Тема 10. Тяжелые халькофилы Ч. 4. Ge-Sn-Pb

	1a	2a	3a	4a	5a
4	Cu	Zn	Ga	Ge	As
5	Ag	Cd	In	Sn	Sb
6	Au	Hg	T1	Pb	Bi

Триада Ge – Sn – Pb: общие свойства

- Элементы триады четные, поэтому, хотя и квалифицируются как микроэлементы, имеют относительно большую распространенность.
- Элементы триады имеют общую валентность +4, а олово и свинец также +2.
- Все элементы триады проявляют в Земной коре как литофильные (в высшей валентности), так и халькофильные свойства (в низшей валентности).
- Элементы триады очень различаются по количеству собственных минералов от множества минералов для Рb до крайней бедности у Ge.
- В гидротермальных растворах элементы триады образуют устойчивые комплексы, однако с разными лигандами. Для Ge формами переноса выступают германиевая кислота H₄GeO₄° и фторидные комплексы, для Sn характерно образование фторидных комплексов, для Pb карбонатные, хлоридные и гидросульфидных комплексов.

Свойства элементов триады Ge – Sn - Pb

Элемент	Ge	Sn	Pb	
Атомный номер	32	50	82	
Валентности	+4	+2, +4	+2 , +4	
Радиус иона, Å	0.39 0.62	1.22 0.69	1.29 0,94	
Координационное число	IV VI	VI	VIII	
Распространенность, г/т				
- Земная кора	1.5	2.5	16	
- ультра-осн. г. п.	<u> </u>	0,5	0.2	
- основные г. п.	1.5	1,5	8	
- средние г. п.	1.5	1,2	10	
- кислые г. п.	↓ 1.5	↓ 3	↓ 20	
- осадочные г. п.	2	4	20	
Вода океана, мг/кг	5·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁷	2·10 ⁻⁶	
ПДК, питьевая вода, мг/кг	_	_	0.03	
Число минералов	29	92	488	
Добыча, т в год * - без США	140 *	310 000 *	4 500 000	

- Германий в Земной коре классический рассеянный микроэлемент, геохимический аналог кремния. Среднее для Земной коры отношение Ge/Si=0,000005.
- В Земной коре германий ведет себя как литофил, и только в гидротермальных средах, богатых сульфидной серой как халькофил.
- Ge имеет 5 стабильных изотопов с массами от 70 до 76 (наиболее распространенный ⁷⁴Ge, 36,74%). Фракционирование их в природе не выявлено.
- В Земной коре Ge находится в валентном состоянии +4. В водных растворах это элемент гидролизат, образующий труднорастворимые соединения. Вследствие этого в экзогенных условиях германий малоподвижен в водной среде. При повышенных температурах миграционная подвижность германия увеличивается, в растворе он образует германиевую кислоту H₄GeO₄° и гидроксо-фторидные комплексы.

- Кристаллохимический радиус иона Ge⁴⁺ в тетраэдрической позиции в кислородных минералах 0.39 Å, что сопоставимо с радиусом Si⁴⁺ (Ri=0.26 Å). Это приводит к хорошему изовалентному изоморфизму Ge—Si, определяющему геохимическую судьбу германия.
- Германий изоморфно рассеивается в силикатах, и поскольку по распространенности кремний абсолютно преобладает, германий выступает в качестве рассеянного элемента-спутника. Такое поведение наблюдается во всех процессах магматических, гидротермальных, и гипергенных. Отклонения от сходства Ge с Si немногочисленны, и привлекают специальное внимание геохимиков.
- Основными носителями германия в природе выступают силикаты, но из-за низкой распространенности извлечение Ge из них экономически невозможно. Промышленным источником Ge выступает сфалерит (до 0,03% Ge). Германий входит в сфалерит изоморфно (в октаэдрической позиции радиусы ионов Ge⁴⁺ и Zn²⁺ равны 0,62 и 0,74 Å, соответственно), но схема гетеровалентного изоморфизма между ними окончательно не установлена.

- Германий имеет невысокую минерагенность известно около 30 собственных минералов, относящихся к классам сложных сульфидов, оксидов и гидроксидов, все чрезвычайно редкие (большинство найдено в одном месторождении Цумеб, Намибия). Относительно более распространенные минералы сложные сульфиды германит Cu₃(Fe,Ge)S₄(куб.) и реньерит (Cu,Fe)₃(Fe,Ge)S₄(тетр.).
- В магматических процессах Ge равномерно рассеивается в породообразующих силикатах. В большинстве проявлений гидротермального процесса Ge ведет себя аналогично Si, и не проявляет концентрирования.
- В гидротермальных процессах выявлено две рудные формации, в которых концентрирование халькофильного (!) Ge достигает промышленных масштабов:
- Стратиформные Pb-Zn-месторождения носителем германия является сфалерит (среднее содержание 190 г/т), Ge добывается попутно.
- Два Cu-Zn-редкометальных месторождения, Кипуши (Катанга) и Цумеб (Намибия). На этих месторождениях носителем германия являются сфалерит и собственные минералы германит и реньерит. В первой половине XX века эти месторождения давали основную долю добычи Ge. Природа месторождений, в том числе причина обогащения целым спектром халькофильных элементов (Ge, Ga, As, V, Cd, Ag) до сих пор остается дискуссионной.

- При выветривании Ge малоподвижен, но не дает концентрирования. Содержания его в растворенной форме в водах суши и океана очень низки.
- Установлено накопление Ge в бурых углях, с образованием промышленных месторождений. Германий присутствует в них в виде гуматных соединений. Природа накопления Ge до сих пор вызывает дискуссии. Неравномерность содержаний Ge и пространственная связь с вулканическими проявлениями поддерживают гипотезу о наложенном гидротермальном происхождении германиевой минерализации в бурых углях (что сближает эти месторождения с редкометальными гидротермальными).
- Биохимические свойства германия мало изучены. В биосфере он безразличный элемент. Проявления токсичности Ge в природе неизвестны.
- Синтезированный германий—органические соединения (ксенобиотики!) обладают биологической активностью, в т.ч. негативной.

- Добыча. Германий извлекается попутно из цинковых руд, и целенаправленно из золы от сжигания бурых углей. Объем добычи германия стабилен в последним десятилетии на уровне 130-140 т в год. Основным производителем германия сейчас является Китай (~65%). По германию в развитых странах удается достичь довольно высокого уровня рециклинга (30%).
- **Использование.** Основные области использования германия в настоящее время стекло для инфракрасной оптики, производство оптического волокна и датчики для рентгеновских спектральных анализаторов.
- Никаких экологических проблем с германием не связано.

- Олово, являясь по величине своей распространенности (2,5 ppm) микроэлементом, используется человеком с доисторических времен («Бронзовый век»). Это связано как с потребительскими качествами олова, так и особенностями его геохимического поведения («добываемостью»).
- В классификации Гольдшмидта олово относится к сидерофилам. В метеоритном веществе оно преимущественно находится в металлической фазе в форме интерметаллидов (валентное состояние 0).
- При дифференциации мантии олово существенно перераспределяется в Земную кору

 распространенность Sn в коре (2,5 ppm) почти в 20 раз выше, чем в примитивной
 мантии (0,14 ppm).
- Олово имеет 10 стабильных изотопов с массами от 112 до 124 (самый распространенный ¹²⁰Sn, 32.58%). В природе вариации изотопного состава олова не зафиксированы.

- В Земной коре Sn находится в валентных состояниях +2 и +4. В состоянии +2 олово проявляет халькофильные свойства, а в состоянии +4 литофильные. В обоих состояниях у олова нет макроэлемента-«хозяина» !!!
- Геохимическое поведение олова в разных валентных состояниях существенно различается, как в водной, так и в минеральных фазах.
- В водных растворах Sn(II) образует катион Sn²⁺, устойчивый при высоких температурах благодаря сильному комплексообразованию с F⁻, Cl⁻ и OH⁻. Sn(IV) гидролизат, не мигрирует в растворе из-за образования труднорастворимых оксидов, при повышенных температурах также дает комплексы с F⁻ и OH⁻.

- Кристаллохимические радиусы ионов Sn²⁺ (Ri=1.22 Å) и Sn⁴⁺ (Ri=0.69 Å) отличаются от свойств породообразующих элементов (либо по заряду, либо по радиусу), что препятствует его вхождению в большинство породообразующих минералов. Вследствие этого олово ведет себя, как *некогерентный элемент*. Для него характерно образование собственной акцессорной фазы SnO₂ касситерита, устойчивого в широком диапазоне условий.
- При довольно большом числе собственных минералов (более 90) наиболее распространенным его минералом Sn(IV) является SnO₂ касситерит, а для Sn(II) сложный сульфид станнин Cu₂FeSnS₄.
- Касситерит и станнин могут содержать в качестве примесей широкий круг микроэлементов: касситерит Zr, Nb, Ta, Mo, W, Ga, In (в значительной мере, вероятно, в виде микровключений других минералов), станнин Zn, Cd, Sb, Pb, Ag.
- Примеси олова (изоморфные и в виде микроскопических включений касситерита) фиксируются в сульфосолях, сфалерите, ильмените и рутиле, а из силикатов в биотите и мусковите.

- В магматических процессах Sn некогерентный элемент, оно накапливается в расплавах при магматической дифференциации и достигает наибольших содержаний в гранитах. При этом Sn(IV) образует акцессорный касситерит, а Sn(II) может изоморфно входить в биотит. Магматических месторождений олово не образует.
- У олова есть постмагматические месторождения пегматитовые, скарновые и грейзеновые, небольшие по запасам. Главный рудный минерал касситерит, обычно месторождения комплексные кроме Sn, они содержат также Zr, Nb, Ta, Mo, W.
- Две основные гидротермальные рудные формации олова:
- - кварц-касситеритовая (высокотемпературная), жильные и штокверковые, связанные с гранитными массивами;
- - олово-сульфидные (среднетемпературные), связанные с вулкано-плутоническими и вулканогенными формациями; главные рудные минералы касситерит, станнин, сульфосоли.
- В металлогении развиты представления об эндогенной *оловорудной металлогенической провинции,* охватывающей западную окраину Тихого океана от Чукотки до Индонезии. Природа этого явления предмет дискуссий.

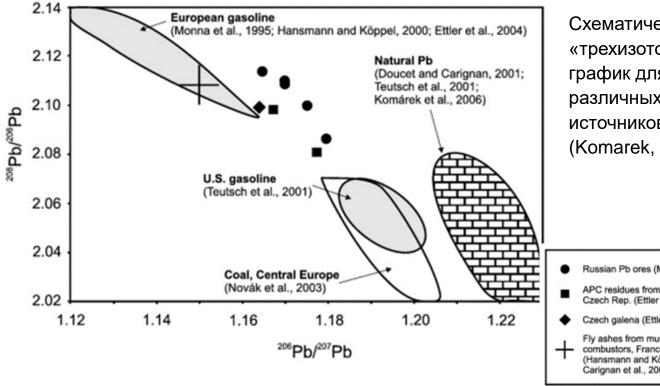
- При выветривании касситерит очень устойчив, и при дальнейшем переотложении дает аллювиальные и прибрежно-морские россыпи (ЮВ Азия).
- В осадочном процессе олово рассеивается, главным образом механически. Оно не участвует в биогенных и хемогенных процессах в силу низкой растворимости минералов.
- Биохимические функции олова неизвестны, и оно рассматривается как безразличный элемент в биосфере.
- Токсическое действие олова в природе не проявлено. [Белая жесть и припои на основе олова используются для консервных банок.]
- Озабоченность вызывает возможность эмиссии в окружающую среду техногенных элементо-органических соединений олова.

- Добыча. Олово добывается из коренных месторождений и россыпей. Общий объем добычи постоянен на уровне около 300 тыс. т в год. Основные производители олова Китай (30%) и Индонезия (27%). Рециклинг олова в развитых странах покрывает примерно ¼ общего потребления.
- Использование. Основные направления использования антикоррозионные покрытия («белая жесть», около 20%), сплавы (бронзы, баббиты и др.) (20%), стабилизатор полихлорвинила (15%), типографские шрифты, красители и т.д.

• Существенных экологических проблем с оловом не связано.

- Свинец самый тяжелый стабильный элемент в природе. Его космическая распространенность больше, чем у соседних элементов из-за того, что Pb четный элемент с «магическим числом» протонов, а изотоп ²⁰⁸Pb даже «дважды магический». Изотопы Pb имеют дополнительно увеличенную распространенность, поскольку являются конечными нуклидами в рядах распада Th и U.
- Земная кора обогащена свинцом (16 ppm) относительно примитивной мантии (0,185 ppm) почти на два порядка.
- В Земной коре свинец присутствует в двух валентных состояниях основном +2 и подчиненном +4.
- В состоянии +4 свинец проявляет литофильные свойства, в состоянии +2 литофильные, а в средах с сульфидной серой халькофильные свойства.
- В водных растворах катион Pb²⁺ обладает хорошими миграционными свойствами, переносится в поверхностных условиях как свободный катион, а также в комплексах с минеральными и органическими лигандами. При повышенных температурах Pb²⁺ образует устойчивые комплексы с Cl⁻, CO₃²⁻ и HS⁻. Pb(IV) гидролизат с ограниченной миграционной подвижностью.

- Свинец имеет четыре стабильных изотопа: 204Pb (первичный), 206Pb (радиогенный, ряд распада 238 U, $\tau \frac{1}{2}$ =4,466 млрд. лет), 207 Pb (радиогенный, ряд распада 235 U с $\tau \frac{1}{2}$ =0,704 млрд. лет), ²⁰⁸Pb (радиогенный, ряд распада ²³²Th с $\tau \frac{1}{2}$ =14,01 млрд. лет),
- Современные средние содержания изотопов свинца в Земной коре: ²⁰⁴Pb 1,4%, 206 Pb - 24,1%, 207 Pb - 22,1%, 208 Pb - 52,4%.
- Из-за распада радиоактивных предшественников количества радиогенных изотопов свинца со временем растут. При этом скорость роста зависит как от периода полураспада материнских изотопов (U и Th), так и от их содержания в данном веществе. Это открывает возможность определения источника вещества, содержащего изотопы свинца.



Схематический «трехизотопный» график для состава различных источников Pb (Komarek, 2008)

- Russian Pb ores (Mukai et al., 2001)
- APC residues from Pb metallurgy, Czech Rep. (Ettler et al., 2004)
- Czech galena (Ettler et al., 2004)
- Fly ashes from municipal waste

- Для решения эколого-геохимических задач, например, может быть использовано то, что для свинца в этилированном бензине, произведенного в разных странах изотопный состав различен: по ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb австралийский свинец (протерозойское месторождение Брокен-Хилл) имеет 1.03-1.10, западно-европейский (герцинские месторождений Германии) 1.11-1.13, а американский (также позднепалеозойский, но очень радиогенный Pb месторождений типа миссисипи) 1.31-1.35.
- Свинец имеет четыре природных короткоживущих изотопа 210 Pb, 211 Pb, 212 Pb и 214 Pb, промежуточные нуклиды в рядах распада 238 U, 235 U и 232 Th. Первый из них изотоп 210 Pb (ряд распада 238 U), с $\tau \frac{1}{2}$ =22,2 года, используется в экологических исследованиях для датирования донных отложений неравновесным методом.

- Катион Pb²+ имеет большой кристаллохимический радиус 1,29 Å, близкий к радиусу K+ (Ri=1.51 Å). В результате Pb в высокотемпературных процессах изоморфно входит в калиевые силикаты КПШ и др. (вероятная схема: 2K+ ↔ Pb²++□). Поскольку распространенность калия на 3 порядка выше, калий выступает в этих процессах как элемент-«хозяин», а Pb как геохимический спутник. (В этом изоморфизме нет взаимности Pb входит в K-силикаты, но K не входит в Pb-сульфиды, поскольку не имеет халькофильных свойств.)
- В сульфидных средах у свинца нет изоморфного аналога, и это отражается в большом разнообразии халькогенидных минералов Pb(II).
- Свинец удивительно минерагенный микроэлемент, найдено около 500 его собственных минералов. Примерно половина относится к классам халькогенидов (сульфидов, сульфосолей, селенидов и др.), и много гипергенных минералов солей кислородных кислот. Наиболее распространенные в природе минералы свинца галенит PbS и церуссит PbCO₃, из класса сульфосолей буланжерит Pb₅Sb₄S₁₁.
- Галенит является носителем многих примесей Ag, Sb, Bi, Se, Te.
- Часто наблюдаемая в природе ассоциация Pb и Zn не связана с изоморфизмом и носит парагенетический характер близкие физико-химические свойства галенита и сфалерита.

- В магматических процессах Рb ведет себя аналогично К как некогерентный элемент. Он накапливается к кислым породам и рассеивается изоморфно в КПШ и слюдах. Возможно образование акцессорного галенита.
- При железо-сульфидной ликвации в норильских интрузиях Pb в ограниченном масштабе включается в этот процесс, и при постепенной кристаллизации сульфидной жидкости дает эвтектический расплав (Т_{крист.}~550°С), обогащенный Te, Bi, Pd, Pt, Ag, Au. Промышленного значения такие образования не имеют, и отражают проявление халькофильных свойств Pb(II).
- В гидротермальном процессе свинец хорошо переносится гидротермальными растворами в виде комплексов с CI⁻, CO₃²⁻ и HS⁻. Рудоотложение свинца происходит в средне- и низкотемпературных условиях. Основные промышленные типы свинцовых месторождений:
- - Pb-Zn скарны (с Ag) (~30% добычи).
- - плутоногенные жильные Pb-Zn (садонский тип) (~10%);
- - колчеданно-полиметаллические Cu-Zn-Pb и Zn-Pb (алтайский тип, куроко и др. Рудный Алтай, Япония, Австралия) (>30% добычи и около 60% запасов);
- стратиформные Pb-Zn месторождения в карбонатах (тип миссисиппи) (~25 %).
- Попутно из этих месторождений извлекаются Cu, Ag, Cd, Sb, Bi и барит.

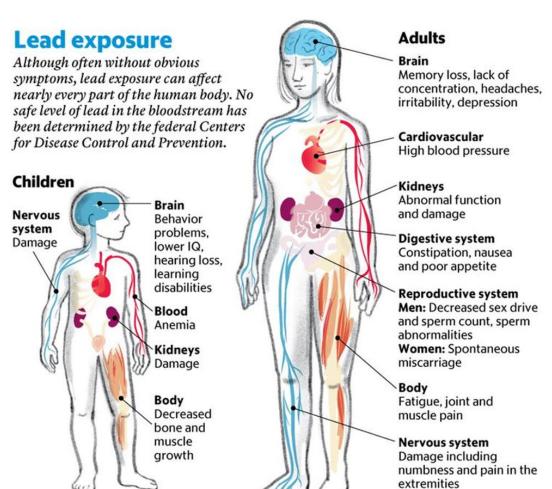
- При выветривании галенит окисляется до труднорастворимых англезита (сульфата Pb) и церуссита, и задерживается в зонах окисления.
- В поверхностных водах свинец плохой мигрант, переносится в сорбированном виде на взвеси. В осадочном процессе свинец рассеивается.
- В природных условиях свинец слабо связан с живым веществом, биохимические функции его неясны, эндемические заболевания природного происхождения не известны.

- Растворимые и летучие соединения свинца токсичны. Отравление свинцом («сатурнизм») сопровождается поражением центральной нервной системы, нарушением действия желудочно-кишечной и выделительной систем. При хронической интоксикации свинец депонируется в костях, и плохо поддается медикаментозному лечению. Период полувыведения свинца из костей (без специального лечения оценивается в 27 лет (Ревич и др., 2004).
- Токсическое действие Pb вследствие сходства с K+ результат Pb мешает передаче импульсов между нервными клетками. Кроме того, Pb взаимодействует с различными ферментами путем связывания групп –SH, а также конкурирует с другими металлами в активных центрах ферментов. В тканях мозга свинец препятствует образованию синапсов и вызывает другие нарушения.
- Свинец отнесен в воде ко 2-му классу опасности, в почве к 1-му классу. По Рь установлены ПДК в питьевой воде 0.03 мг/л.

• Описаны многочисленные случаи хронического свинцового отравления, профессионального и бытового. В Древнем Риме и средневековой Европе свинцовое отравление городских жителей было связано с использованием Рb в водопроводах, в бытовых изделиях, как добавки к вину.

(Есть гипотеза, что плохое здоровье царя Алексея Михайловича Романова и его сыновей Федора и Ивана вызвано использованием воды из свинцового водопровода, построенного в это время в Кремле.)

- В XX веке свинцовое загрязнение урбанизированных территорий резко усилилось, в первую очередь, вследствие применения добавок к бензину для повышения его качества («этилированный бензин»). При сжигании такого бензина в двигателях Рb в виде аэрозольных частиц карбонатов и оксидов Рb попадал в воздух и оседал на почву. Известны примеры, когда его содержание в городских почвах достигало 1%.
- Загрязнение городов свинцом негативно влияло на здоровье жителей. Наиболее значимым эколого-социальным эффектом оказалась задержка умственного развития детей (фиксируемого, например, тестами IQ) при хроническом отравлении свинцом.

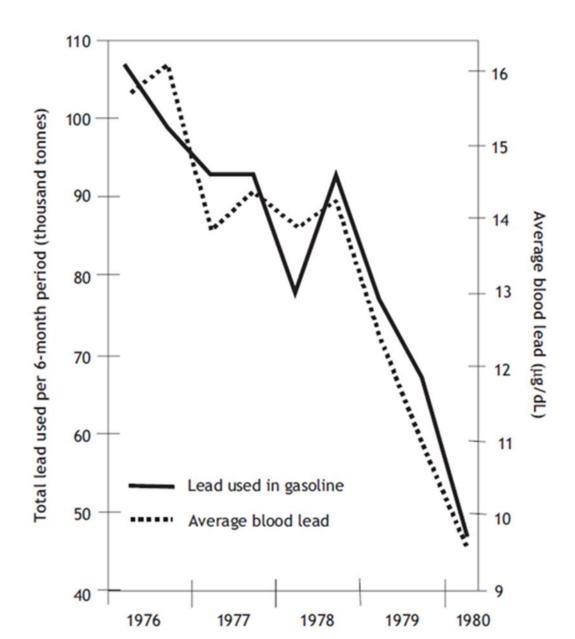


Пример информирования населения о результатах исследований по последствиям свинцового загрязнения для здоровья населения.

SHARON OKADA sokada@sacbee.com

Sources: Centers for Disease Control and Prevention: National Institutes of Health

- В 1970-1980-х годах в США были проведены широкомасштабные исследования свинцового загрязнения биосферы и его экологических последствий. Был выбран показатель, наилучший для характеристики состояния человеческого организма (содержание Рb в крови, мкг на 100 мл крови, мкг/дл).
- Установлены пути поступления свинца в организм через пищу, воду и воздух (пыль домашняя и уличная). Определены уровни поглощения организмом (у детей из пищи 30%). Для каждого из путей выявлен вклад разных источников Pb.
- В том числе, для уличной пыли главным источником оказалось использование этилированного бензина. а для домашней пыли краска на окнах и дверях (свинцовые белила).
- Дети самый уязвимый контингент для свинцового загрязнения.



- В США федеральным агентством СDС (Центры по контролю и профилактике заболеваний) устанавливается критический уровень содержания Рb в крови детей, при превышении которого назначается медикаментозное лечение в стационаре с последующей психолого-педагогической реабилитацией. В 1973 г. был утвержден уровень 40 мкг/дл, в 1985 г. он был снижен до 25 мкг/дл, в 1990 г. до 10 мкг/дл, в 2012 г. до 5 мкг/дл и в 2021 г. до 3,5 мкг/дл.
- Начиная с 1976 г., наблюдалось общее снижение содержания Рb в крови детей вследствие принятых экологических мер, в первую очередь поэтапного отказа на использование этилированного бензина на территории США.

- В СССР использование этилированного бензина было ограничено в 1975 г. запрещено в гражданском секторе на территории Москвы, Ленинграда и 30 крупнейших городов. Полный запрет его использования на территории России был введен законодательно с 1 июля 2003 г.
- Введение запретительных мер совпало по времени с изменением мирового автопарка, сделавшего невыгодным применение этилированного топлива.
- В настоящее время уровень свинцового загрязнения урбанизированных территорий в развитых странах снижается. При этом сохраняются локальные очаги, связанные с горнорудными и металлургическими производствами.
- Вопрос о безопасном уровне содержания свинца в крови до сих пор является дискуссионным. По некоторым оценкам, в доиндустриальное время этот уровень составлял около 0,016 мкг/дл. Сейчас средний популяционный уровень гораздо выше (от 0,8 до 3,2 мкг/дл). Ученые СDС (США) придерживаются концепции «беспорогового воздействия» Рb.

- Общий объем **добычи** первичного свинца увеличился за последние 20 лет в 1,5 раза и достиг 4,5 млн. т в год. Основные производители Китай (45%), Австралия (10%).
- Сбор и использование вторичного свинца пример эффективной организации рециклинга, в первую очередь за счет утилизации свинцовых аккумуляторов в автотранспорте.
- По данным за 2021 г., суммарное потребление Рb мировым хозяйством составило 12,4 млн. т, из которых 60% приходится на вторичное использование свинца.
- Главное направление **использования** свинца в мире производство свинцовых аккумуляторов для автомобилей [также танков и подводных лодок] (более 90% потребления). Свинец используется как пигмент красок (белил и сурика), для оболочек кабелей, для защиты от излучений, для изготовления пуль и дроби, и др.

Извлечение свинца из литосферы (>4 млн. т/год) существенно превышает глобальный мировой сток в океан (~0,9 млн. т/год).



Биогеохимический цикл свинца (По Р.Р.Бруксу)

Основные потоки в цикле Pb г	10
состоянию на 2000 г. (тыс. т/г) [по
Rauch, Pacyna, 2009]:	
- добыча Рb-руд	3700
- хвосты обогащения	850
- рециклинг (вторичный Pb)	2900
- отходы производства	230
- отходы пользователей	1400
Эмиссия в гидросферу:	
- естественная	1600
- стоки производственные	3
- стоки бытовые	20
Эмиссия в атмосферу:	
- естественная	77
- сжигание топлива	85
- выбросы производства	32
- автотранспорт – эмиссия	
max. в 1970-х годах	~400
сейчас $ ightarrow 0$	