Тема 10. Тяжелые халькофилы
Ч. 1. Cu-Ag-Au

	I A 1	II A 2		III B 3	IV B 4	V B 5	VI B 6	VII B 7	VIII B 8	VIII B 9	VIII B 10	I B 11	II B 12	III A 13	IV A 14	V A 15	VI A 16	VII A 17	VIII A 18
1	1,00794 1 H ВОДОРОД																		4,00260 2 He ГЕЛИЙ
2	6,941 3 Li ЛИТИЙ	9,01218 4 Be БЕРИЛЛИЙ												10,811 5 B БОР	12,0107 6 C УГЛЕРОД	14,0067 7 N АЗОТ	15,9994 8 O КИСЛОРОД	18,9984 9 F ФТОР	20,1797 10 Ne НЕОН
3	22,9898 11 Na НАТРИЙ	24,3050 12 Mg МАГНИЙ												26,9815 13 Al АЛЮМИНИЙ	28,0855 14 Si КРЕМНИЙ	30,9738 15 P ФОСФОР	32,065 16 S СЕРА	35,453 17 Cl ХЛОР	39,948 18 Ar АРГОН
4	39,0983 19 K КАЛИЙ	40,078 20 Ca КАЛЬЦИЙ		44,9559 21 Sc СКАНДИЙ	47,867 22 Ti ТИТАН	50,9415 23 V ВАНАДИЙ	51,9961 24 Cr ХРОМ	54,9380 25 Mn МАРГАНЕЦ	55,845 26 Fe ЖЕЛЕЗО	58,9332 27 Co КОБАЛЬТ	58,6934 28 Ni НИКЕЛЬ	63,546 29 Cu МЕДЬ	65,38 30 Zn ЦИНК	69,723 31 Ga ГАЛЛИЙ	72,63 32 Ge ГЕРМАНИЙ	74,9216 33 As МЫШЬЯК	78,96 34 Se СЕЛЕН	79,904 35 Br БРОМ	83,798 36 Kr КРИПТОН
5	85,4678 37 Rb РУБИДИЙ	87,62 38 Sr СТРОНЦИЙ		88,9058 39 Y ИТТРИЙ	91,224 40 Zr ЦИРКОНИЙ	92,9064 41 Nb НИОБИЙ	95,96 42 Mo МОЛИБДЕН	[98] 43 Tc ТЕХНЕЦИЙ	101,07 44 Ru РУТЕНИЙ	102,905 45 Rh РОДИЙ	106,42 46 Pd ПАЛЛАДИЙ	107,868 47 Ag СЕРЕБРО	112,411 48 Cd КАДМИЙ	114,818 49 In ИНДИЙ	118,710 50 Sn ОЛОВО	121,760 51 Sb СУРЬМА	127,60 52 Te ТЕЛЛУР	126,904 53 I ИОД	131,293 54 Xe КСЕНОН
6	132,905 55 Cs ЦЕЗИЙ	137,327 56 Ba БАРИЙ	*	174,967 71 Lu ЛЮТЕЦИЙ	178,49 72 Hf ГАФНИЙ	180,948 73 Ta ТАНТАЛ	183,84 74 W ВОЛЬФРАМ	186,207 75 Re РЕНИЙ	190,23 76 Os ОСМИЙ	192,217 77 Ir ИРИДИЙ	195,084 78 Pt ПЛАТИНА	196,967 79 Au ЗОЛОТО	200,59 80 Hg РТУТЬ	204,383 81 Tl ТАЛЛИЙ	207,2 82 Pb СВИНЕЦ	208,980 83 Bi ВИСМУТ	[209] 84 Po ПОЛОНИЙ	[210] 85 At АСТАТ	[222] 86 Rn РАДОН
7	[223] 87 Fr ФРАНЦИЙ	[226] 88 Ra РАДИЙ	* *	[262] 103 Lr ЛОУРЕНСИЙ	[267] 104 Rf РЕЗЕРФОРДИЙ	[270] 105 Db ДУБНИЙ	[271] 106 Sg СИБОРГИЙ	[274] 107 Bh БОРИЙ	[277] 108 Hs ХАССИЙ	[278] 109 Mt МЕЙТНЕРИЙ	[281] 110 Ds ДАРМШТАДТИЙ	[281] 111 Rg РЕНТГЕНИЙ	[285] 112 Cn КОПЕРНИЦИЙ	[286] 113 Uut	[289] 114 Fl ФЛЁРОВИЙ	[289] 115 Uup	[293] 116 Lv ЛИВЕРМОРИЙ	[294] 117 Uus	[294] 118 Uuo

* ЛАНТАНОИДЫ	138,905 57 La ЛАНТАН	140,116 58 Ce ЦЕРИЙ	140,908 59 Pr ПРАЗЕОДИМ	144,242 60 Nd НЕОДИМ	[145] 61 Pm ПРОМЕТИЙ	150,36 62 Sm САМАРИЙ	151,964 63 Eu ЕВРОПИЙ	157,25 64 Gd ГАДОЛИНИЙ	158,925 65 Tb ТЕРБИЙ	162,500 66 Dy ДИСПРОЗИЙ	164,930 67 Ho ГОЛЬМИЙ	167,259 68 Er ЭРБИЙ	168,934 69 Tm ТУЛИЙ	173,054 70 Yb ИТТЕРБИЙ
* * АКТИНОИДЫ	[227] 89 Ac АКТИНИЙ	232,038 90 Th ТОРИЙ	231,036 91 Pa ПРОТАКТИНИЙ	238,029 92 U УРАН	[237] 93 Np НЕПТУНИЙ	[244] 94 Pu ПЛУТОНИЙ	[243] 95 Am АМЕРИЦИЙ	[247] 96 Cm КЮРИЙ	[247] 97 Bk БЕРКЛИЙ	[251] 98 Cf КАЛИФОРНИЙ	[252] 99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ	[257] 100 Fm ФЕРМИЙ	[258] 101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ	[259] 102 No НОБЕЛИЙ

- Группа тяжелых халькофилов включает 15 химических элементов, распложенных в Периодической Таблице Менделеева в 4-м, 5-м и 6-м периодах от группы 1а до 5а.

	1a	2a	3a	4a	5a
4	Cu	Zn	Ga	Ge	As
5	Ag	Cd	In	Sn	Sb
6	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

- Элементы, входящие в эту группу, имеют много общего в поведении в геохимических процессах. Это позволяет рассматривать их геохимию совместно.
- Существенно также, что элементы группы проявляют токсичность в биосфере и создают во многом сходные экологические проблемы.

- В геохимической классификации В.М.Гольдшмита не все элементы группы попали в класс халькофилов. По поведению в метеоритном (≈ протопланетном) веществе Au, Ge и Sn отнесены к сидерофилам.

	1a	2a	3a	4a	5a
4	Cu	Zn	Ga	Ge	As
5	Ag	Cd	In	Sn	Sb
6	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

- Кора и внешние оболочки Земли отличаются от условий протопланетного облака высокой окисленностью, отсутствием металлической фазы и дефицитом сульфидной серы. В результате часть элементов группы начинает проявлять свои дополнительные свойства.

		1a	2a	3a	4a	5a	
3			*Mg*	*Al*	*Si*	*P*	
4	*Ni*	Cu	Zn	Ga	Ge	As	*Se*
5	*Pd*	Ag	Cd	In	Sn	Sb	*Te*
6	*Pt*	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	*Po*

- Ga, Ge, Sn и Tl в большинстве геохимических обстановок ведут себя, как литофилы (хотя известны и системы, где у них проявлены халькофильные свойства).

- В Земной коре обнаруживаются связи элементов группы с «заграничными» элементами: Ga-Al, Ge-Si, Zn-Mg, в меньшей степени As-P, Au-Pt, As-(S,Se).

		1a	2a	3a	4a	5a	
3			*Mg*	*Al*	*Si*	*P*	*S*
4	*Ni*	Cu	Zn	Ga	Ge	As	*Se*
5	*Pd*	Ag	Cd	In	Sn	Sb	*Te*
6	*Pt*	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	*Po*

- В пределах группы степень сходства элементов неодинакова. Наиболее похоже поведение элементов по группам Таблицы Менделеева, в особенности Zn-Cd-Hg и As-Sb-Bi. Это определяется возможностями изовалентного изоморфизма, образованием однотипных растворенных форм и минералов.

	1a	2a	3a	4a	5a
4	Cu	Zn	Ga	Ge	As
5	Ag	Cd	In	Sn	Sb
6	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

- Поэтому при описании геохимии элементов удобно рассматривать их по подгруппам – триадам, соответствующим позиции в Таблице Менделеева.

Триада Cu – Ag – Au: общие свойства

- Все элементы триады – микроэлементы, а Au относится к категории ультра-микроэлементов.
- Элементы триады имеют общие валентности 0 и +1. Медь имеет дополнительно валентность +2, золото - +3 (следствие принадлежности к *d*-элементам). При этом для условий Земной коры предпочтительные состояния: Cu и Ag - +1, Au – 0.
- Как и все халькофилы, элементы триады дают ковалентные связи в соединениях с серой, и значительно более поляризованные связи с кислородом и галогенами.
- Элементы триады не входят в породообразующие силикаты, но и не накапливаются в расплавах при магматической дифференциации, поскольку очень эффективно экстрагируются из силикатной магмы при железо-сульфидной ликвации.
- Медь и серебро – очень минерагенные микроэлементы, для Au это не проявлено из-за большой устойчивости его главного минерала - самородного золота.
- В гидротермальных растворах элементы триады образуют устойчивые комплексы с ионами HS^- и Cl^-. Эти комплексы основаны на ковалентных связях, поэтому координационно-насыщены, КЧ для Cu – 4, Ag – 3, Au (с HS^-) – 2.

Свойства элементов триады Cu-Ag-Au

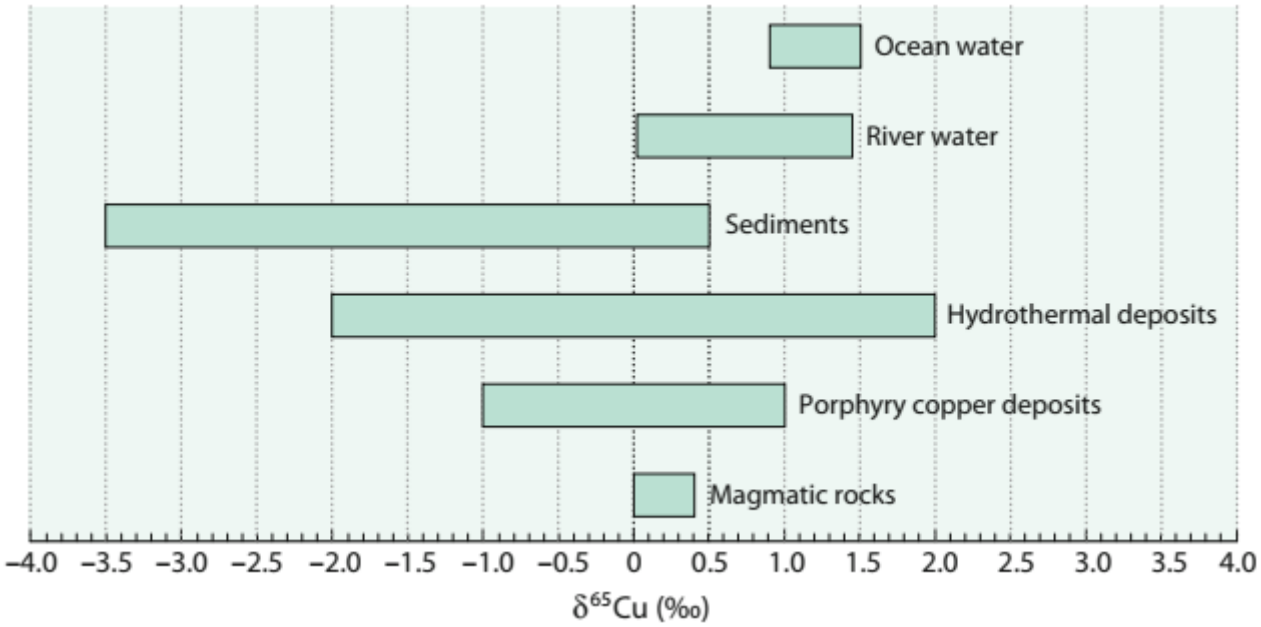
Элемент	**Cu**	**Ag**	**Au**
Атомный номер	29	47	79
Валентности	0, **+1, +2**	0, **+1**	**0, +1,** +3
Радиус иона, Å	0.77 0.73	1.15	~1.4
Координационное число	VI	VI	
Распространенность, г/т			
- Земная кора	**46**	**0.07**	**0.004**
- ультра-осн. г. п.	40	0,05	0.007
- основные г. п.	100	0,1	0.004
- средние г. п.	55	0,1	0.003
- кислые г. п.	20	0,05	0.004
- осадочные г. п.	60	0.05	0.004
Вода океана, мг/кг	0.0001	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$
ПДК, питьевая вода, мг/кг	1,0 (орг.-л.)	0,05	–
Число минералов	636	160	29
Добыча, т в год	**22 000 000**	**26 000**	**3 100**

Медь

- Медь – наиболее ярко выраженный халькофил. В Земной коре только при отсутствии сульфидной серы в природных системах она проявляет литофильные свойства.
- Медь, как нечетный элемент, имеет невысокую космическую распространенность (126 ppm) и является микроэлементом. Мантия земли, отвечающая каменной составляющей метеоритного вещества, содержит меди меньше (20 ppm). Близкая величина получена для среднего состава Земной коры (46 ppm), при этом Cu характеризуется очень большой неоднородностью содержаний в геологических объектах.

Медь

- Cu имеет 2 стабильных изотопа: ^{63}Cu (69.1 %) и ^{65}Cu (30,9 %). В природе зафиксированы вариации изотопного состава в пределах 12 ‰ ($\delta^{65}Cu$, стандарт искусственный) (Hoefs, 2018).



- Систематика изотопов Cu приведена на рисунке. Cu, растворенная в океане изотопно тяжелее мантии. В осадках фиксируется заметное облегчение изотопного состава Cu. Фракционирование, по-видимому, имеет биологическую природу. Выветривание сопровождается утяжелением изотопного состава меди.

- В целом, данные по изотопии меди еще не используются в решении практических задач геологии.

Медь

- В обстановках Земной коры Cu находится в основных валентных состояниях +1 и +2.
- В обоих состояниях медь присутствует в растворе как катион (Cu^{+} и Cu^{2+}) с хорошими миграционными свойствами. В эндогенных условиях преобладает Cu^{+}, образующий при повышенных температурах комплексы с HS^{-} и Cl^{-}. В экзогенных условиях катион Cu^{2+} мигрирует в водах в свободном состоянии, в комплексах с минеральными лигандами (OH^{-}, $HCO3^{-}$ и др.), но лучше – в органических комплексах с гуминовыми и фульвокислотами.
- Кристаллохимический радиус ионов Cu^{+} (Ri=0.77 Å) и Cu^{2+} (Ri=0.73 Å) соответствуют октаэдрической позиции в минералах. При этом разница в поляризуемости связей сильно ограничивает возможность вхождения Cu^{+} в кислородные соединения.
- В сульфидных минералах наблюдается умеренный изоморфизм: Cu^{+}–Ag^{+}; Cu^{2+}–Zn^{2+}–Fe^{2+}– …

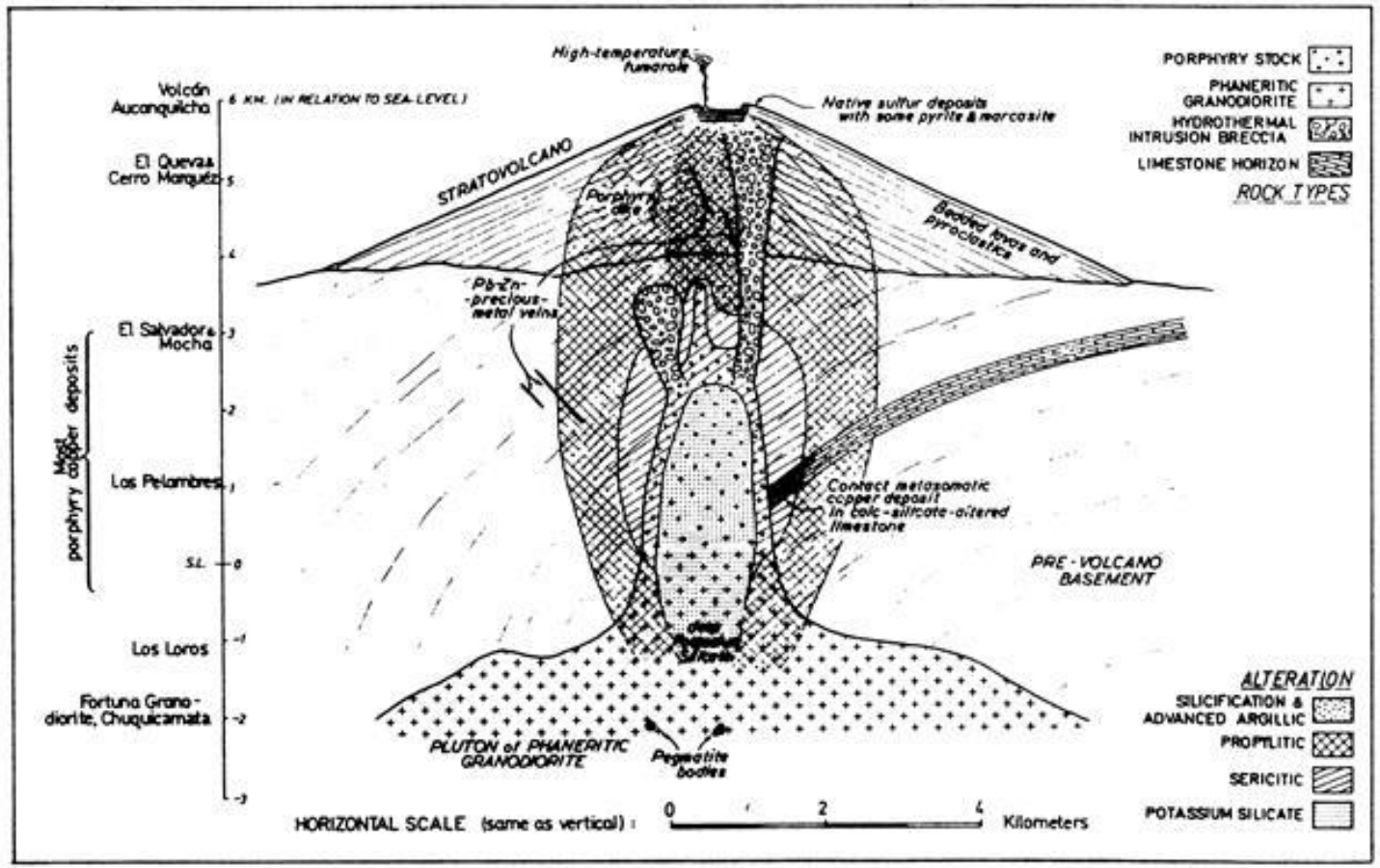
Медь

- Медь – рекордсмен по минерагенности среди микроэлементов. Известно более 600 минералов меди, охватывающих почти все классы минералов. Наибольший вклад в это разнообразие вносят сульфиды, сульфосоли, а также сульфаты и арсенаты. Наиболее распространенный в природе минерал меди – *халькопирит* $CuFeS_2$. Важными промышленными минералами меди являются: *халькозин* Cu_2S, *борнит* Cu_5FeS_4, *энаргит* Cu_3AsS_4., в зонах окисления – *малахит* $Cu_2CO_3(OH)_2$.
- Халькопирит – носитель целого спектра примесей, в т.ч. – Ni, Co, Se, As и др., состав примесей сильно зависит от местонахождения и генезиса халькопирита. Из других минералов в качестве носителя халькофильных микроэлементов выделяются сульфосоли (см. Мышьяк).
- Рассеяние меди в породообразующих минералах – предмет исследований. Как правило, в силикатах – это мельчайшие вростки собственных минералов – сульфидов Cu. Изоморфное вхождение меди установлено в магнетите.
- Cu хорошо рассеивается в рудных минералах. Широко распространены сфалериты со структурами распада с халькопиритом, указывающие на взаимный изоморфизм при высоких температурах, ослабевающий при охлаждении.
- В целом для меди характерно рассеяние в виде собственных минералов.

Медь

- В магматических процессах Cu не входит в породообразующие минералы (кроме магнетита). Как правило, она образует собственные рудные минералы (часто через стадию ликвации). Распределение Cu в магматических породах очень неравномерно.
- Медь активно участвует в железо-сульфидной ликвации. Халькопирит – один из основных минералов ликвационных руд (Норильск, Бушвельд и др.).
- В постмагматических процессах медь дает месторождения в известковых скарнах, связанных с диоритами (Турьинские рудники на Урале и др.)
- В гидротермальном процессе проявления миграции и концентрирования меди многообразны. Гидротермальные растворы хорошо транспортируют Cu^{I} в виде хлоридных и гидросульфидных комплексов.

Медь

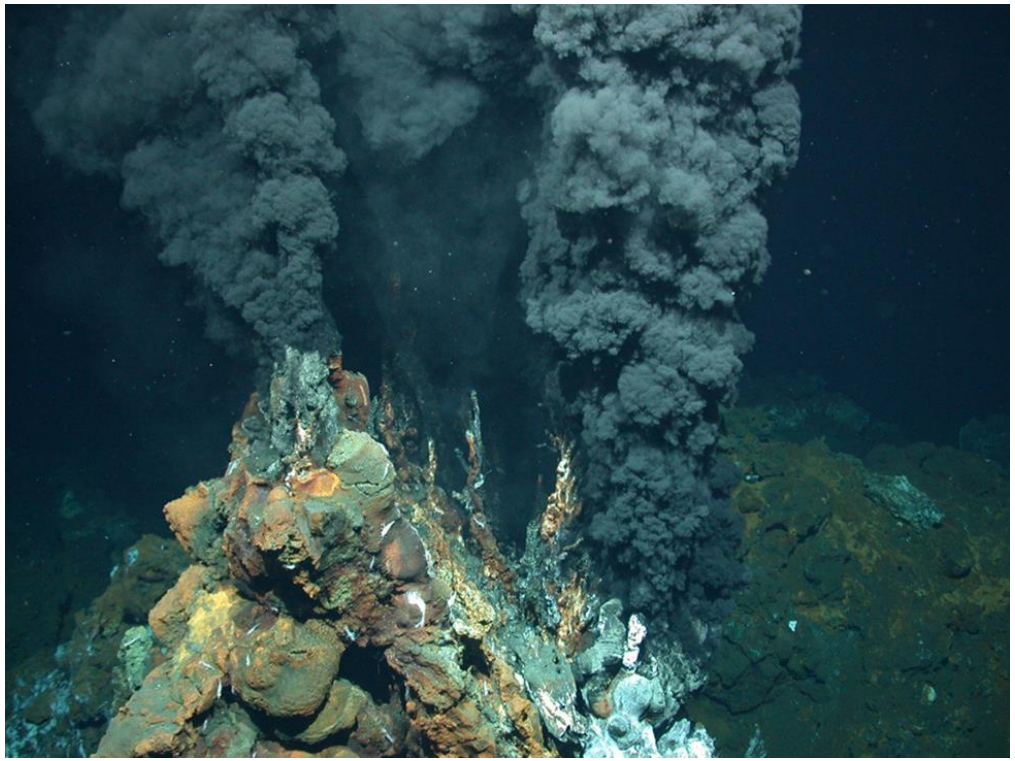


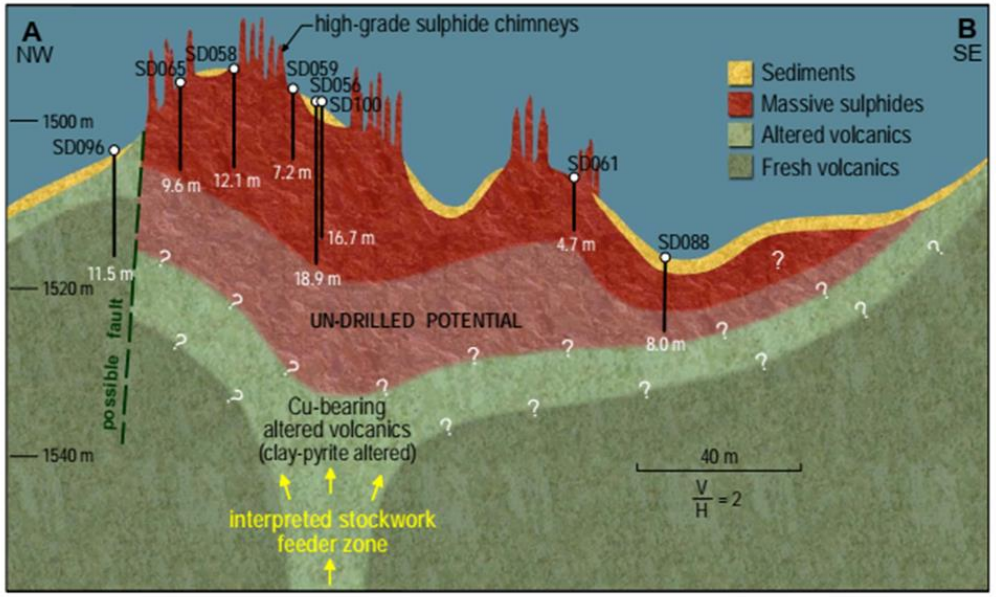
Идеализированная модель Cu-Mo-порфирового месторождения (по Силлитое, 2003).

- Наибольшее значение в мировом масштабе имеют Cu-порфировые месторождения (с Mo и Au) (см. также Молибден).
- Cu-порфировые месторождения – магматогенные, связанные с интрузиями кислых пород нормального и субщелочного рядов. Месторождения характеризуются очень большими запасами бедных руд (бортовое содержание 0,25-0,5%), на них попутно добываются Mo, Au и Re. Главный рудный минерал – халькопирит.
- Модель формирования Cu-порфировых месторождений таких объектов сейчас хорошо разработана (R.W.Henley, А.И.Кривцов, R.H.Sillitoe). Геодинамическая обстановка их формирования – активные окраины континентов (Чили, Перу, Мексика, США), островные дуги (Филиппины, Иран), зоны коллизии континентов (Тибет).
- С медно-порфировыми часто парагенетически связаны эпитермальные Au-Ag-месторождения.

Медь

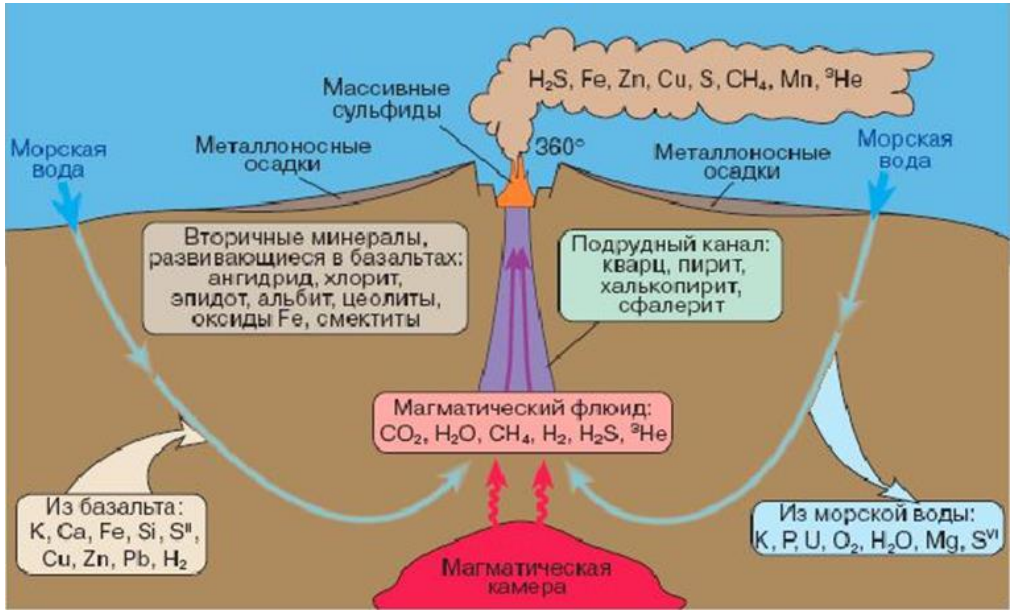
- Важное промышленное значение имеют среднетемпературные гидротермально-осадочные месторождения колчеданной формации. В ее рамках выделяются медно-колчеданные (кипрский тип) месторождения и медно-цинковые (уральский тип). Современным эквивалентом этих рудообразующих систем являются подводные гидротермальные источники активных островных дуг («черные курильщики»).





(слева)
Разрез подводного Cu-Zn месторождения Solwara-1 (Папуа-Новая Гвинея).

(справа)
Модель геохимических процессов формирования глубоководных сульфидных руд.



Медь

- Второе место по мировой добыче занимает формация стратиформных медистых песчаников и сланцев. Эта формация, вероятно, генетически неоднородна, и происхождение таких месторождений до сих пор вызывает дискуссии (гидротермальные или осадочные; сингенетические или наложенные; и т.д.). Месторождения имеют пластоподобные формы, часто пространственно не связаны с магматическими телами, содержат низко- и среднетемпературные ассоциации минералов, в том числе – кислородных – азурита, малахита и др. В последнее время исследователи склоняются к синтетическим представлениям о полигенном и полихронном образовании таких месторождений.
- В рамках этой формации рассматриваются: медно-кобальтовые месторождения (Катанга), медистые песчаники (Удокан, Джезказган и др.), медистые сланцы (Германия и др.).

Медь

- При выветривании и в осадочном процессе медь – хороший мигрант, минералы меди хорошо растворяются (особенно – сульфиды при окислении). Медь переносится поверхностными водами в составе взвеси (сорбированной на гидроксидах Fe и Mn) и в органических формах. При седиментогенезе медь не концентрируется (особый случай – Fe-Mn конкреции).
- Медь активно участвует в биохимических процессах. Она входит в состав многих ферментов и таким образом участвует в обменных процессах в организмах растений и животных, в частности - в круговороте азота. Поэтому медь относится к категории жизненно необходимых микроэлементов. Норма потребления меди для взрослого человека оценивается в 0,9 мг/день.
- Медь считается токсичным элементом при повышенных концентрациях. ПДК по меди в питьевой воде 1 мг/кг.
- Нечерноземная зона России - биогеохимическая провинция, характеризующаяся недостатком меди, и для сельского хозяйства надо использовать микроудобрения, содержащие соединения меди.

Медь

- **Добыча.** Медь имеет много промышленных типов месторождений, в т.ч. – магматические ликвационные (около ½ добычи Cu в России), медно-порфировые, медистые песчаники и др. Основные производители – Чили (27 % мировой добычи), Перу (10%), Китай (8%). При этом на долю Китая приходится около половины мировой продукции рафинированной меди.
- Мировая добыча первичной меди примерно постоянна на уровне около 20 млн. т в год. Рециклинг меди в США достиг 32% от общего потребления.
- **Использование.** Металлическая медь и ее сплавы обладают высокой электропроводностью и теплопроводностью. Изделия из них широко используются в промышленном и жилом строительстве (трубы, провода, арматура и пр.) (46%), электротехнике и электронике (21%), транспорте (16%), для производства ядохимикатов для сельского хозяйства и в других областях.

Медь

Экологические проблемы

- Добыча (= целенаправленное извлечение из Земной коры) меди (21 млн. т/год) сейчас в несколько раз превышает естественный глобальный речной сток (~3 млн. т/год) (= суммарный результат выветривания и эрозии континентов).
- Эмиссия меди от добывающих и перерабатывающих производств относительно невелика в сравнении с другими химическими элементами. Она проявляется в виде сточных вод и пылевого разноса меди и ее соединений от добывающих и перерабатывающих предприятий, и как правило имеет локальный характер. Суммарно антропогенная эмиссия меди по данным (Rauch, Pacyna, 2009) составляет около 1% от антропогенного извлечения из литосферы.
- Существенно больший ущерб связан с попутными эффектами добычи и переработки медных руд.

Рекультивация карьеров после добычи медных руд открытым способом. В таких карьерах практически всегда образуются озера, заполненные кислыми дренажными водами с ураганными содержаниями тяжелых металлов и металлоидов.

При переработке медных сульфидных руд (сжигании) образуется SO_2. Неполное улавливание его из отходящих газов дает кислотные дожди и сильное поражение биосферы. На фото справа – Карабашский медеплавильный завод (Ю.Урал)

На фото в центре – гора Золотая к востоку от г. Карабаш, расположенная по розе ветров от завода.

Серебро

- Серебро – халькофильный микроэлемент. Земная мантия (0,006 ppm) и кора (0,07 ppm) обеднены Ag относительно космической распространенности (0,2 ppm) .
- Ag имеет 2 стабильных изотопа: ^{107}Ag (51.8 %) и ^{109}Ag (48,2 %). В природе фракционирование изотопов Ag не обнаружено, и в геохимии они не используются.
- Несмотря на малую распространенность, серебро в Земной коре оказалось очень минерагенным элементом (более 150 собственных минералов), и не относится к рассеянным микроэлементам. Отсутствие геохимического хозяина связано с тем, что у серебра нет геохимического аналога – халькофила с большим ионным радиусом (Ag^+ имеет Ri=1.15 Å).
- В обстановках Земной коры Ag находится в валентных состояниях 0 (самородное серебро) и +1. Катион Ag^+ - плохой мигрант из-за возможности образования труднорастворимых оксидов и хлоридов. В гидротермальном процессе миграционная способность Ag^+ сильно увеличивается благодаря образованию устойчивых комплексов с HS^- и Cl^-.

Серебро

- Различия в поляризуемости связей делают невозможным изоморфное вхождение Ag^{+} в силикаты и другие кислородные соединения.
- В самородном состоянии Ag образует непрерывный твердый раствор с Au. В сульфидных минералах установлен изоморфизм Cu^{+}–Ag^{+} в сульфосолях. Очень хорошо проявлено изоморфное вхождение Ag в галенит, что имеет важное промышленное значение. Традиционно предполагаемая схема изоморфизма: $Pb^{2+}+\square\leftrightarrow 2Ag^{+}$. Однако недавние исследования обнаружили сильную корреляцию концентрации Ag в галените с Sb. Это позволяет предположить иную схему – гетеровалентное замещение: $Ag^{+}+Sb^{3+}\leftrightarrow 2Pb^{2+}$ (твердый раствор галенит–миаргирит).
- Таким образом, для серебра характерны изоморфные связи с Au, Cu и Pb.

Серебро

- Серебро – очень минерагенный микроэлемент. Из известных 160 минералов больше половины составляют сульфиды и сульфосоли.
- Относительно распространенные в природе минералы серебра:
  - самородное серебро, интерметаллиды с золотом (электрум);
  - акантит/аргентит Ag_2S;
  - сульфосоли (пример: прустит Ag_3AsS_3 – пираргирит Ag_3SbS_3);
  - петцит Ag_3AuTe_2.
- Главным носителем серебра для промышленной добычи является галенит, в котором примесь серебра достигает десятых долей процента.

- В магматическом процессе Ag рассеивается, главным образом, в виде микронных вростков сульфидных минералов. При железо-сульфидной ликвации Ag экстрагируется сульфидным расплавом, однако не достигает промышленных концентраций. В норильских сульфидных рудах установлено накопление Ag в ходе кристаллизации сульфидного расплава (с As, Te, Bi) до содержаний на уровне 0,1%. Промышленных магматических месторождений серебра нет.

Серебро

- В средне- и низкотемпературных гидротермальных процессах серебро переносится флюидами в виде хлоридных и гидросульфидных комплексов и осаждается в виде собственных минералов, интерметаллидов с Au, а также – соосаждается в виде изоморфной примеси в сульфидах меди, сульфосолях и галените. Последнее оказалось самым важным в промышленном отношении.
- Основной источник серебра (более 80%) для горнорудной промышленности – попутное извлечение из галенита свинцово-цинковых жильных и скарновых месторождений.
- Серебро вместе с золотом образует в формации эпитермальных жильных месторождений целый ряд подтипов, включающих золото-серебряные полиметаллический и золото-серебряные малосульфидный; известны редкие собственно серебряные месторождения (например, Дукат в Магаданской обл.).
- Серебро также добывается из олово-серебряных месторождений (Боливия), где олово образует среднетемпературную касситеритовую минерализацию, а серебро входит в полиметаллическую позднюю ассоциацию рудных элементов.

Серебро

- При выветривании и в осадочном процессе серебро рассеивается. В отличие от золота, серебро практически не образует россыпей. При образовании зон окисления на сульфидных месторождениях серебро накапливается электрохимически в зоне вторичного сульфидного обогащения.
- Биологическая роль серебра недостаточно изучена. Обычно его относят к безразличным элементам в биосфере.
- Установлено бактерицидное действие металлического серебра, обязанное, вероятно, его растворению в воде в микроскопических концентрациях.
- В повышенных концентрациях соединения серебра токсичны. Для питьевой воды установлена ПДК 0,05 мг/кг.
- Каких-либо эндемических заболеваний и экологических проблем с серебром не связано.

Серебро

- **Добыча.** Серебро добывается в основном (80%) попутно из галенита Pb-Zn жильных месторождений и из золото-серебряных эпитермальных месторождений. Мировая добыча серебра постепенно растет и достигла 26 тыс. т в год. Основные производители – Мексика (24 % мировой добычи), Китай (14%), Перу (12%).
- **Использование.** Серебро используется как электропроводящий и неокисляющийся материал и как благородный металл. Около 27% потребления приходится на электронику и электротехнику (контакты, керамические конденсаторы, покрытие волноводов и пр.), около 20% - на изготовление ювелирных изделий, монеты, медали и т.п., значительная доля серебра (~⅓) используется как валютные резервы. Серебро используется для обеззараживания воды в бытовых условиях (фильтры), как каталитический конвертер газов в автомобилях и пр. В XX веке основным потребителем серебра было производство фотоматериалов – пленки, фотобумаги. Сейчас от этих носителей изображений почти полностью отказались (в пользу цифровых).
- Рециклинг серебра в США составляет 14 % от общего потребления.

Золото

- Золото – один из наиболее изученных в геохимическом отношении элементов.
- Золото – сидерофильный ультрамикроэлемент. Земная мантия и кора сильно обеднены Au относительно космической распространенности.
- Au, как и большинство нечетных элементов – моноизотопное (^{197}Au).
- В обстановках Земной коры Au находится в валентных состояниях 0 (самородное золото), +1 и +3. Растворимость самородного золота очень низка, и золото(0) – плохой мигрант – подвержено только механическому переносу. Au^{+} при низких температурах – гидролизат, не переносится в растворе. При повышении температуры миграционная способность Au^{+} сильно увеличивается благодаря образованию устойчивых комплексов с HS^{-} и Cl^{-}. Наибольшую область устойчивости в гидротермальном процессе имеет комплекс $Au(HS)_2^{-}$. Au^{3+} существует в сильно окислительной среде, в том числе – в поверхностных водах в контакте с воздухом. Перенос золота в этой валентности возможен, но недостаточно изучен геохимически. В глубинах Земной коры состояние Au^{III} не реализуется.

Золото

- Главный по распространенности минерал – самородное золото.
- В минералогии выделен класс интерметаллидов – природных сплавов металлов. Золото образует интерметаллиды с Ag, Cu, Pd, Hg, Sn, Fe. Природное самородное золото практически всегда содержит примеси, особенно Ag. Установлен полный ряд твердых растворов от высокопробного золота через «электрум» (неофициальное название) до серебра. «Пробность» самородного золота – важный индикатор, используемый в практической геологии.
- Обнаружены двойные сульфиды и теллуриды Au и Ag (AgAuS – петровскаит, Ag_3AuTe_2 – петцит и др.)
- Достоверных данных об изоморфном вхождении золота в породообразующие минералы нет. При детальных исследованиях, как правило, обнаруживаются микронные самостоятельные включения золота. Для сульфидов экспериментально установлено соосаждение золота (метастабильных сульфидов Au) на поверхностях растущих кристаллов («неавтономных фаз»), впоследствии трансформирующихся во вростки самородного золота.

Золото

- В магматическом процессе Au рассеивается, главным образом, в виде микронных вростков самородного золота.
- При железо-сульфидной ликвации Au экстрагируется сульфидным расплавом, и затем претерпевает сложную эволюцию при кристаллизации и автометасоматической переработке сульфидных руд. Средние содержания Au в поздних продуктах этого процесса в норильских рудах 16 г/т. Золото добывается в Норильске попутно (4,5 т/год).
- Основное разнообразие месторождений золота возникает в гидротермальном процессе.
  - Плутоногенные («орогенные») высокотемпературные жильные месторождения (золото-кварцевые, золото-сульфидные) – штокверки и жилы большой протяженности с кварцем, арсенопиритом и др. сульфидами.
  - Вулканогенные эпитермальные золото-серебряные месторождения – средне- и низкотемпературные (с кварцем, адуляром, сульфосолями и др.)
  - Флюидно-метаморфогенные золоторудные в зеленосланцевых толщах (генезис дискуссионный).
  - Золото попутно добывается из Cu-Mo-Au-порфировых месторождений (см. Медь). Благодаря очень большим масштабам добычи руд на таких месторождениях вклад их в мировую добычу золота превышает 10%.

Золото

- Осадочно-метаморфогенное месторождение Витватерсранд (Ю.Африка) – единственный известный представитель формации золотоносных конгломератов. Это протерозойское месторождение с наложенной (?) гидротермальной минерализацией Au и U – крупнейшее в мире, в нем добыто более 40 тыс. т золота – примерно ¼ всего добытого за всю историю. В настоящее время добыча на месторождении завершается из-за большой глубины залегания (более 3 км).
- При выветривании самородное золото устойчиво, и при перемыве кор выветривания дает россыпи. Вклад россыпных месторождений в мировую добычу снижается.
- В осадочном процессе золото переносится механически, и в основном рассеивается. Были высказаны гипотезы о переносе Au^{III} в составе органических соединений и отложении в черных сланцах, однако такой процесс остается еще дискуссионным.
- При образовании зон окисления на сульфидных месторождениях золото медленно растворяется в кислых дренажных водах и электрохимически осаждается вблизи уровня грунтовых вод – в зоне вторичного сульфидного обогащения с образованием небольших по запасам, но очень богатых руд. Практически все найденные крупные самородки были образованы электрохимическим путем.

Золото

- Биохимические функции золота неизвестны, и его относят к безразличным элементам в биосфере.
- Золото инертно в организме человека, что позволяет его использовать, как материал трансплантатов (протезы зубов, стэнты крупных сосудов и др.).
- Экологические проблемы связаны с добычей и переработкой золото-содержащих руд (карьеры, отвалы, хвостохранилища с цианидными стоками – см. ниже).

- **Добыча и использование.** Мировая добыча золота в 2022 г. составляла 3100 т. Крупнейшие производители – Китай (11 % мировой добычи), Австралия и Россия (по 10%).
- Из-за высокой стоимости золото тщательно утилизируется; в США доля вторичного оборота Au составляет около 85% от общего потребления в бытовом секторе и около 35% в промышленности.
- Современная мировая структура использования золота: ювелирные изделия – 47%, электроника и электротехника (неокисляемые контакты и др.) – 7%, накопление резервной валюты (тезаврация институциональная и бытовая) – 45%.

Золото

- **Проблемы добычи золота.** Минимальная концентрация золота в добываемых рудах коренных месторождений составляет от 1 до 5 г/т. При таких концентрация первостепенное значение имеют методы концентрирования и извлечения золота.
- До начала XX века широко использовались шлихование и промывка на драгах, с последующем извлечением в виде амальгамы ртути. Этот метод иногда используется старателями и до сих пор (Ю.Америка, Китай). Золото извлекалось из «тяжелого шлиха» ртутью, с последующим выпариванием ртути. Этот метод очень опасен из-за токсичности ртути и приводил к появлению устойчивых ореолов загрязнения почвы в местах размещения печей.
- В XX веке золоторудные предприятия перешли на *цианидный метод* извлечения золота: предварительно обогащенный концентрат (флотация, сепарация) обрабатывается в автоклавах горячим раствором NaCN. Золото при этом переходит в растворенные цианидные комплексы. Оно затем извлекается электрохимически или на ионообменных смолах, и раствор цианидов после регенерации возвращается в работу. Метод неизбежно сопровождается образованием цианидных стоков, которые сбрасываются в хвостохранилища (например, из-за того, что осадок из автоклавов выходит мокрый, пропитанный реагентами). Цианидные стоки легко могут быть обезврежены биологическим путем – активным илом, содержащим консорциум бактерий, разрушающих цианиды до N_2 и CO_2. Такие бактерии есть повсеместно в почве.
- Опасность может возникнуть, если по каким-то причинам цианиды перестают разрушаться в хвостохранилищах (не внесен активный ил), или при авариях. В 2000 г. на хвостохранилище золоторудной компании «Aurul» вблизи румынского города Бая-Маре произошел прорыв дамбы, и около 100 тыс. $м^3$ воды, загрязненной цианидами и ТМе, попали в р.Сомеш, а затем в Тису и Дунай. Эта авария по масштабам экологических последствий считается второй в Европе после Чернобыльской аварии.
- Золото извлекают также *методом кучного выщелачивания*, экономически выгодным для бедных руд и повторной переработке хвостов обогащения. При таком методе образуются большие объемы кислых дренажных стоков, содержащих цветные металлы, и возникает опасность их миграции в окружающую среду.

Золото

- **Проблема «упорных» руд.** Золото может находиться в рудах в разной минеральной форме. Самое легкообогатимое – россыпное золото, вследствие чего россыпные месторождения могут экономически выгодно разрабатываться даже при содержаниях Au 0,1 г/м^3. Если золото образует вростки в минералах, его гораздо труднее отсепарировать и извлечь из руды. Такие руды называются «упорными». Пример таких руд – золото-содержащий пирит. Пирит колчеданных месторождений очень часто содержит до 1-2 г/т Au. Золото попадает в кристаллы пирита за счет сорбции и соосаждения из гидротермальных растворов. После охлаждения золото со временем обособляется в виде вростков микронного размера, находящихся внутри кристаллов пирита. При переработке таких руд извлечь золото оказывается трудно (дорого). «Упорные» руды создают большую проблему для добывающих предприятий.

Медь

Экологические проблемы. Загрязнение почвы медью фиксируется на виноградниках, как следствие многолетнего применения фунгицида *бордосской жидкости* (раствора медного купороса в известковом молоке).