группы монтмориллонита, но не участвуют в строении кристаллического каркаса.
- Будучи адсорбированы, они лишь компенсируют остаточный отрицательный заряд решетки, возникший в результате замены более высоковалентных катионов на более низковалентные (Al^{3+} на Mg^{2+} , Si^{4+} на Al^{3+}).

Все свойства глинистых систем определяются, в первую очередь, особенностями кристаллической структуры, входящих в состав глин минералов. Особенности структуры определяют, в частности, важнейшие **свойства минералов группы монтмориллонита**, отличающие эти глинистые минералы от всех других.

Эти минералы обладают целым рядом структурных особенностей:

- "гидрагиллитовый" слой располагается между двумя слоями кремнекислородных тетраэдров (рис. 11.19);
- часть вершин кремнекислородных тетраэдров, занятые ионами кислорода, входят в состав "гидрагиллитового" слоя;
- вершины тетраэдров, занятые гидроксильными ионами, направлены наружу;
- каждый слоистый пакет с обеих сторон оторочен ионами гидроксидов, способных удерживать упорядоченно ориентированные молекулы H_2O .

- Молекулы H_2O располагаются в межпакетных пространствах, т. е. проникают вдоль плоскостей, разграничивающих плоские пакеты кристаллической структуры.

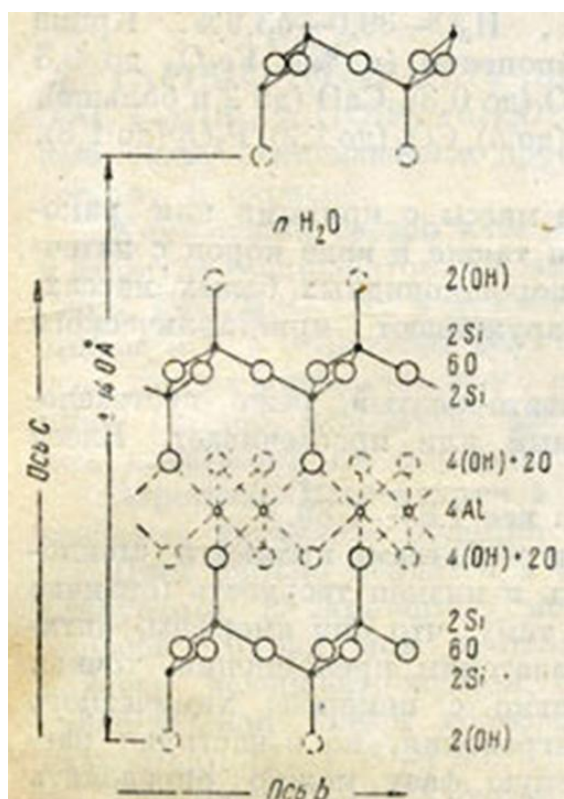


Рис. 11.19. Структура монтмориллонита
(Минералы, 1992)

Так как каждый пакет с обеих сторон на внешних плоскостях содержит гидроксильные ионы и, следовательно, пакеты примыкают друг к другу по поверхностям, несущим одинаковые заряды, то нет ничего удивительного в том, что при проникновении воды легко происходит раздвижение этих пакетов.

Рассмотренные особенности строения определяют и особые свойства отдельных минералов этого семейства.

- Свойство **набухать в присутствии воды**, а при нагревании постепенно отдавать адсорбированную воду. Параметр c кристаллической решетки может колебаться в значительных пределах – от 9,6 до 28,4 Å.
- Высокая **поглощительная способность** глин. Они способны **извлекать** из жидкостей различные загрязняющие взвешенные примеси, а в сухом состоянии даже нефтяные газы.
- Встречаются глины, которые хорошо адсорбируют едкие и углекислые щелочи.
- Они используются как "омыляющие" вещества, применяемые в мыловаренной промышленности. Такие глины носят название "отбеливающих" глин. Они имеют специальные названия: "бентониты" или "бентонитовые глины", "фуллеровы земли", "гумбрин", "нальчикит".

Перечисленные свойства широко используются в экологических целях. Работы, в основном, ведутся в связи с проблемой загрязнения почв отходами нефтепромыслов (рис. 11.20). В этом случае ведется отбор проб и их лабораторные исследования, которые включают экстракцию углеводородов 4-хлористым углеродом и изучение

минерального состава почв методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и термического анализа.



Рис. 11.20. Сильно загрязненный участок поверхности без растительного покрова (фото С.А. Дорофеева)

Контрольные вопросы:

1. Дайте характеристику типов структур слоистых силикатов.
2. Какие свойства характерны для слоистых силикатов?
3. В чем особенность структуры каолинита. Где образуется этот минерал?
4. Возможен ли изоморфизм Si^{4+} и Al^{3+} в двухслойных пакетах?
5. Какой тип связи между пакетами в двухслойных силикатах?
6. Охарактеризуйте особенности химического состава слоистых силикатов.
7. Какие минералы входят в состав глин? Дайте минералогическую характеристику глинистых минералов.
8. Опишите строение и свойства глинистых минералов.
9. Сравните каолинит и монтмориллонит. Объясните различия их свойств.
10. Назовите особенности химического состава гидрослюд. Почему гидрослюды и хлориты относятся к алюмосиликатам?
11. В чем заключается особенность структуры гидрослюд и смектитов?
12. Где образуется монтмориллонит?

Заключение

Данное учебное пособие не претендует на охват всех проблем экологической минералогии. В нем рассмотрены лишь некоторые наиболее важные аспекты этой проблемы, такие как взаимоотношение живой природы и минерального вещества, минеральный состав основных биокосных систем, минералы-загрязнители и минералы-очистители окружающей среды. Тема охраны окружающей среды и роль в решении этой проблемы минералогических знаний гораздо шире. Некоторые из них перечислены в первой лекции и, несомненно, представляют значительный интерес. Это минералы - сырьевые продукты и отходы перерабатывающих и потребляющих отраслей, минералы техногенные (синтетические соединения), минералы — жизненно важные, лекарственные, витаминные, пищевые продукты, техноминералы и др. Главное – осознание важности рассматриваемых экологических проблем и привлечение к их решению как можно более широкого круга специалистов.

Автор надеется, что данное пособие заинтересует студентов, и они сами станут участниками этого важного процесса – процесса охраны природы, охраны минерального разнообразия окружающего нас мира.

Темы рефератов

- Фосфаты, арсенаты и другие нерастворимые минеральные барьеры на пути миграции опасных химических элементов.
- Радиоактивные материалы и минеральные формы радиоактивных изотопов.
- Минеральный состав технических выбросов в энергетике, металлургии, химической и атомной промышленности. Минералы-канцерогены в промышленных выбросах и канцерогенно-опасное минеральное сырье.
- Минеральные формы нахождения тяжелых металлов и элементов 1 группы опасности (Be, Cd, Pb, Hg, As). Проблемы охраны окружающей среды при разведке, добыче и обогащении минерального сырья.
- Биогеотехнологии и разработка новых безотходных технологий.
- Биоминералы - продукты жизнедеятельности живых организмов.
- Современная систематика цеолитов. Зависимость их технологических свойств от состава и структуры.
- Роль почвенного покрова в экзогенных процессах. Экологическая и средообразующая роль почв

Основная литература:

- Алексеев В.А. Экологическая геохимия: Учебник. – М.: Логос, 2000, 627 с.
- Вредные химические вещества. Справочник (по ред. Ильина и Филова). – Л., 1990
- Добровольский В.В. География почв с основами почвоведения.- М. 2003
- Кораго А.А. "Введение в биоминералогия".- Л., 1992.
- Небел Б. Наука об окружающей среде. Т. 1, 2. – М., 1993
- Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. – М.: ГЕОС, 2013, 576 с.
- Пеков И.В., Турчкова А.Г., Ловская Е.В., Чуканов Н.В.. Цеолиты щелочных массивов. М, 2004. 168 с.
- Трофимов В.Т., Зилинг Д.Г. Экологическая геология. Учебник. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2002, 415 с.
- Титаева Н.А. Ядерная геохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2000
- Яхонтова Л. К., Зверева В. П. «Основы минералогии гипергенеза» . - Учеб. пособие. Владивосток: Дальнаука, 2000. 331 с.
- Яхонтова Л. К., Зверева В. П. Минералы зоны гипергенеза. – Владивосток.: Дальнаука, 2007.
- Яхонтова Л.К., Грудев А.П. "Зона гипергенеза рудных месторождений". - М., 1978

Дополнительная литература:

- Аристовская Микробиология процессов почвообразования. – Л.: Наука, 1980
- Барabanов В.Ф. Введение в экологическую геохимию. Учебное пособие – С-П., 1994, 144с
- Баррер Р.М.. Гидротермальная химия цеолитов. М., 1985, 420 с.
- Биогеотехнология металлов. Труды международного семинара и Международных учебных курсов. – М.: ЮНЭП, 1985
- Водяницкий, Добровольский В.В. Железистые минералы и тяжелые металлы в почвах. – М.: Наука, 1998
- Вопросы борьбы с рудничными газами и пылью. – М.: АН СССР, Сектор физико-технических горных проблем, Ин-т физики Земли им. О.Ю. Шмидта, 1972.
- Довгий С., Павлишин В. Экологическая минералогия Украины. – Киев: Наукова Думка, 2003, 150 с.
- Евсеева Л.С., Перельман А.И., Иванов К.Е. Геохимия урана в зоне гипергенеза. – М., 1974
- Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. – Свердловск : Изд-во Урал. ун-та, 1991, 256 с.

- Железо-кремниевые формации докембрия СССР (генезис железных руд). – Киев: Наук. Думка, 1991
- Железо-марганцевые корки и конкреции подводных гор Тихого океана. – М.: Наука, 1990
- Заварзин Г.А. Бактерии и состав атмосферы. – М.: Наука, 1984, 199 с.
- Керр Дж. Т. Синтетические цеолиты. – В мире науки, №9, 1989
- Корнилов Н.И., Солодова Ю.П. Ювелирные камни. Москва, 1986
- Ляликова Н.Н., Ермилова Л.П. О роли микроорганизмов в превращениях свинцовых минералов в зоне гипергенеза. – ГРМ, № 4, 1986
- Перельман А.И. Биокосные системы Земли. – М.: Наука, 1977, 159 с.
- Роль минералогических исследований в решении экологических проблем (теория, практика, перспективы развития), Материалы к Годичному собранию ВМО. – М.: РИЦ ВИМСа, 2002.
- Радиоактивные вещества. – в кН. Неорганические соединения, т. 3, 1989
- Сребродольский Б.И. Мир янтаря. Киев, 1988
- Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере (под ред. Р.М. Алексахина).- М., 1990
- Тяжелые металлы в окружающей среде. Ч. I, II, 1988
- Фирн А. Жемчуг натуральный, культивированы и имитации, 1991
- Франтов Г.С. Геология и живая природа. – Л.: Недра, 1982, 144с
- Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филозова Л.Д. Природные цеолиты.- М., 1985
- Челищев Н.Ф.. Ионообменные свойства минералов. М., 1973, 203 с.
- Marfunin A.S et al. Advanced Mineralogy. Composition, structure, and properties of mineral matter: concepts, results, and problems. V.1, 1994.

Оглавление

Введение	1
Лекция 1. История экологических знаний, их структура, место и роль экологической минералогии	2
1.1. История развития экологических знаний	2
1.2. Структура экологических знаний	8
1.3. Место экологической минералогии в системе экологических наук и объекты минералого-экологических исследований	10
Лекция 2. Главные экологические системы Земли	13
2.1. Типы экологических систем и закономерности их функционирования	14
2.2. Биосфера и ее характеристики	18
2.3. Экология человека и проблемы охраны окружающей среды	23
Лекция 3. Процессы биоминерализации	29
3.1. Значение и главные функции биоминерализации в геологической истории Земли	29
3.2. Селективность биоминералов, особенности их химического состава	31
3.3. Функции биоминералов	35
3.4. Характеристики главных биоминералов	37
- минералы Са,	37
- минералы Р,	41
- минералы Si,	45
- минералы Fe,	45
- биоценозы современных гидротерм	46
- органические биоминералы и патологическая минерализация	47
3.5. Специфические черты биоминералов	50
3.6. Типы биоминерализации:	51
3.6.1. Биологически индуцируемая биоминерализация	51
3.6.2. биологически контролируемая биоминерализация	58
3.7. Эволюция и история биоминерализации	66
3.8. Зарождение жизни	68
Лекция 4. Роль микроорганизмов в процессах биоминерализации	72
4.1. Роль бактерий в процессах рудоотложения	75
- накопление золота	76
- накопление железа	77
4.2. Роль микроорганизмов в гипергенных процессах	83
4.2.1. Эксперименты по бактериальному выщелачиванию	84
4.3. Биотехнологии	88
Лекция 5. Процессы минералообразования в зоне гипергенеза	93
5.1. Агенты выветривания и параметры гипергенеза	93
5.2. Стадии гипергенеза:	97
5.3. Главные минералы гипергенеза и их роль на пути миграции	104

опасных химических элементов	
5.4. Роль тионовых и сульфатредуцирующих бактерий в процессах гипергенеза	106
5.5. Роль электрохимических реакций в процессах гипергенеза	112
Лекция 6. Особая биокосная система – почвы	116
6.1 Главные функции педосферы и состав почв	116
6.2. Главные факторы почвообразования	123
6.2.1. Материнские породы	123
6.2.2. Климат	128
6.2.3. Растительность и рельеф	130
6.2.4. Возраст территории	130
6.2.5. Хозяйственная деятельность человека	131
6.3. Почвы – сельскохозяйственный пищевой базис цивилизации	134
Лекция 7 Экологические проблемы, связанные с разработкой месторождений полезных ископаемых	141
7.1. Характеристика токсичности рудных элементов	143
7.2. Процессы техногенного минералообразования и характеристика некоторых главных техногенных минералов	150
7.3. Пожароопасность руд	161
7.4. Минералогия горелых угольных отвалов	165
7.4.1. Строение и состав горелых отвалов	167
7.4.2. Минералообразование в горелом терриконе	168
7.5. Минимизация экологических последствий при разработке месторождений	175
7.5.1. Выбор оптимальных способов переработки золотосодержащих руд на основе микроморфологических исследований	175
7.5.2. Переработка руд методом электроимпульсной дезинтеграции	176
7.5.3. Применение метода электрохимического кондиционирования железных руд	179
7.5.4. Утилизация отходов алмазодобывающей промышленности	183
Лекция 8. Минералогия радиоактивных элементов и проблема захоронения радиоактивных отходов	191
8.1. Типы радиоактивных превращений	191
8.2. Дозы излучения и единицы измерения радиоактивности	195
8.3. Законы радиоактивного распада	197
8.3.1. Типы радионуклидов и их свойства	198
8.4. Геохимия и минералогия урана и тория	200
8.4.1. Свойства и минералогия тория	201
8.4.2. Свойства, геохимия и минералогия урана	204
8.5. Радиоактивное загрязнение среды	207
8.5.1. Искусственные радионуклиды в окружающей среде и проблема захоронения радиоактивных отходов	212
8.5.2. Минералогические исследования при захоронении радиоактивных отходов	214
Лекция 9. Минералы-канцерогены в промышленных выбросах и канцерогенно-опасное минеральное сырье	223

9.1. Минералогия асбеста	223
9.1.1. Характеристика минералов из группы серпентина	224
9.1.2. Характеристика минералов семейства амфиболов	233
9.2. Промышленная ценность асбеста	235
9.3. Экологические проблемы асбеста	240
Лекция 10. Минералы-очистители окружающей среды – Цеолиты	246
10.1. Природные цеолиты — микропористые системы	247
10.2 . Кристаллохимические особенности и номенклатура цеолитов	249
10.2.1. Свойства цеолитов	254
10.3. Искусственные цеолиты	256
10.4. Промышленные типы цеолитов	257
10.4.1. Цеолиты – ионообменники	258
10.4.2. Цеолиты – адсорбенты	261
10.4.3. Цеолиты - катализаторы	263
Лекция 11. Минералы-сорбенты - Глинистые смеси	267
11.1. Структуры и химический состав слоистых силикатов	268
11.2. Минералогические характеристики глинистых минералов	274
11.3. Строение и свойства глинистых минералов	285
Заключение	291
Литература	292

ПОСУХОВА Татьяна Владимировна
ЛЕКЦИИ ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Учебное пособие

Издательство ООО “МАКС Пресс”
Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.
Подписано к печати 25.02.2018 г.
Формат 60х90 1/8. Усл.печ.л. 12,25. Тираж 100 экз. Изд. № 662. Заказ 47.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,
2-й учебный корпус, 627 к.
Тел. 939-3890, 939-3891. Тел./Факс 939-3891.

Отпечатано с оригинал-макета
в отделе оперативной печати геологического факультета МГУ
119992, Москва, Ленинские горы