

Тема 2. Элементы 2 группы

Свойства элементов 2 группы

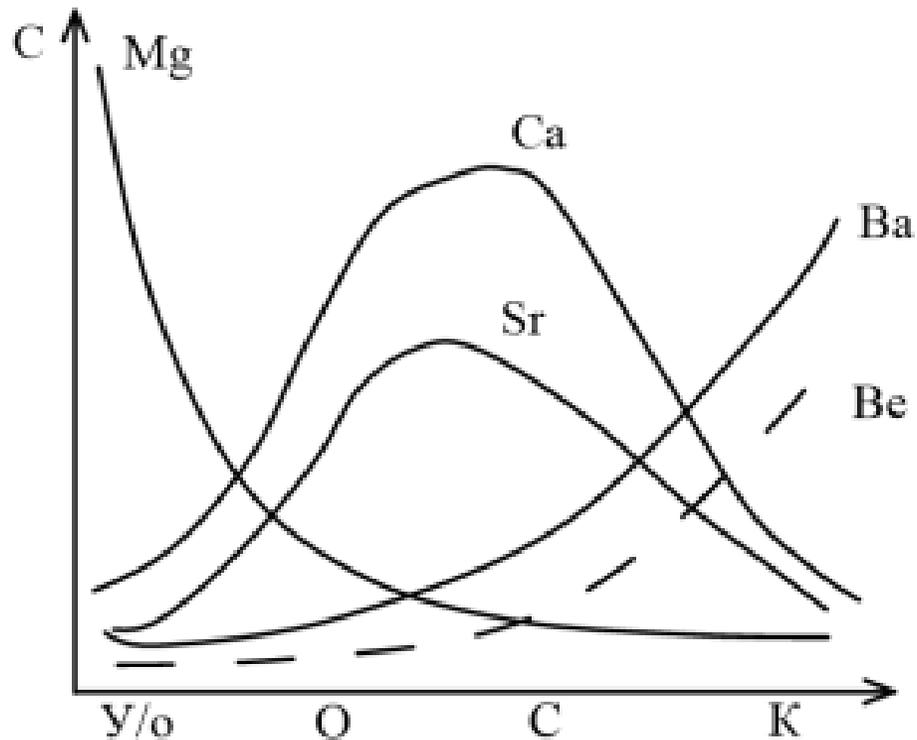
Элемент	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Атомный номер	4	12	20	38	56	88
Валентности	+2	+2	+2	+2	+2	+2
Радиус иона, Å	0,27	0.72	1,12	1,26	1,42	1.48
Координационное число	IV	VI	VIII	VIII-X	VIII-XII	–
Распространенность, г/т						
- Земная кора	3.5	1.79 %	2.71 %	290	580	10⁻⁶
- ультра-осн. г. п.	0.4	27,3 %	0,57 %	20	20	
- основные г. п.	0.5	4,08 %	7,1 %	300	240	
- средние г. п.	1.5	1,92 %	4,69 %	400	350	
- кислые г. п.	5	0,66 %	1,64 %	290	750	
- осадочные г. п.	3	1,54 %	2,94 %	220	640	
Вода океана, мг/кг	2×10 ⁻⁷	1 290	412	8	0,02	
ПДК, питьевая вода, мг/кг	0.0002	–	–	7	0.1	(0.2 Бк/кг)
Число минералов	118	571	1167	112	215	–
Добыча, т в год		~32 000 000*	~4 500 000 000		~8 500 000*	
* - без США	330	Магнезит, брусит, тальк, асбест	Цемент, известь, стройматериалы	520 000*	барит	–

Общие свойства элементов 2 группы

- Элементы 2 группы – типичные литофилы.
- Mg и Ca в Земной коре – макроэлементы; Be, Sr, Ba, Ra – микроэлементы.
- Электронные оболочки атомов элементов имеют два валентных электрона. Из-за невысокого потенциала ионизации атомы легко отдают их, и в природе присутствуют в виде ионов с единственной валентностью +2.
- Из-за низкой электроотрицательности в соединениях они образуют ионные связи.
- Сильное изменение радиуса ионов по группе препятствует изовалентному изоморфизму, и элементы группы оказываются в разных геохимических ассоциациях: Be // Mg // Ca – Sr // Ba - Ra.
- Макроэлементы Mg и Ca – минерогенные, микроэлементы Be, Sr и Ba – умеренно минерогенные (изоморфные хозяева – Al, Ca и K, соответственно), Ra – рассеянный ультра-микроэлемент.

Общие свойства элементов 2 группы

- Растворимости солей элементов 2 группы с главными минеральными анионами природных вод существенно различаются. При этом для гидроксидов ряд растворимости: $\text{Be} < \text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$, а для сульфатов и карбонатов – порядок обратный: $\text{Be} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$, Ra . Среди фторидов аномально низкую растворимость имеет CaF_2 . Хлориды всех элементов сильно растворимы, и в природе хлориды Mg и Ca встречаются крайне редко.



- В магматическом процессе судьба элементов 2 группы существенно различна. При кристаллизационной дифференциации Mg теряется из остаточного расплава, Be и Ba – накапливаются в расплаве, Ca и Sr проходят через максимум. Столь разное поведение обязано различию кристаллохимических свойств элементов группы, приводящему к вхождению в разные породообразующие минералы.

Общие свойства элементов 2 группы

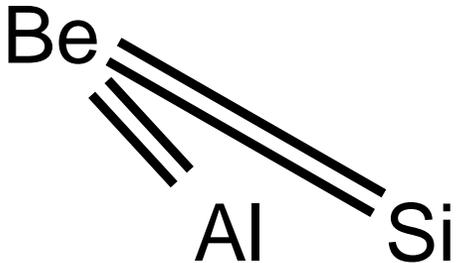
- В природных водах Mg и Ca – активные мигранты, входят в число главных катионов морских и речных вод, мигрируют преимущественно в виде свободных катионов. Be и Ba, напротив, присутствуют в природных водах в очень низких концентрациях из-за образования труднорастворимых соединений.
- Ca и Mg относятся к биологически активным элементам (Ca входит в состав минералов, слагающих внутренний и внешний скелет многих таксономических групп организмов; Mg входит в хлорофилл фотосинтезирующих растений и сине-зеленых).
- Биогеохимические функции микроэлементов группы не установлены; они рассматриваются как экологически безразличные.
- Be – элемент 1 класса токсичности, для всех остальных элементов группы токсичность в природе не проявлена.

Бериллий

- Ве принадлежит к группе «дефицитных элементов» – он имеет очень низкую космическую распространенность (0.025 ppm в углистых хондритах) из-за «выгорания» при нуклеосинтезе в звездах. При дифференциации мантии Земли он сильно перераспределяется в Земную кору (3,5 ppm).
- Бериллий – имеет единственный стабильный изотоп (^9Be). Кроме него, в природе обнаружен долгоживущий изотоп ^{10}Be ($\tau_{1/2}=1,51$ млн. лет), образующийся в атмосфере при воздействии космического излучения. Это изотоп удалось использовать для датирования геологических процессов, в том числе – для измерения скорости осадконакопления в пелагических частях океана. Присутствие ^{10}Be в молодых островодужных лавах послужило доказательством реальности затягивания океанских осадков в зоны субдукции и участия их в процессах плавления под островодужными вулканами.

Бериллий

- Ион Be^{2+} имеет маленький кристаллохимический радиус (0.27 \AA), что препятствует его изовалентному изоморфизму с другими элементами группы. В структурах алюмосиликатов возможен гетеровалентный изоморфизм в тетраэдрических позициях Be с Al^{3+} (0.39 \AA) и Si^{4+} (0.26 \AA). Отсутствие хорошего изоморфного хозяина предопределяет накопление Be в остаточных расплавах и появление собственных минералов в пегматитах и контактовых метасоматитах (вплоть до образования месторождений).

- Возможные схемы изоморфизма: 

- Известно 118 собственных минералов бериллия (2015 г.), из них наиболее важные –
 - берилл – $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
 - фенакит – Be_2SiO_4

Бериллий

- В магматических процессах бериллий накапливается в остаточных расплавах. В постмагматических процессах – в пегматитах и скарнах – возникает большое разнообразие бериллиевых минералов (особенно – в щелочных пегматитах).
- В средне- и низкотемпературных процессах бериллий практически не мигрирует из-за отсутствия устойчивых форм переноса.
- При выветривании и в поверхностных водах бериллий проявляет себя как элемент – гидролизат, и переносится в виде взвеси.
- Биохимические функции бериллия не установлены.

Бериллий

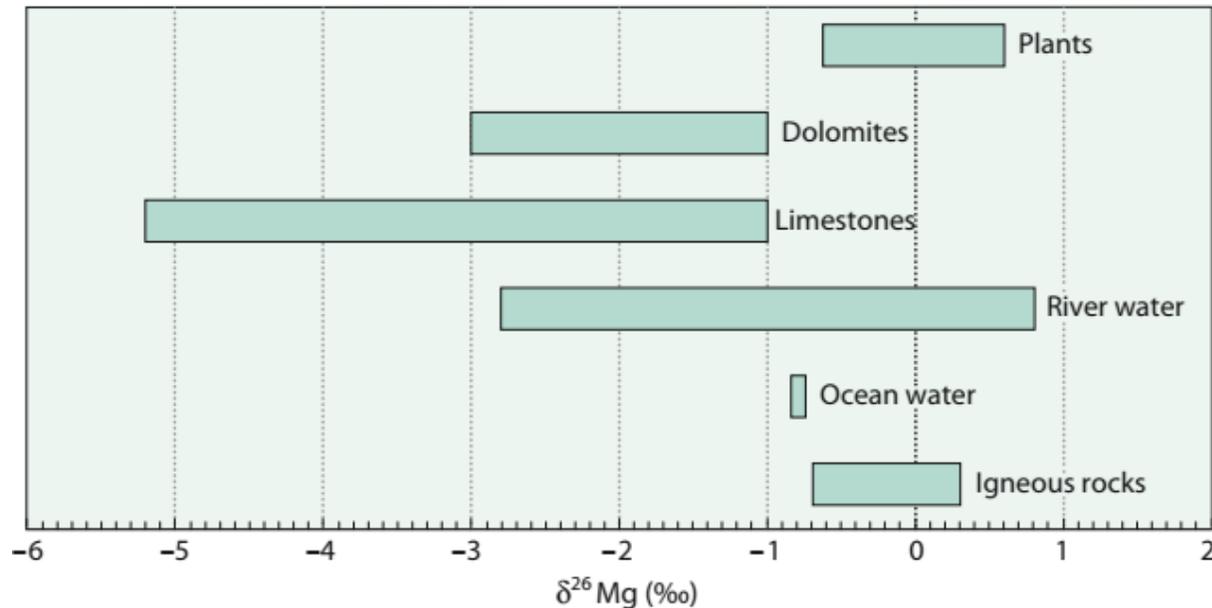
- Бериллий считается чрезвычайно токсичным элементом, в природных водах он относится к 1 классу опасности. Токсическое действие Be связывают с возможностью его вхождения в некоторые ферменты вместо Mg.
- Установлено ярко выраженное аллергенное и канцерогенное действие бериллия. Поступление в органы дыхания пыли и летучих веществ, содержащих бериллий вызывает тяжелое профессиональное заболевание - *бериллиоз*.
- Поглощенный организмом бериллий частично выводится с мочей, однако значительная часть его фиксируется в скелете и тканях легких (при поступлении из воздуха в виде металлической пыли). Период полувыведения при этом достигает 450 дней.

Бериллий

- **Использование.** Применение бериллия и его соединений ограничено высокой стоимостью и потенциальной токсичностью.
- Сплавы меди с добавкой бериллия (бериллиевые бронзы) обладают высокими механическими свойствами и рядом других ценных свойств, и используются для изготовления высококачественных измерительных инструментов, пружин и др.
- Бериллий используют в качестве отражателя нейтронов в атомных реакторах и некоторых конструкциях атомного оружия.
- Бериллий слабо поглощает рентгеновское излучение, поэтому его используют в рентгеновских трубках и в датчиках рентгеновского излучения (материал мембран).
- **Добыча.** Объемы производства бериллия и его соединений находятся на уровне 300 т в год, и не проявляют тенденции в существенному росту. Основные производители бериллия – США (пегматитовые и скарновые месторождения) и Китай.
- Повторное использование бериллия (рециклинг), несмотря на его высокую стоимость, невелико (около 25% потребления). В индустриальных странах начаты программы, направленные на увеличение доли рециклинга.

Магний

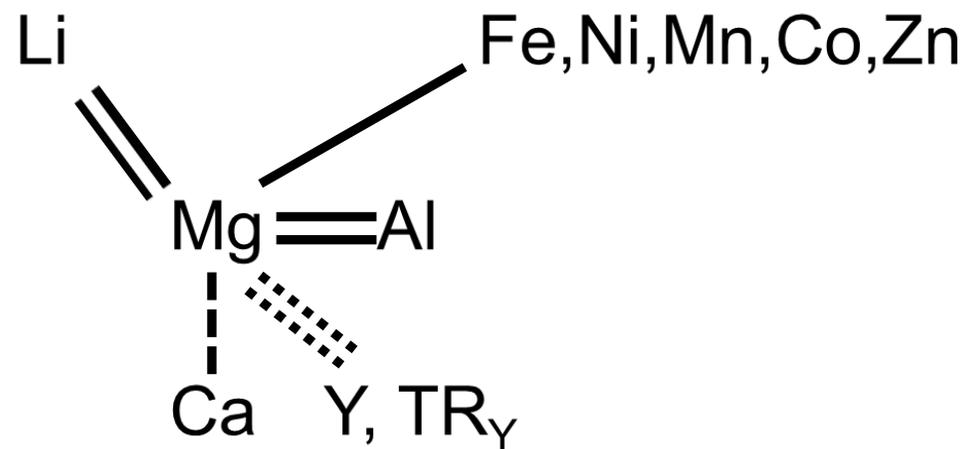
- Mg – один из главных элементов в Солнечной Системе и в мантии Земли. Земная кора содержит магния относительно меньше, но, тем не менее он является макрокомпонентом всех природных экосистем.
- Mg имеет 3 стабильных изотопа: ^{24}Mg (78.99 %), ^{25}Mg (10,00 %) и ^{26}Mg (11,01 %). В природе выявлены небольшие вариации изотопного состава магния (Hoefs, 2018).



- Однако в геохимических исследованиях этот показатель до сих пор не используется.

Магний

- Ион Mg^{2+} имеет кристаллохимический радиус 0.72 \AA , и в кристаллической структуре силикатов занимает октаэдрическую позицию. В этой позиции он способен к изоморфному замещению с Fe^{2+} (0.78 \AA) и другими элементами группы железа (Ni, Co, Mn, Zn). В то же время изовалентный изоморфизм Ca^{2+} (1.12 \AA) оказался весьма ограниченным.
- Гетеровалентный изоморфизм с Al^{3+} (0.535 \AA в октаэдрической позиции) наблюдается в таких классах минералов, как сложные оксиды и листовые силикаты. Mg в слюдах выступает изоморфным хозяином для Li.
- Схема изоморфизма Mg:



Магний

- Принципиальное значение для геохимии магния является его геохимическая связь с элементами группы железа и очень ограниченный изоморфизм с Ca. Вследствие этого в силикатных и алюмосиликатных породах магний присутствует в темноцветных минералах (оливине, пироксенах, амфиболах, хлоритах и “темных” слюдах), тогда как Ca, Sr, Ba, вместе с Na и K – в лейкократовых минералах (полевых шпатах, “белых” слюдах). Это разрывает геохимические судьбы элементов 2 группы.
- Mg – породообразующий элемент, он имеет 571 собственный минерал (на 2015 г.), в том числе важные породообразующие минералы:
 - оливин – $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
 - орто- и клинопироксены – $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$
 - роговая обманка, серпентин, тальк
 - хлориты, слюды (биотит, флогопит и др.)
 - карбонаты – магнезит MgCO_3 , доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Магний

- В магматических процессах первые, наиболее высокотемпературные минералы, выделяющиеся из расплавов – это носители Mg и Fe оливин и пироксены. Поэтому при магматической дифференциации наиболее богаты магнием ультраосновные породы, и в ходе дифференциации концентрация магния в расплавах резко убывает.
- В гидротермальном процессе Mg – консервативный элемент, прочно фиксирующийся в породе. В гидротермальных растворах, как показали исследования подводных гидротерм («черных курильщиков») магний практически не переносится.
- При выветривании силикатных пород магний постепенно выносится. В поверхностных водах Mg – хороший мигрант, в океане это второй по концентрации катион. Геохимическое поведение Mg и Ca в осадочном процессе существенно различно из-за того, что Mg не имеет биологического механизма осаждения – он не входит в скелеты водных организмов. Широко распространенные в осадочной оболочке доломиты, по имеющимся данным – результат диа-катагенетического процесса доломитизации кальцита.
- В водных растворах магний присутствует в основном в виде свободного катиона. Осаждение его из воды при испарении происходит на самом последнем этапе испарения, редко реализующемся в природе (пермские соли Прикаспийской низменности, миоценовые эвапориты под дном Средиземного моря).
- Магний участвует в биохимических процессах. Наиболее важное его проявление – он входит в молекулу хлорофилла. Дефицит магния в биосфере наблюдается очень редко (эндемический хлороз растений на торфяных почвах).

Магний

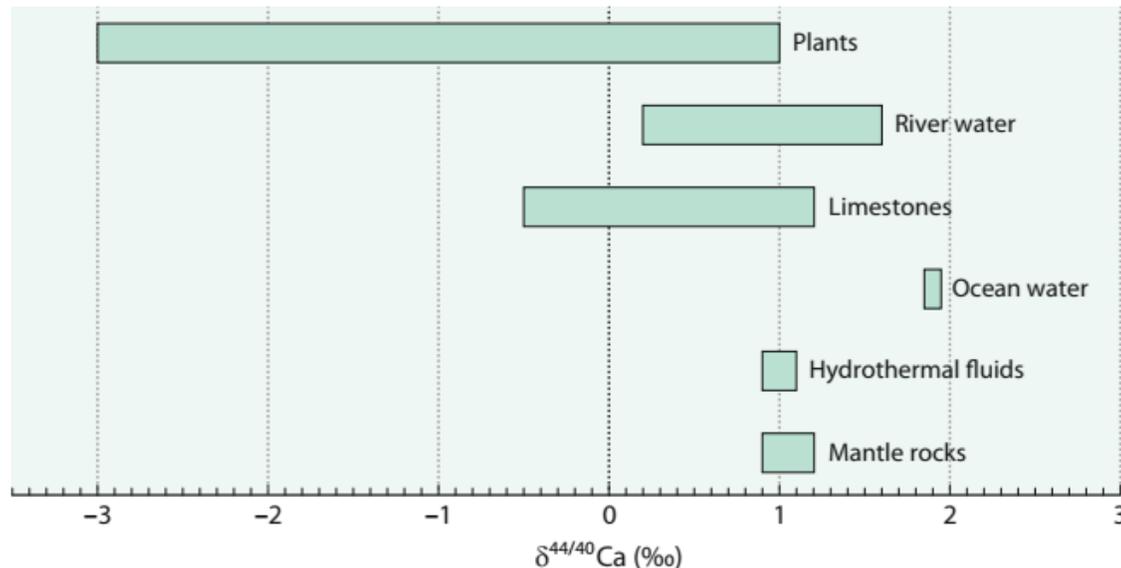
- Магний - редкий пример **экологической минералогии** – когда воздействие на здоровье человека определяется **минеральной формой** вещества. В случае магния – это асбест – выделение минералов в форме волокнистых кристаллов. Известны асбесты разного минерального состава – серпентиновые, тальковые и амфиболовые.
- Интерес к этим минералам связан с их важными технологическими свойствами – жаростойкостью, устойчивостью к кислотам и углеводородам (топливным, маслам). Эти качества породили стремление использовать асбесты для противопожарных прокладок, специальной одежды, разного рода фильтров, в производстве волокнистых изделий в промышленном и бытовом строительстве (шифер).
- Однако в начале XX века было обнаружено канцерогенное действие асбестовой пыли на легкие человека (в профессиональных условиях). Оно было связано с повреждениями легочных тканей тончайшими иголочками – обломками волокон асбеста. Наиболее опасными оказались амфиболовые асбесты.
- Это привело к постепенному отказу от использования асбестов в жилищном строительстве (шифер) и бытовой технике. В промышленности асбесты продолжают использоваться (например, для электродов в электролизных установках, в масляных фильтрах) из-за отсутствия эквивалентной замены.

Магний

- **Добыча и использование.**
- Магний в виде металла (сплавов) и в соединениях широко применяется в современном мировом хозяйстве. В качестве конструкционного материала широко используется дюралюминий - сплав Al с Mg, Mn и Cu, легкий и механически прочный (около 1 млн. т).
- Основной объем добычи и использования соединений Mg – это производство огнеупорной футеровки для металлургии (магнезит, брусит – 22 млн. т в год, снизилось в 2020-2022 гг. из-за кризиса).
- Разнообразное применение в технике и быту имеет тальк (как наполнитель) – в керамических катализаторах, производстве красок, бумаги, пластиков, резины, косметики. Общий объем добычи тальк-содержащих руд находится на уровне 7 млн. т в год.
- Суммарная добыча и использование асбестов, при тенденции к сокращению (из-за канцерогенности), остается на уровне 1,3 млн. т в год.
- Основные добывающие страны по магниевым минералам – Китай, США, Россия, Турция, Бразилия.

Кальций

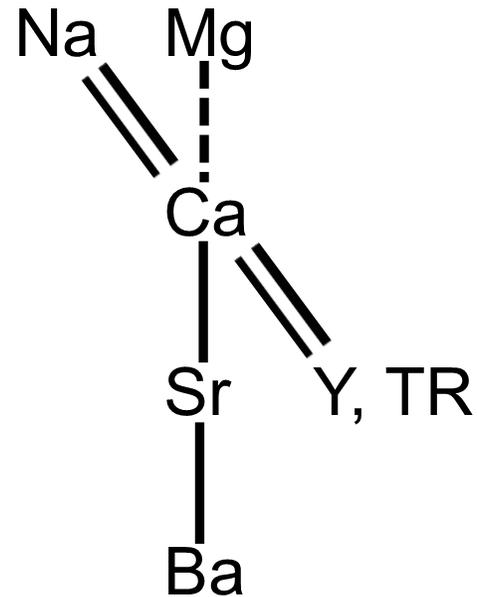
- Ca в Земной коре – один из главных макроэлементов.
- Ca имеет шесть стабильных изотопов – ^{40}Ca (96,94 %), ^{42}Ca (0,647 %), ^{43}Ca (0,135 %), ^{44}Ca (2,08 %), ^{46}Ca (0,004 %) и ^{48}Ca (0,187 %). Изотопные вариации для кальция обнаружены в космохимических объектах. На Земле изотопные вариации имеют очень ограниченные масштабы (Hoefs, 2018).



- Природа этих вариаций еще недостаточно изучена, и в практике геологических и экологических исследований они не используются.

Кальций

- Для Ca характерен хороший изовалентный изоморфизм с Sr и Ba, и хороший гетеровалентный изоморфизм с Na, Y и редкоземельными элементами:



- В результате кальциевые минералы часто содержат большой спектр примесей (например, в магматическом апатите – Sr, TR).

Кальций

- Ca – один из самых минералогических элементов, он имеет 1167 собственных минералов (на 2015 г.). В их числе важнейшие породообразующие минералы:
 - плагиоклаз – $(Ca,Na)(Al,Si)AlSi_2O_8$
 - клинопироксены – $Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$
 - эпидот, актинолит
 - карбонаты – кальцит, арагонит $CaCO_3$, доломит $CaMg(CO_3)_2$
 - сульфаты – гипс, ангидрит
 - апатит, флюорит и др.

Кальций

- При магматической дифференциации накопление кальция проходит через максимум в породах основного состава, где его главная минеральная форма – основной плагиоклаз.
- В гидротермальном процессе кальций, как и натрий, является хорошим мигрантом, и существенно накапливается в гидротермальных растворах.
- При выветривании магматические и метаморфические минералы кальция разрушаются, и кальций переходит в поверхностные воды, где, как правило оказывается основным катионом. В морской воде и соленых водах континентальных озер подвижность кальция ограничена невысокой растворимостью его минералов, в первую очередь – кальцита и гипса.
- Кальций – один из главных элементов в осадочных породах, в первую очередь, благодаря большому вкладу карбонатных пород. Механизм образования подавляющей части осадочных карбонатов – биогенный, это раковины и скелеты планктона, кораллов, моллюсков.

Кальций

- Кальций – важнейший биогенный элемент, необходимый растениям и животным. Основная биологическая функция кальция в организмах животных – образование внутреннего скелета из микрокристаллитов гидроксил- и фтор-апатита или внешнего скелета (раковин) из кальцита, арагонита или апатита, также образование известковой скорлупы яиц пресмыкающихся и птиц.
- Недостаток кальция в организме человека вызывает остеопороз, в младенчестве – рахит, ухудшает свертываемость крови, приводит к ряду других нарушений.
- В наземных и водных экосистемах дефицит кальция, как правило, не проявляется.
- Известно эндемическое заболевание человека, возможно, связанное с дефицитом кальция в воде и продуктах питания – урвская болезнь (по месту, где она впервые была описана), или болезнь Кашина-Бека . Территория проявления заболевания в Забайкалье и Северном Китае характеризуется развитием лейкократовых гранитов и гнейсов и отсутствием осадочных пород. Заболевание проявляется как специфическая форма рахита с поражением суставов, осложняется тяжелым протеканием респираторных заболеваний. Причиной эндемического заболевания считается дефицит кальция, при котором его функции в организме частично замещаются стронцием. [В литературе обсуждается альтернативное объяснение причины этого эндемического заболевания, как дефицита селена при избытке фосфора и марганца.]

Кальций

- **Использование.** Соединения кальция в огромных масштабах используются для получения строительных материалов, в том числе – цемента (мировое производство – 4,1 млрд. т в 2023 г., снизилось из-за мирового кризиса), извести (430 млн. т), гипса, алебастра и отделочных материалов на их основе (160 млн. т), пиленого камня (мрамора и известняка).
- Известняк используется в металлургической промышленности как флюс при выплавке чугуна и стали.
- Карбонат и гидроксид кальция используются в химической промышленности как самые дешевые и технологичные реагенты для нейтрализации кислотных стоков и газовых выбросов.
- Многие химические элементы добываются из Земной коры в виде кальциевых солей: апатита (P), флюорита (F), шеелита (W).

Кальций

- **Экологические проблемы производства цемента.** Основную экологическую опасность представляют выбросы цементной пыли при его производстве. Источниками пыли являются вращающиеся печи для обжига клинкера и цементные мельницы.
- Цементная пыль при попадании в органы дыхания человека прилипает к стенкам бронх и альвеол. При этом она гидратируется, и создает щелочную среду ($\text{pH}=12$). Это приводит к комбинированному механическому и химическому поражению тканей, и заболеваниям – пневмокониозу (цементозу), фиброзу тканей, хроническому бронхиту, бронхиальной астме и др.).
- Основная мера противодействия – установка фильтров на отходящие газы цементных печей. Также необходимо использование респираторных средств защиты персонала.
- **В почвах** соединения кальция выступают как антагонисты тяжелых металлов, снижая их биологическую доступность. Это открывает возможности ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами посредством агротехнических приемов (известкования, внесения суперфосфата).

Пылевое загрязнение г. Новороссийска – крупнейшего центра цементной промышленности.

Г. Новороссийск, 1982 г.



Стронций

- Sr в Земной коре относится к категории «больших» микроэлементов. Геохимически он сходен с кальцием, но поскольку его распространенность в Земной коре в 100 раз меньше, чем кальция, Ca обычно выступает как элемент-«хозяин», а стронций – как спутник.
- Тем не менее, в природе известны ситуации, когда при фракционировании вещества стронция становится достаточно много в геологических системах для образования собственных минералов (например, в щелочных породах).
- Стронций имеет четыре стабильных изотопа: ^{84}Sr (0,56 %), ^{86}Sr (9,86 %), ^{87}Sr (7,00 %) и ^{88}Sr (82,58 %). Из-за того, что ^{87}Sr является радиогенным (бета-распад долгоживущего ^{87}Rb), пропорции изотопов слабо меняются в геологическом времени, что используется для определения изотопного возраста пород рубидий-стронциевым методом. Рассчитываемый в этом методе параметр $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ используется как важный генетический индикатор выделения пород мантийного происхождения.
- Радиоактивный изотоп ^{90}Sr ($\tau_{1/2}=28,8$ года) – продукт деления урана. Выбросы этого радионуклида в окружающую среду при испытаниях атомного оружия и авариях на АЭС и радиохимических заводах представляют большую экологическую опасность.

Стронций

- Кристаллохимический радиус иона Sr^{2+} (1.26 Å) близок к радиусам ионов Ca^{2+} (1.12 Å) и Ba^{2+} (1.42 Å), что определяет их хороший взаимный изоморфизм.
- Sr имеет 112 собственных минералов (на 2015 г.), из которых относительно распространенными являются:
 - стронцианит – SrCO_3
 - целестин – SrSO_4
 - лампрофиллит – $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{Na}(\text{Na},\text{Fe},\text{Mn})_2\text{Ti}[\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2](\text{O},\text{OH},\text{F})_2$

Наибольшее разнообразие минералов стронция обнаружено Ловозерском и Хибинском щелочных комплексах.

В качестве изоморфной примеси стронций присутствует в магматическом апатите (Хибины), что создает некоторые проблемы при использовании произведенного из него суперфосфата.

Стронций

- В природных процессах Sr в значительной степени повторяет геохимическое поведение кальция. При магматической дифференциации стронций в начале процесса накапливается в остаточном расплаве, но при кристаллизации плагиоклазов из расплава уходит. В отличие от кальция, максимальное содержание которого обычно наблюдается в основных породах, максимум стронция смещен к средним породам.
- В гидротермальном процессе стронция рассеивается. В низкотемпературных гидротермальных месторождениях известно отложение жильного стронцианита.
- В осадочном процессе стронций является хорошим мигрантом, в водных растворах он переносится в основном в виде свободного катиона.
- При образовании биогенных карбонатов стронций хорошо входит изоморфно в арагонит. При диагенезе и катагенезе, когда арагонит перекристаллизовывается в кальцит, изоморфная емкость которого по Sr существенно меньше, стронций вытесняется из твердой фазы и обогащает поровые воды морских осадков.

Стронций

- Специфические биохимические функции Sr неизвестны. В живых организмах он может выступать, как конкурент Ca.
- В организме человека стронций фиксируется в костях. При избыточном содержании (конкуренции с кальцием) возможно заболевание *стронциевый рахит*, приводящее к искривлению и повышенной хрупкости костей. Для питьевой воды установлен ПДК по стронцию (7 мг/л).
- Использование стронция в настоящее время весьма ограничено. Две трети добываемого количества целестина и стронцианита сейчас уходит для получения тяжелых буровых растворов (как более дешевая замена барита – см. раздел «Барий»).
- Стронций применяется в электротехнике и электронике для производства керамических ферритовых магнитов, пиротехнических составов, пигментов, в специальных сплавах и стеклах.
- Мировая добыча стронция в виде целестина и стронцианита находится на уровне 500 тыс. т (2023 г.), основные производители – Испания и Иран (для нужд нефтяной отрасли).

Стронций

- Интерес к добыче и использованию стронция в последние десятилетия периодически вспыхивал в связи с разработками перспективных технологий. В 2005-2010 гг. такое событие было связано с разработками в области «высокотемпературной» сверхпроводимости. Однако эти надежды до сих пор не оправдались.

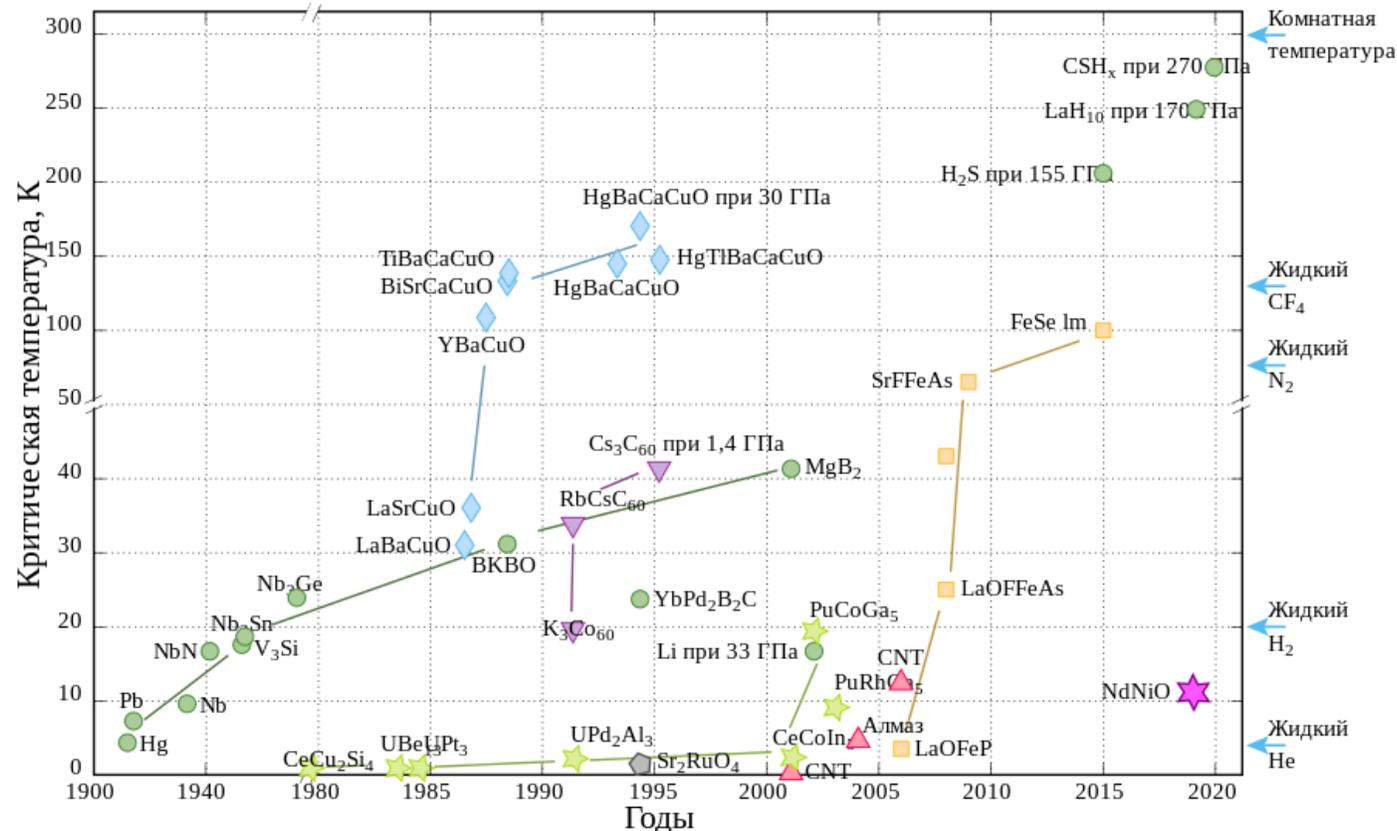
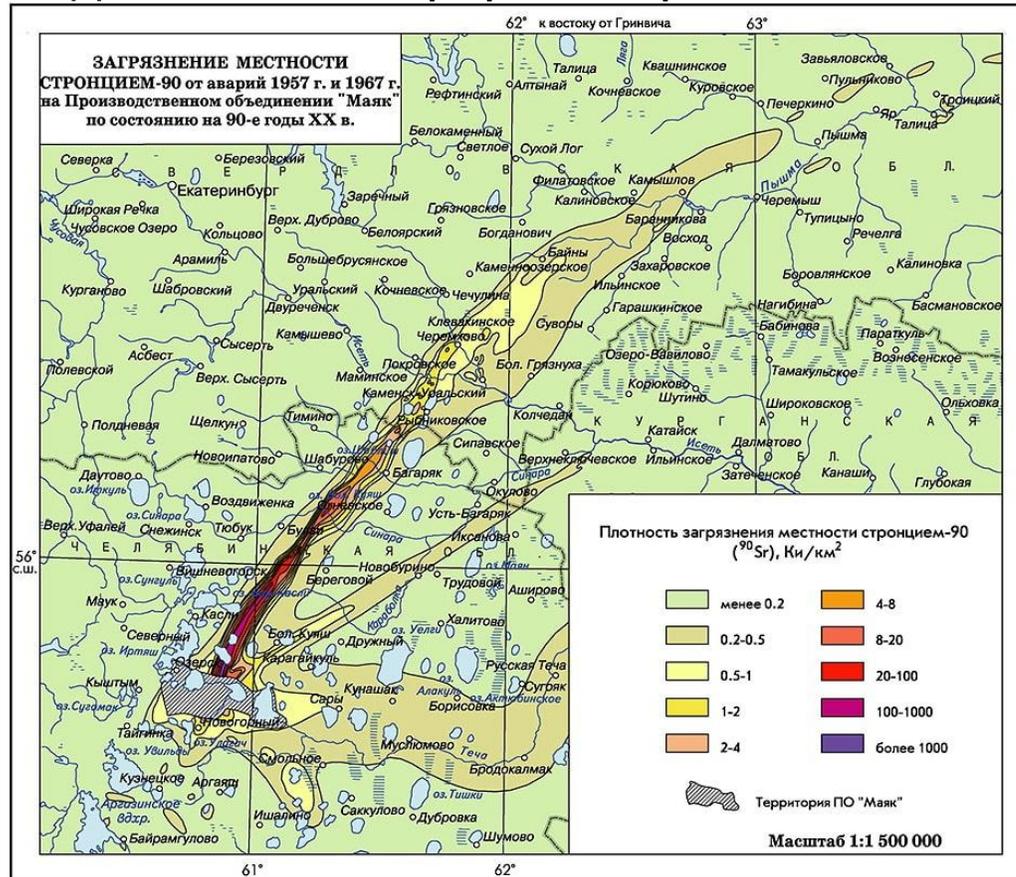


График открытий в области сверхпроводимости. Керамические оксидные составы и арсенидные составы с участием стронция рассматривались как перспективные для сверхпроводимости.

В 2023 году корейские учёные сообщили, что им удалось создать сверхпроводник, работающий при температуре 127°C и стандартном атмосферном давлении. Сверхпроводник имеет модифицированную структуру на основе свинцово-апатитового материала и получил обозначение LK-99. Однако этот результат не имеет еще независимого подтверждения.

Стронций

- Существенную экологическую проблему представляет глобальное рассеяние радионуклида ^{90}Sr . Этот изотоп является одним из главных продуктов деления урана. При попадании в окружающую среду ^{90}Sr способен легко переноситься в растворенной форме и сорбированным на минеральных частиц, и медленно выводится из биосферы. В организме человека ^{90}Sr способен фиксироваться в костях.



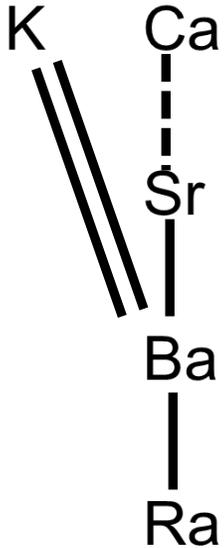
Карта загрязнения почвы стронцием-90 на 1997 г. Восточно-Уральский радиационный след аварий на ПО «Маяк» (г.Кыштым) в 1957 и 1967 гг.

Барий

- Космическая распространенность бария аномально высока для тяжелых элементов (2,34 ppm). При дифференциации мантии Земли барий избирательно обогатил кору Земли еще на два порядка. В итоге барий в Земной коре квалифицируется как «большой» микроэлемент, и распространенность его больше, чем у Sr.
- Барий имеет 7 стабильных изотопов с массами от 130 до 138 (преобладает самый тяжелый ^{138}Ba (71.7 %)). Искусственно получены короткоживущие радиоактивные изотопы с массами от 114 до 153 (практического значения не имеют). Фракционирование изотопов бария в природе не выявлено.

Барий

- Барий дает самый крупный катион во 2 группе (1.42 \AA), однако различие в радиусах с Sr^{2+} и Ca^{2+} не слишком велико. Поэтому в природе проявлен изовалентный изоморфизм в ряду Ca-Sr-Ba-Ra. Для геохимии бария также весьма существенна близость радиуса Ba^{2+} к радиусу K^+ (1.51 \AA), что открывает возможность гетеровалентного изоморфизма между этими элементами (в группах полевых шпатов и цеолитов). Схема изоморфизма для бария:



Барий

- Ва имеет 215 собственных минералов (на 2015 г.), из которых распространенными являются два минерала:
 - барит – BaSO_4
 - витерит – BaCO_3

Известны также низкотемпературные бариевые цеолиты.

Изоморфная примесь Ва систематически обнаруживается в низкотемпературных щелочных полевых шпатах, калиевых слюдах и цеолитах.

- По поведению в магматическом процессе барий повторяет судьбу калия. При магматической дифференциации он накапливается в остаточных расплавах и изоморфно фиксируется в калиевых слюдах и калиевом полево шпате. Собственные минералы бария в магматическом процессе не образуются.

Барий

- В гидротермальном процессе барий хорошо переносится в гидротермальном растворе в отсутствие сульфатов. Известно образование виверитовых жил и бариевых цеолитов во вмещающих породах в низкотемпературных гидротермальных месторождениях. Для гидротермально-осадочных месторождений очень типично осаждение барита на выходе гидротерм на морском дне. Эти явления сейчас хорошо изучены на примере образования «белых курильщиков» в современном океане. Гидротермально-осадочные барит-полиметаллические месторождения являются одним из основных промышленных источников барита.
- В осадочном процессе миграционная подвижность бария резко ограничена низкой растворимостью барита. При этом зернышки акцессорного барита обычны в осадочных породах самого различного состава.
- Биогеохимические функции бария не изучены, и его роль в биосфере остается неизвестной.

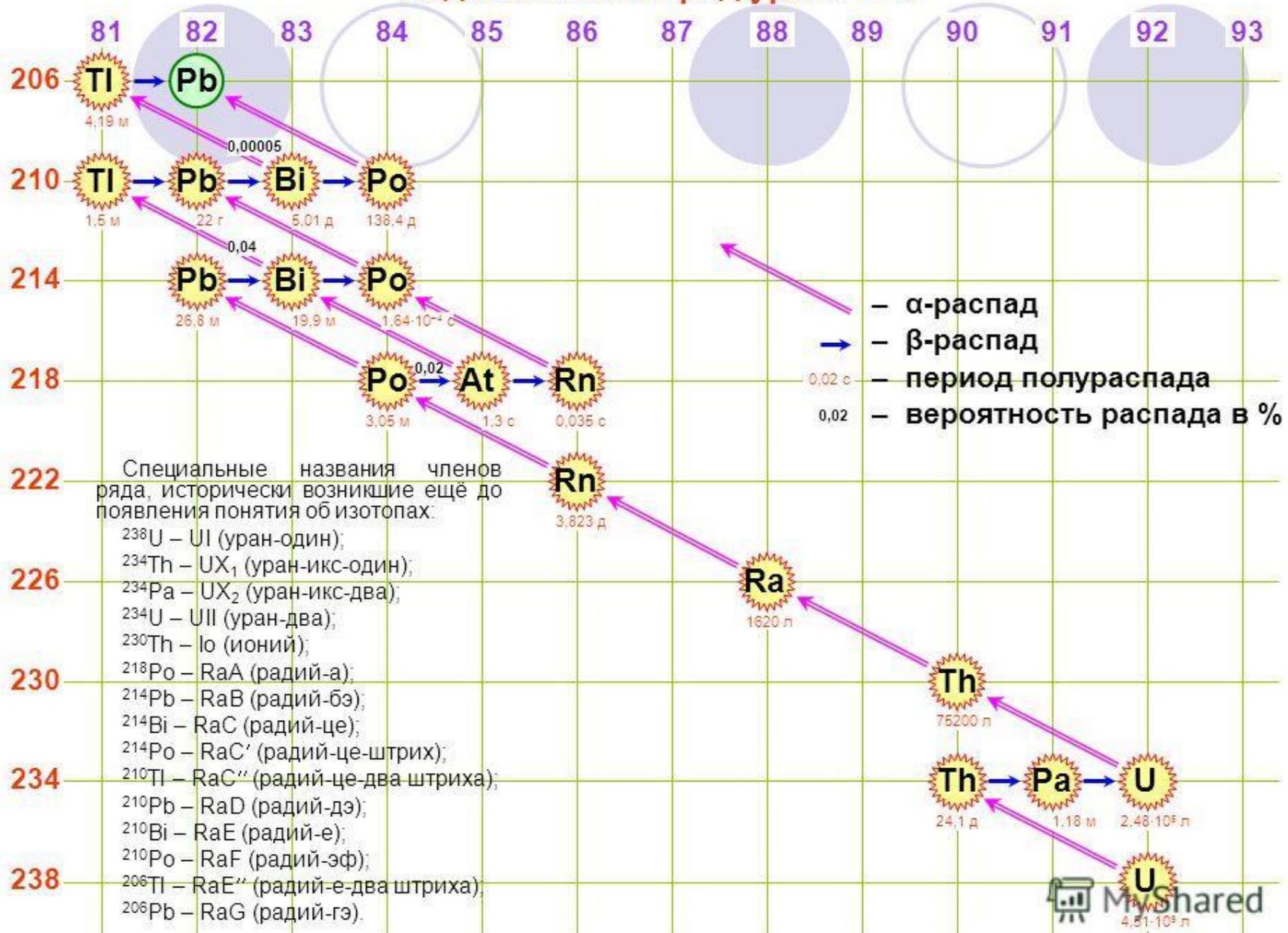
Барий

- Растворенный барий считается сильным токсикантом. В питьевой воде для него установлен ПДК 0,1 мг/л. Однако реальные концентрации бария в пресных поверхностных водах никогда не достигают таких величин вследствие обилия сульфатов в водах и низкой растворимости барита.
- Эта низкая растворимость позволяет безопасно использовать суспензию барита в медицине как рентгеноконтрастное вещество при рентгенографии желудочно-кишечного тракта.
- Основная область **применения** бария (~90%) – приготовление тяжелых буровых растворов на основе барита для нефтяного и газового бурения в сложных горно-геологических условиях. Потребности в барите для этих целей в течение последних трех десятилетий была на уровне 6 – 9,5 млн. т в год, и испытывала сильные колебания в связи с общим состоянием мировой экономики (зависимость от масштабов инвестиций в глубокое нефтяное бурение).
- В существенно меньших масштабах барит используется для производства дорогих сортов бумаги, красок, в качестве наполнителя в резине, и для радиационной защиты на рентгеновских установках.
- Основные производители барита – Индия, Китай, Марокко.

Радий

- Радий – самый тяжелый элемент 2 группы. Все изотопы радия – радиоактивные и короткоживущие в геологических масштабах времени. Поэтому концентрация радия в геологических объектах определяется в основном соотношением скоростей его радиоактивного распада и образования при распаде предшественников. Как правило, концентрация радия в геологических объектах настолько мала, что не обнаруживается химическими методами, а только по измерениям радиоактивности образцов.
- Известно 35 изотопов радия, из которых 4 – с массами 233, 234, 238 и 238, существуют в природе, поскольку входят в ряды распада ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . Главное значение по уровню создаваемой радиоактивности имеет изотоп ^{226}Ra ($\tau_{1/2}=1620$ лет) из ряда распада ^{238}U .

Радиоактивный ряд урана ^{238}U



Радий

- Если исходные радиоактивные U и Th и продукты их распада находятся в закрытой системе, в рядах распада устанавливается *радиационное равновесие*, при котором частоты распадов для всех звеньев рядов равны. В открытых системах продукты распада могут мигрировать, и накапливаться на геохимических барьерах.
- Для такого накопления необходимо сочетание двух свойств – контрастной миграционной подвижности элемента в геологических средах и достаточного для заметной миграции времени жизни (периода полураспада). Радий – единственный элемент в рядах распада U и Th, обладающий такими свойствами.

Радий

- По своим геохимическим свойствам радий очень похож на барий, он легко мигрирует в водной среде в отсутствие сульфат-иона.
- Вследствие близости кристаллохимических радиусов радий проявляет изовалентный изоморфизм в минералах бария («радиобарит») и кальция («радиокальцит»).
- Радий – хороший мигрант в бессульфатных подземных водах, к категории которых во многих случаях относятся пластовые воды нефтяных месторождений. При эксплуатации таких месторождений на стенках добывающих скважинах часто образуются осадки труднорастворимых минералов – кальцита, барита и др. Эти осадки склонны захватывать радий из водо-нефтяной эмульсии, поднимающейся по скважинам. Радиоактивность осадков солей, извлекаемых из труб при ремонте заросших скважин, представляет опасность для обслуживающего персонала. Захоронение этих осадков должно проводиться по специальным правилам.
- В настоящее время радий не добывается и не имеет сферы применения из-за радиационной опасности.

