Тема 8. Группа железа

	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 железа включает 7 химических элементов – Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni, принадлежащих 4-му периоду Таблицы Менделеева, от 4-й до 8-й групп.
- Объединение этих элементов в общую геохимическую ассоциацию обязано характеру заполнения их электронных оболочек – 3*d*-оболочки (при пустой 4*p*-оболочке). Вследствие этого для элементов характерно наличие нескольких валентных состояний.
- В условиях Земной коры элементы группы железа проявляют свои низшие валентности - +4 у Ti, +3 у V и Cr, +2 у Mn, Fe, Co и Ni. При этом ионные радиусы у них оказываются близкими - от 0,6 до 0,8 Å, что в кислородных соединениях соответствует вхождению в октаэдрические позиции (КЧ VI). В результате в эндогенных процессах между элементами группы возможны изовалентные и гетеровалентные изоморфные замещения, и элементы группы железа образуют в Земной коре ***устойчивую геохимическую ассоциацию***.

Свойства элементов группы Fe

Элемент	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**
Атомный номер	22	23	24	25	26	27	28
Валентности	+3, **+4**	**+3**,+4,**+5**	**+3, +6**	**+2**,+3,**+4**	**+2, +3**	**+2, +3**	**+2**
Радиус иона, Å	0,67 0.605	0.64	0,615	0,83 0,39	0,78 0,49	0,745	0,69
Координационное число	VI	VI IV	VI IV	VI IV	VI IV	VI	VI
Распространенность, г/т							
- Земная кора	**3200**	**110**	**99**	**770**	**4.37 %**	**23**	**58**
- ультра-осн. г. п.	500	50	3000	1000	6.56 %	100	2000
- основные г. п.	10900	275	250	1440	8.77 %	48	145
- средние г. п.	4700	150	60	1160	5.04 %	24	25
- кислые г. п.	2500	35	25	540	2.61 %	10	15
- осадочные г. п.	4680	120	110	700	4.66 %	29	60
Вода океана, мг/кг	$1\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$2.5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-4}$
ПДК, питьевая вода, мг/кг	0.5	0.5	*(Cr^{+6})* 0.05 *(Cr^{+3})* 0.5	0.1	0.3	0.1	0.1
Число минералов	314	215	23	548	945	58	130
Добыча, т в год ***** - без США	*(оксид)* **9,5 млн.**	**100 000***	*(хромит)* **41 000 000***	**20 000 000***	**2,6 млрд.**	**190 000**	**3 300 000**

Общие свойства элементов группы Fe

- В классификации Гольдшмидта Ti, V, Cr, Mn относятся к литофилам, Fe, Co и Ni – к сидерофилам. В условиях Земной коры (характеризующейся бóльшей окисленностью в сравнении с протопланетным облаком) все элементы группы проявляют литофильные свойства, а в системах богатых серой Fe, Co и Ni – также халькофильные.
- Fe, Ti и Mn в Земной коре – макроэлементы; V, Cr, Co и Ni – микроэлементы. Земная кора относительно космической распространенности обогащена Ti и сильно обеднена Fe, Ni и Cr. Для Cr это привело к нарушению правила четности.
- В Земной коре элементы группы проявляют свои низшие валентные состояния (+2, +3, +4). Высшие валентности реализуются лишь у V и Cr, и только в гипергенных условиях.
- В соединениях элементы образуют ионные связи.
- В водных растворах все элементы группы проявляют свойства гидролизатов, и переносятся в поверхностных водах в составе взвеси.

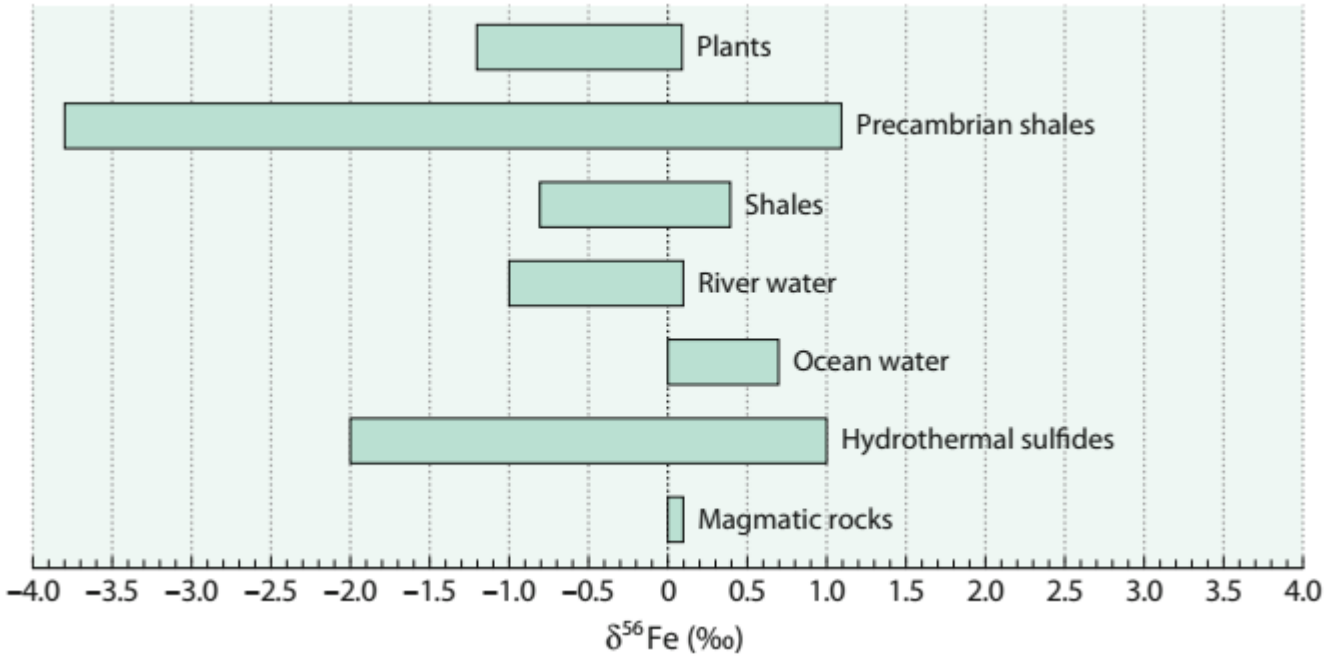
Общие свойства элементов группы Fe

- В характерных для Земной коры низших валентностях элементы группы железа занимают в кислородных минералах октаэдрические позиции, соответствующие их ионным радиусам (от 0,6 до 0,8 Å). Благодаря этому они оказываются близки к некоторым элементам других групп – Mg (ионный радиус 0,72 Å), Zn (0,74 Å). В результате в темноцветных силикатах образуется изовалентный изоморфный ряд: Mg – Mn – Fe – Zn – Co – Ni.
- В промежуточных валентностях (+3 и +4) наблюдается изоморфизм Fe^{III} – Al^{III} – Cr^{III} – Mn^{IV}.
- В высшей валентности ионы V, Cr и Mn в водном растворе образуют кислородные анионы ванадат $[VO_4]^{3-}$, хромат $[CrO_4]^{2-}$, манганат $[MnO_4]^{2-}$ и перманганат $[MnO_4]^{-}$ (последние два в природе неустойчивы).

- Элементы группы – минерагенные, что примерно соответствует их распространенности в Земной коре (исключение – Cr, имеющий непропорционально мало минералов).

Железо

- Fe – один из главных элементов в Солнечной Системе, в ядре и мантии Земли. Земная кора содержит железа относительно меньше, но, тем не менее оно является макрокомпонентом всех природных экосистем.
- Fe имеет 4 стабильных изотопа: ^{54}Fe (5.84 %), ^{56}Fe (91,76 %), ^{57}Fe (2,12 %) и ^{58}Fe (0,28 %). В природе выявлены небольшие вариации изотопного состава Fe (Hoefs, 2018).



Стандарт для определения $\delta^{56}Fe$ – искусственный, примерно соответствующий изотопному составу железа метеоритов и мантии Земли. Изотопный состав железа стал активно исследоваться только в XXI веке.

Выявленное фракционирование в высокотемпературных процессах очень невелико (в пределах 1‰). Большие масштабы имеет кинетическое фракционирование при микробиологическом восстановлении Fe(III).

Для решения геологических и экологических задач изотопы железа еще не используются.

Железо

- Ион Fe^{2+} имеет кристаллохимический радиус 0,78 Å, и в кислородных минералах занимает позиции в октаэдрах. В этом положении у Fe проявляется изовалентный изоморфизм с ионами Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+}, характерный для темноцветных силикатов (оливина, пироксенов, хлоритов, биотита), а также – некоторых сложных оксидов и сульфидов (например, сфалерита).
- Ион Fe^{3+} имеет кристаллохимический радиус 0,49 Å. В кислородных минералах он занимает позиции в тетраэдрах. Здесь проявляется изовалентный изоморфизм с ионами Al^{3+}, Cr^{3+}, и гетеровалентный изоморфизм с Ti^{4+} и Mn^{4+}, характерные для сложных оксидов (шпинелей) и гранатов.
- Железо – очень минерагенный элемент (почти 1 тыс. собственных минералов). Наиболее распространенными его минералами (породообразующими) являются оливин, орто- и клинопироксены; роговая обманка, хлориты, биотит; сидерит $FeCO_3$.
- Рудные минералы: сульфиды (пирит, пирротин), оксиды (магнетит и гематит).
- Для многих элементов минералы Fe – главные промышленные рудные минералы:

Cu – халькопирит $CuFeS_2$; Ti – ильменит $FeTiO_3$ и титаномагнетит Fe_2TiO_4; Ni – пентландит $(Fe,Ni)_9S_8$; W – вольфрамит $(Fe,Mn)WO_4$; Nb и Ta - колумбит $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$ и др.

Железо

- Fe – самый распространенный на Земле элемент переменной валентности. В этом качестве его соединения являются регуляторами окислительно-восстановительного состояния природных сред:

- в ядре – это Fe (металлич.);
- в нижней мантии Fe-силикаты (бриджманит) и магнезиовюстит;
- в верхней мантии – оливин и гранат;
- в нижней коре - Fe-силикаты и магнетит;
- в верхней коре – магнетит и гематит;
- на поверхности суши – гематит (+ O_2).

Железо

- В магматическом процессе установлено два тренда поведения железа. В «сухих» расплавах (H_2O<0,1%), характерных для срединно-океанических хребтов, Fe при магматической дифференциации накапливается в расплаве, вплоть до образования ферро-андезитов и ферро-риолитов. При этом магматическая система становится более восстановительной, приближаясь к буферу Ni-NiO («Феннеровский тренд»).
- В водонасыщенных расплавах (H_2O~1%), характерных для зон субдукции накопление Fe останавливается при насыщении расплава по магнетиту, после чего начинает убывать («Боуэновский тренд»). Максимальное содержание Fe достигается в породах основного состава. При этом система становится более окисленной, приближаясь к буферу QFM (кварц-фаялит-магнетит). Именно такие системы формируют островные дуги, за счет которых наращивается континентальная кора Земли.
- При кларковых и более высоких содержаниях серы в расплавах основного состава начинается ликвация железо-сульфидной жидкости. Эта жидкость концентрирует в себе целый спектр халькофильных и сидерофильных металлов (Ni, Cu, Co, Au, Pd, Pt и др.)

Железо

- В гидротермальном процессе Fe хороший мигрант в форме хлоридных комплексов. По данным о «черных курильщиках», при температуре раствора 350-400°C содержание железа может достигать нескольких г/кг. При этом вынос Fe из пород не очень заметен из-за большого содержания в породах.
- Минералы Fe, в особенности пирит – главный по масштабам рудный компонент в гидротермальном процессе.
- При выветривании Fe выносится слабо, и обогащает коры выветривания, особенно в жарком климате (латериты).
- В поверхностных водах Fe^{III} ведет себя как гидролизат, и переносится в основном в составе взвеси. При этом часто частицы взвеси обволакиваются тонкой пленкой гидроксида. На такой пленке сильно сорбируются катионы других элементов, особенно – тяжелых металлов, создавая их основную форму переноса в речной воде.
- Перенос Fe^{III} в поверхностных водах возможен при высоком содержании растворенных гуминовых и фульвокислот, способных образовывать прочные комплексные соединения с железом.
- В подземных водах содержание железа обычно существенно выше из-за перехода его в более подвижное валентное состояние Fe^{II}.

Железо

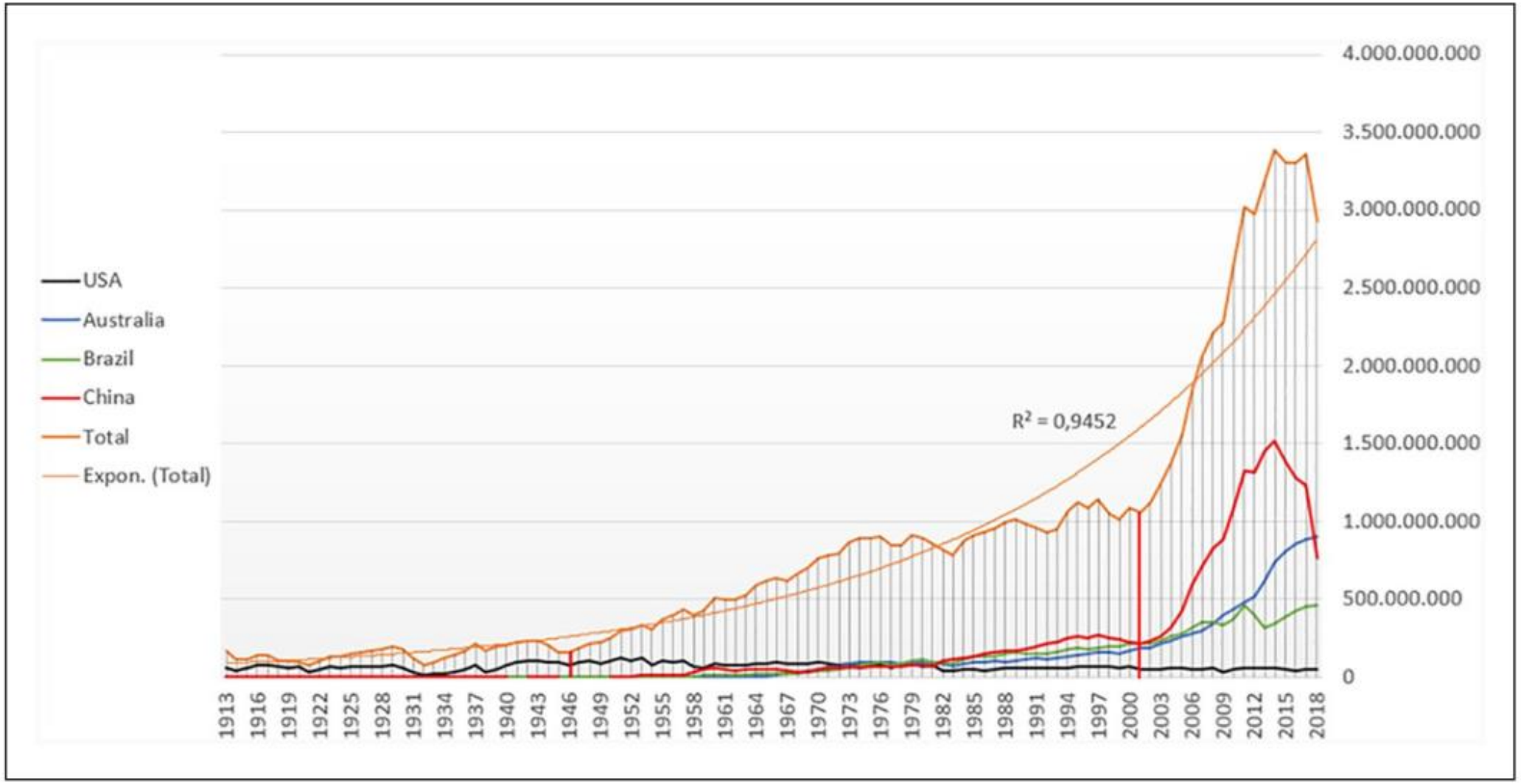
- В осадочном процессе железо отлагается в составе глинистых минералов, пленок оксидов, органических фрагментов и др. При диагенезе в морской среде оно переходит в бактериогенный пирит, часто имеющий специфическую *фрамбоидальную* текстуру. В пелагической зоне Мирового океана образуются поля Fe-Mn-конкреций (перспективного комплексного сырья на Cu, Ni, Co и др. элементы).
- При эпигенетических воздействиях железо геохимически подвижно, и может изменять свою минеральную форму, в частности – образовывать карбонат – сидерит.

- Железо обладает важными биохимическими функциями, входит в состав ферментов и белков. В организмах теплокровных животных и человека железо входит в состав гемоглобина – переносчика кислорода в крови. Недостаток железа проявляется в специфическом заболевании – *анемии*.
- Железо не токсично для человека. ПДК в питьевой воде установлена по органолептическим показателям (появлению рыжего осадка).

Железо

- Промышленные типы железорудных месторождений многочисленны: магматогенные (титано-магнетитовые, апатит-магнетитовые), карбонатитовые, скарновые;
  - осадочные (оолитовые), латеритные;
  - метаморфогенные – железистые кварциты. Последние составляют основную долю запасов железных руд и являются главным объектом добычи.
- Железо в огромных масштабах используется современной цивилизацией. Мировое производство чугуна и стали достигло 3 млрд. т. Более половины этого количества приходится на долю Китая (в последние годы снизилось из-за экономического кризиса). Динамика производства железа показана на рис.
- Основные потребители чугуна и стали – строительство, автотранспорт, производство машин и оборудования.
- В развитых странах достигнут высокий уровень вторичного использования чугуна и стали (в США – более 80%, в том числе в автомобильной промышленности - почти 100%).

Железо



Динамика мирового производства железа за последние 100 лет.
[по Mallinger, Mergili, 2022].

Железо

- Основные экологические проблемы, связанные с добычей и переработкой Fe:

- большой землеотвод при добыче открытым способом, повреждение ландшафтов, нарушение гидрологического режима больших территорий;

- выбросы металлургических предприятий (сернистый газ, пыль).

Титан

- Ti – макроэлемент в Земной коре, проявляет свойства литофила. При дифференциации мантии был сильно перераспределен в кору.
- Ti имеет 5 стабильных изотопов: ^{46}Ti (8.01 %), ^{47}Ti (7.33 %), ^{48}Ti (73.81 %), ^{49}Ti (5.50 %) и ^{51}Ti (5.35 %). В природе выявлены очень небольшие вариации изотопного состава Ti, и в геохимических исследованиях они не нашли применения.
- Основное валентное состояние Ti в природе - +4. В кислородных соединениях ион Ti^{4+} (Ri=0.605 Å) занимает октаэдрическую позицию. В ней для Ti характерен изоморфизм с Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} (в титаномагнетите, гранатах, слюдах).
- Валентное состояние Ti^{3+} проявляется редко, только в эндогенных процессах (изоморфизм в пироксенах).
- В водных растворах Ti – гидролизат, образует труднорастворимый TiO_2. Экспериментально обнаружены комплексы титана при повышенных температурах, однако они оказались недостаточно устойчивыми, чтобы повлиять на низкую миграционную подвижность титана.

Титан

- Ti – умеренно минерагенный элемент, установлено более 300 его минералов. Из них около половины относится к классу титаносиликатов (характерных для щелочных пород), и около трети – к оксидам.
- Наиболее распространенные минералы титана:

- простые и сложные оксиды – рутил TiO_2, титаномагнетит Fe_2TiO_4, ильменит $FeTiO_3$, перовскит $CaTiO_3$;
- титаносиликат сфен $CaTiSiO_5$.

- Титаномагнетит является минералом-хозяином для изоморфного рассеяния ванадия.

Титан

- При магматической дифференциации основных магм Ti на начальных этапах накапливается в расплаве (из-за отсутствия гетеровалентного изоморфизма в оливине и ортопироксенах). Поведение Ti резко меняется, когда из расплава начинает кристаллизация титаномагнетита. В расслоенных интрузиях горизонты, обогащенные титаномагнетитом формируют крупные промышленные месторождения (Бушвельд, Ю.Урал).
- В гидротермальном процессе титан ведет себя инертно.
- При выветривании титан выносится только механически, и в основном накапливается в корах выветривания в форме устойчивых минералов – рутила и ильменита. При размыве и переотложении пород Ti дает аллювиальные и морские россыпи, являющиеся основным источником титана для современной промышленности.
- Биохимические функции титана неизвестны, и в биосфере он рассматривается как безразличный элемент.

Титан

- **Добыча и использование.** Мировая добыча титановых концентратов – ильменита и рутила (в пересчете на оксид) постепенно растет, и достигла ныне 9 млн. тонн. Основные производители – Китай (около 1/3), Ю.Африка.
- Оксид титана в основном (90%) используется на производство белого пигмента TiO_2 для красок (60%), пластиков (20%), бумаги и др.
- Титан используется в виде сплавов как высокопрочный, термостойкий и относительно легкий конструкционный материал. Области применения – самолето- и ракетостроение, кораблестроение (корпуса подводных лодок), также – военная техника и изготовление бронежилетов. Поверхность титановых изделий может быть *пассивирована* – покрыта пленкой TiO_2 , что используется в химическом и нефтяном машиностроении. Титан применяется и для антикоррозионных покрытий стальных изделий (*титанирование*).
- Титан биологически инертен, и используется для изготовления различных имплантантов.
- Основные производители металлического титана – Китай (1/2 суммарного), Япония , Россия.
- Экологических проблем с титаном не связано.

Ванадий

- V в Земной коре – литофильный микроэлемент. Более 90% общего количества ванадия находится в основных магматических породах в виде примеси в минералах – сложных оксидах Fe и Ti. Ванадий также накапливается в осадочных породах, богатых органическим веществом – сланцах, углях.
- V имеет 2 стабильных изотопа: ^{50}V (0.24 %) и ^{51}V (99.76 %). Вариации изотопного состава V в природе очень небольшие, и еще недостаточно изучены.
- V в природе имеет два основных валентных состояния: +3 и +5, а также менее проявленное +4.
- В состоянии +3 радиус иона ванадия 0,64 Å, и такой ион в кислородных соединениях занимает октаэдрическую позицию. При этом в природе реализуется несколько схем изоморфизма V^{3+}: изовалентный с Fe^{3+} (в сложных оксидах – ильмените, титаномагнетите), с Al^{3+} (в гранате голдманите), с Cr^{3+}, и гетеровалентный – с Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} и Ti^{4+}.

Ванадий

- В состоянии +5 ванадий образует кислородный анион $[VO_4]^{3-}$. На основе этого аниона в природе существует класс минералов – ванадатов (с участием Cu, Zn, Ca, Mg, U и др.). Пятивалентный V в воде присутствует в виде кислородного катиона перванадила $(VO_2)^+$ и анионов VO_3^- и VO_4^{3-}. Для $[VO_4]^{3-}$ характерен изоморфизм с $[PO_4]^{3-}$ в низкотемпературных фосфатных минералах.
- V^{4+} в зависимости от условий способен образовывать кислородные анионы VO_3^{2-} и $V_4O_9^{2-}$, а также - кислородный катион $(VO)^{2+}$ – ванадил, хорошо мигрирующий в природных водах.
- Ванадий – минерагенный микроэлемент (более 200 минералов). Это объясняется наличием у него нескольких валентных состояний (более ½ минералов – это ванадаты) и яркими окрасками многих ванадиевых минералов. (Минералы V^{3+} - бурые до черных, V^{4+} - синие, V^{5+} - желтые, оранжевые и красные.)
- Большинство собственных минералов ванадия относятся к категориям редких и очень редких. Из числа более распространенных (используемых для добычи ванадия):

- ванадаты: ванадинит $Pb_5[VO_4]_3Cl$, деклуазит $PbZn_2VO_4OH$, карнотит $K_2(UO_2)_2[VO_4]_2 \cdot 3H_2O$
- алюмосиликат (слюда) роскоэлит $K(V^{3+},Al,Mg)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$
- патронит $V(S_2)_2$

- Основным минеральным носителем ванадия в природе является титаномагнетит.

Ванадий

- В магматическом процессе V следует за своим изоморфным хозяином – титаном. Он входит в виде изоморфной примеси в титаномагнетит и ильменит, кристаллизующиеся на средних фазах магматической дифференциации основных пород, и максимальные его содержания приходятся в расслоенных интрузиях на габброиды. К концу кристаллизационной дифференциации содержания V в породах снижаются. Попутная добыча ванадия из титаноомагнетитовых месторождений – основной промышленный источник V.
- Разнообразные ванадий-содержащие минералы (ванадаты, оксиды, сульфиды) описаны в инкрустациях вулканических фумарол (вулк. Толбачик, Камчатка)
- Гидротермальная геохимия ванадия изучена недостаточно. В основном он рассеивается в гидротермальных процессах. Однако имеется промышленное месторождение мирового масштаба Mines Ragra (Перу) с сульфидными рудами ванадия (патронит - $V(S_2)_2$). Геохимическая позиция этого месторождения неясна.

Ванадий

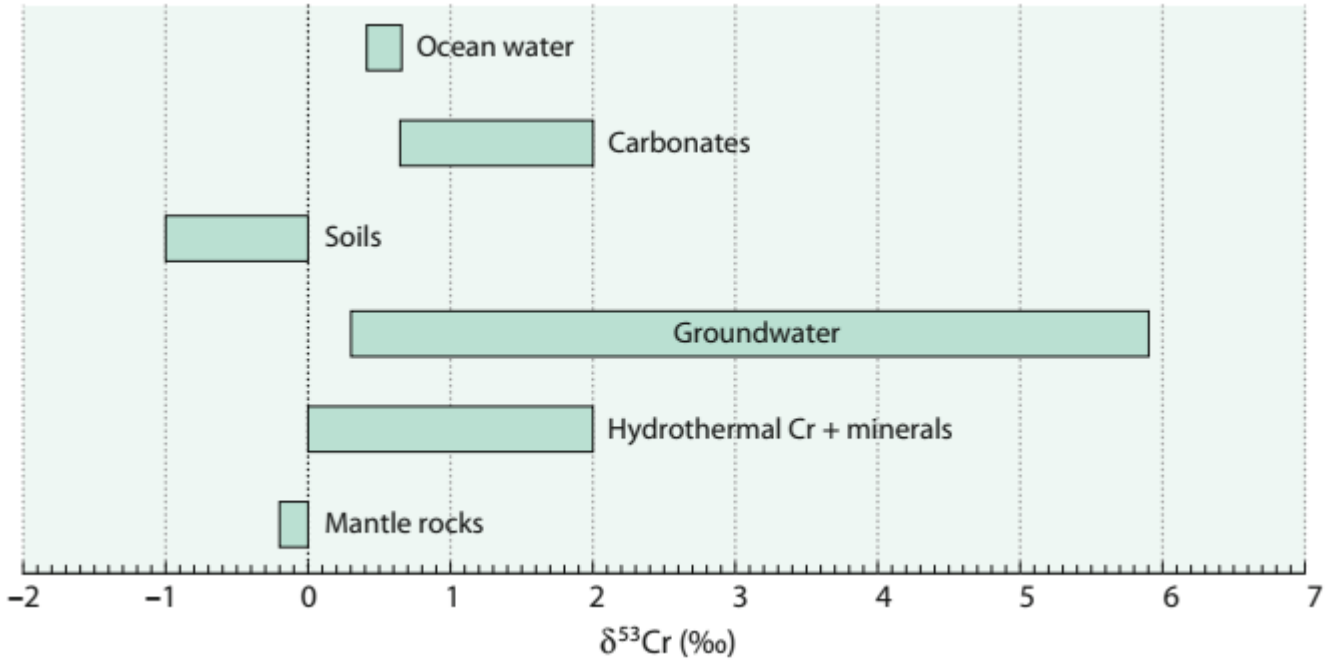
- При выветривании пород ванадий переходит в раствор в виде иона ванадата. Однако в природных водах он хорошо сорбируется на гидроксидах железа, и переносится речной водой в виде взвеси.
- На некоторых типах урановых месторождений в корах выветривания и в зонах пластового окисления минералы ванадия входят в состав специфической минерализация – «урановых слюдок» (фосфаты, арсенаты и ванадаты уранила).
- Ванадий осадочном процессе накапливается в биолитах – битуминозных сланцах, угле, природном асфальте и в нефти. Известны нефтяные месторождения с содержанием V до 10^{-2}%. При использовании таких нефтей и мазута на тепловых электростанциях экономически выгодно использование золы для извлечения ванадия. Формы нахождения ванадия в нефти изучены недостаточно, предположительно это ванадил-порфирины.

Ванадий

- Биохимические функции ванадия неясны, однако, фиксируемое накопление его в живых организмах (водных) указывает на их наличие.
- Соединения пятивалентного ванадия очень токсичны. Токсическая доза ванадия для взрослого человека 0,25 мг. Токсические воздействия проявляются, как правило, профессионально.
- **Добыча и использование.** Основная доля ванадия сейчас добывается попутно из титаномагнетитовых руд. Ванадий получают попутно при добыче урана на некоторых типах месторождений и при сжигании мазута. Основными производителями ванадия являются Китай (2/3 мировой добычи) и Россия. Общемировой объем производства – около 100 тыс. т.
- Более 90% добываемого ванадия используется для легирования стали и сплавов титана. Также ванадий используется для катализаторов в химической и нефтяной промышленности.
- В экологическом плане ванадий недостаточно изучен.

Хром

- Cr в Земной коре – литофильный микроэлемент.
- Cr имеет 4 стабильных изотопа: ^{50}Cr (4.35 %), ^{52}Cr (83.79 %), ^{53}Cr (9.50 %) и ^{54}Cr (2.36 %). Вариации изотопного состава Cr в природе очень небольшие, и еще недостаточно изучены.



- Cr в условиях земной поверхности участвует в окислительно-восстановительных реакциях между $Cr^{III} \leftrightarrow Cr^{VI}$, и для них прогнозируется кинетический изотопный эффект по $\delta^{53}Cr$ до 7‰. [Стандарт для $\delta^{53}Cr$ – искусственное вещество.]
- За последние 20 лет зафиксированы вариации изотопного состава Cr (рисунок – Hoefs, 2018). Однако эти данные еще не используются в экологической геохимии.

Хром

- Cr в природе имеет два валентных состояния - +3 и +6.
- В состоянии +3 радиус иона Cr 0,615 Å, и в кислородных соединениях он занимает октаэдрическую позицию. В этой позиции он проявляет хороший изовалентный изоморфизм с Fe^{3+} и Al^{3+} в минералах группы хромшпинелидов и в алюмосиликатах. Шестивалентный хром образует кислородный анион $[CrO_4]^{2-}$, способный к умеренному изоморфизму с фосфат- и ванадат-ионами.
- Минерагенность хрома низка из-за сильного изоморфного рассеяния Cr^{III} и малой распространенности хрома в условиях поверхности Земли (где могли бы быть устойчивы соединения Cr^{VI}).
- Наиболее распространенные минералы хрома – группа ***хромшпинелидов*** с общей формулой $(Fe,Mg)(Cr,Al)_2O_4$. (Обычно их именуют «хромиты», хотя собственно хромит – $FeCrO_4$ довольно редок). Хромшпинелиды имеют большую изоморфную емкость, и часто содержат заметные примеси Ti, V, Zn, Mn, Ni, Co.
- Из класса хроматов относительно распространен крокоит $PbCrO_4$.
- Cr – сильный хромофор, его примесь создает зеленую окраску уваровита и изумруда.

Хром

- Cr в Земной коре – один из наиболее контрастно распределенных элементов (3000 ppm в ультраосновных породах и всего 25 ppm – в кислых).
- При магматической дифференциации хромшпинелиды кристаллизуются в из расплава в начале процесса, и обогащают реститовые части ультраосновных комплексов и горизонты ранних кумулатов расслоенных интрузий (Бушвельд, Кимперсай и др.). В средних и кислых породах содержания хрома резко снижаются. При повторном нагреве пород возможна ликвация хромитового расплава.
- В гидротермальном процессе хром ведет себя индифферентно.
- При выветривании хромиты устойчивы, и коры выветривания на магматических месторождениях хромитов дают более качественные руды.

Хром

- Соединения Cr^{III} в воде плохо растворимы, и он относится к элементам - гидролизатам. Окисление на земной поверхности переводит хром в форму хромата CrO_4^{2-}, способного мигрировать в природных водах.
- Однако данные показывают, что перенос Cr в речной воде происходит в основном в виде взвеси из-за интенсивной сорбции его на гидроксидах железа.
- В осадочном процессе накопления хрома не происходит.

- Cr – биологически активный элемент, в живых организмах он участвует в обмене липидов, белков и углеводов, входит в некоторые ферменты.
- В повышенных концентрациях хром очень токсичен и обладает канцерогенным действием. По содержанию хрома в пыли установлены жесткие нормативы (1,5 мкг на $м^3$ воздуха). ПДК по хрому(VI) в питьевой воде – 0,05 мг/кг, еще более жесткий норматив – воде в водоемах рыбохозяйственного назначения.

Хром

- **Добыча.** По сути единственным промышленным источником хрома являются магматические месторождения хромитов. В генетическом плане – это два промышленных типа: хромитовые линзы и рассеянная минерализация в базальных (реститовых) частях офиолитовых комплексов (Турция, Казахстан), и базальные горизонты в расслоенных интрузиях (Бушвельд, Стилуотер).
- Постепенно растет роль вторичного использования (рециклинга) хрома. Утилизация хром-содержащих отходов (лом черных металлов и хромовый шлам) в развитых странах превысила ¼ продукции первичного металла.
- Мировая добыча хрома довольно стабильна, и составляет более 40 млн. т в год (хромита). Основные производители хромитов – Ю.Африка, Турция, Казахстан.

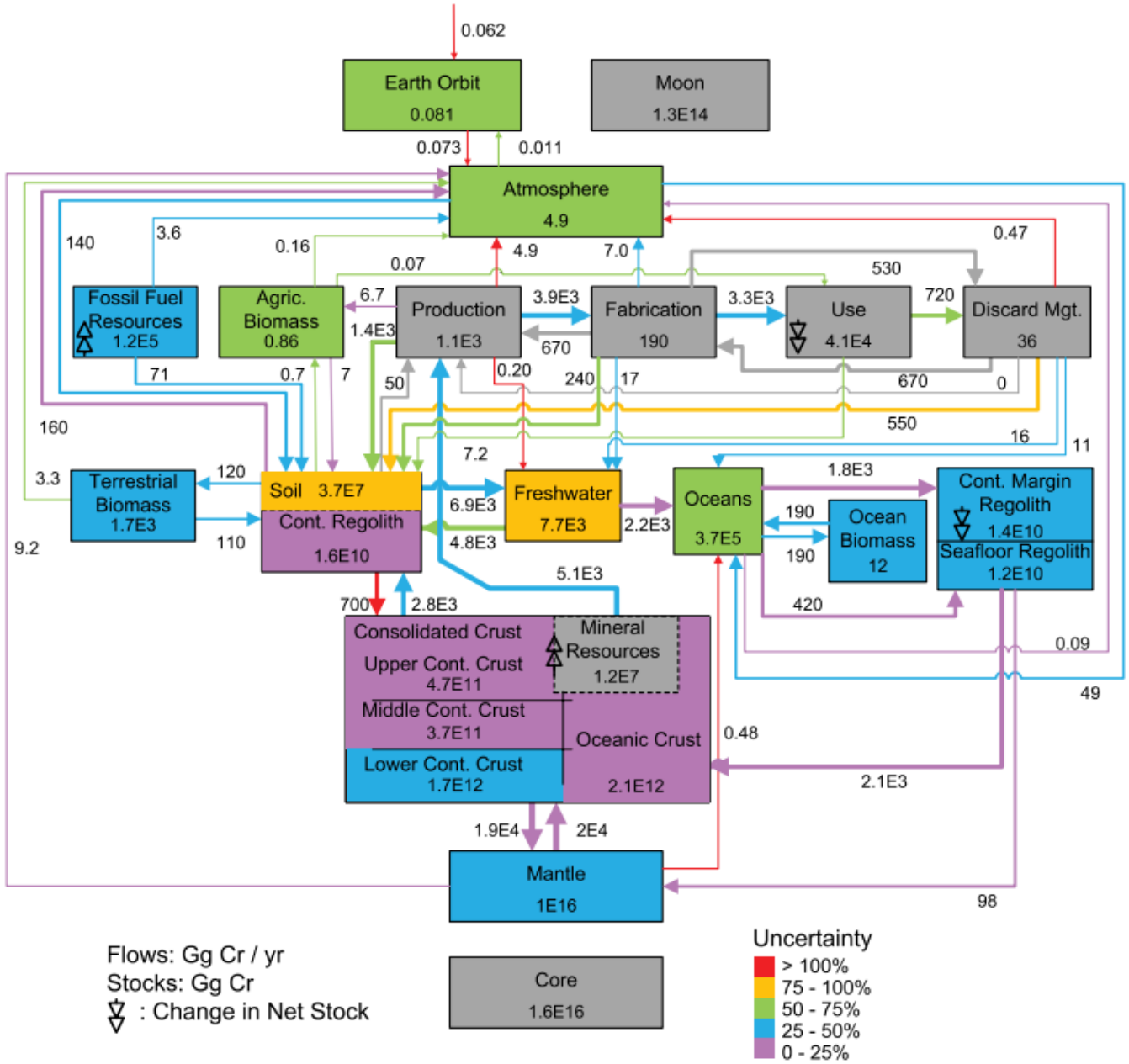
Хром

- **Использование.**
- Основной потребитель хрома – производство высококачественных стальных сплавов (нержавеющих, жаропрочных и т.д.). Сплавы хрома используются для изготовления нагревательных элементов.
- Хромирование – один из основных видов защиты металлических изделий от коррозии, оно сильно улучшает потребительские качества продукции. Хромирование производится гальваническим методом. При этом используются концентрированные растворы хроматов в серной кислоте. Метод не эффективный в том отношении, что на само покрытие идет небольшая доля исходного сырья, а в основном образуются отработанные растворы и гальванический шлам, перерабатываемые затем для повторного использования. Метод экологически небезопасен из-за образования большого объема токсичных отходов.
- Реагенты на основе хроматов широко используются в химической промышленности как окислители. Также, хроматы используются в кожевенной промышленности как дубильное вещество.

Хром

- Отходы химической промышленности и машиностроения, содержащие хроматы, представляют большую экологическую опасность. Наиболее экономически выгодный способ очистки стоков от хроматов – восстановление железной стружкой и последующая нейтрализация известковым молоком. При этом хром переходит в валентное состояние +3, гидролизуется до труднорастворимого $Cr(OH)_3$ и соосаждается с известью. Остаточные концентрации соединений хрома при этом очень малы, и после отстаивания стоки могут быть сброшены в природные водотоки.

Хром



Антробиогеохимический цикл хрома

[По Rauch, Pacyna, 2009.]

Антропогенное извлечение хрома из литосферы (добыча) в настоящее время в несколько раз превышает скорость выветривания.

Анализ антропогенного цикла показывает высокую степень использования добываемого Cr (до 65%). Масса Cr в сфере потребления в настоящее время быстро растет (время удвоения - 16 лет).

Значительная доля хрома возвращается в литосферу (хвосты обогащения – 28%, отходы производства – 5%, золоотвалы – 1%, складирование и захоронение мусора – 11%).

На долю рассеяния в атмосфере, гидросфере и на поверхности почвы приходится около 1% добычи, что составляет примерно 1/30 естественного глобального речного стока.

Таким образом, на глобальном уровне антропогенное влияние на круговорот Cr в биосфере сейчас невелико, и может проявляться только локально.

Марганец

- По своим геохимическим свойствам Mn очень похож на Fe, и из-за того, что его в Земной коре в 60 раз меньше, чем Fe, марганец выступает в геологических процессах, как элемент-спутник железа. Во многих геологических обстановках Mn повторяет поведение Fe.
- Однако есть ситуации, когда поведение Mn отличается от элемента-лидера. Это представляет большой интерес для геохимии, поскольку разрушение связи Mn с Fe фиксируется в геолого-геохимических данных. Это можно использовать для реконструкции условий в геологическом прошлом. Избирательное накопление Mn имеет и практическое значение – формирование его месторождений.
- Основные причины расхождения судьбы Mn и Fe – меньшая халькофильность марганца и бóльшая склонность гидролизу в высшей (реализуемой в природе) валентности Mn^{IV} сравнительно с Fe^{III}.

Марганец

- Mn в Земной коре в основном проявляет свойства литофила. Известны только редкие примеры проявления халькофильных свойств.
- Mn по своей распространенности в коре квалифицируется как «малый» макроэлемент. Концентрация Mn в Земной коре 770 ppm, меньше, чем в хондритовом веществе (1990 ppm).
- Mn – моноизотопный элемент (^{55}Mn). Он имеет также долгоживущий радиоактивный изотоп ^{53}Mn (τ½=3.7 млн. лет), не нашедший еще применения в космохимических и геохимических исследованиях.
- В обстановках Земной коры Mn присутствует в основных валентных состояниях +2 и +4. В водных растворах Mn^{2+} – хороший мигрант, переносится при низких температурах в основном в виде свободного иона. Mn^{4+} – это гидролизат, образующий трудно растворимый MnO_2, водой переносится во взвешенной форме. Промежуточное валентное состояние +3 в водной среде имеет подчиненное значение, его геохимические особенности плохо изучены, проявляется в минералах, содержащих обычно Mn в двух валентных состояниях (+2 и +3, +4 и +3).

Марганец

- Кристаллохимические свойства Mn в разных валентных состояниях существенно различаются. Разница в радиусах ионов Mn^{2+} (Ri=0.83 Å) и Mn^{4+} (Ri=0.39 Å) приводит к разным позициям в кислородных соединениях (октаэдрической и тетраэдрической, соответственно), и марганец в разных валентных состояниях оказывается в разных геохимических ассоциациях: Mn^{2+} – Mg – Fe^{II} – Zn – Co – Ni, и Mn^{4+} – Fe^{III} – Al^{III} – Cr^{III}.

- Основным носителем марганца в земной коре являются Mg-Fe-силикаты и алюмосиликаты, в которые Mn входит изоморфно (оливин, пироксены, гранаты, хлориты).
- Тем не менее, у марганца известно много собственных минералов – более 500. Наиболее распространенными (в т.ч. – промышленными) являются:
- оксиды – пиролюзит MnO_2, манганит – MnOOH, гаусманит Mn_3O_4; (для низкотемпературных оксидов характерно образование плохо окристаллизованных землистых масс);
- карбонат родохрозит $MnCO_3$
- силикат родонит $MnSiO_3$

- Халькофильная функция Mn реализуется при изоморфизме в сульфидах других элементов: Mn в виде изоморфной примеси входит в сфалерит (Zn,Fe,Mn,Cd)S и др. сульфиды.

- Собственный сульфид алабандин MnS рассматривался, как акцессорный минерал гидротермальных сульфидных руд. Недавно в Якутии открыто крупное жильное гидротермальное месторождение с алабандиновыми рудами – Высокогорное.

Марганец

- В магматических процессах Mn изоморфно рассеивается в породообразующих силикатах Mg и Fe, и, соответственно, обогащает ультра-основные и основные породы. Эндогенных месторождений марганца нет.
- В высокотемпературных гидротермальных системах Mn ограниченно участвует в рудном процессе, как катион (наряду с Fe) в рудных минералах – вольфраматах и ниобатах.
- В гидротермальном процессе марганец рассеивается. Он подвижен в гидротермальных растворах за счет образования хлоридных комплексов, а H_2S – главный осадитель тяжелых металлов в гидротермальном процессе – на него не действует. В результате может происходить разделение Mn и Fe за счет осаждения последнего в сульфидах. В растворах «черных курильщиков зафиксированы высокие концентрации Mn (>1 г/кг) и колебания соотношений от Fe>Mn до Mn>Fe.

Марганец

- Поведение Mn резко меняется в гидротермально-осадочных месторождениях. При излиянии гидротермальных растворов на дне водоемов Mn окисляется растворенным кислородом и переходит в оксиды и гидроксиды Mn^{IV} и Mn^{III}. Осадки, богатые марганцем отлагаются как непосредственно вблизи источников, так и на отдалении (*дистальная фация*). При этом, как правило, происходит разделение Fe и Mn, так как последний осаждается медленнее. В горячих рассольных впадинах на дне Красного моря осадки, богатые марганцем (гаусманит – браунит) отлагаются в виде пластовых тел на краях линз рассолов. Древние гидротермально-осадочные месторождения (например, Чиатурское в Грузии) – важный промышленный тип.
- При выветривании Mn в основном задерживается в коре выветривания, благодаря чему на породах, обогащенных марганцем (например, теригенно-карбонатных) могут образовываться промышленные залежи латеритных марганцевых руд (Южная Африка, Габон).
- В поверхностных водах Mn переносится во взвешенной форме. Характерно образование Fe-Mn-гидроксидных пленок на минеральных зернах взвеси, сильно сорбирующих тяжелые металлы.

Марганец

- В осадочном процессе Mn – активный мигрант в восстановительных условиях и эффективно осаждается на кислородном барьере. При этом возможно сильное концентрирование марганца с образованием крупных месторождений (например, Никопольского на Украине). Природа источника Mn для таких крупных объектов остается дискуссионной.
- Mn участвует в диагенетических процессах. При восстановлении богатых органикой осадков Mn переходит из минеральной составляющей в поровый раствор и диффундирует к поверхности дна. При этом может происходить разделение Fe и Mn, если в осадке развивается сульфат-редукция (Fe быстро связывается в пирит).
- В пелагических осадках Мирового океана Fe и Mn могут на поверхности дна образовывать конкреции.
- В подземных водах из-за слабо-восстановительной обстановки Mn довольно активно мигрирует в растворенном состоянии. Возможно эпигенетическое накопление его с образованием карбонатных (родохрозитовых) руд (как правило, в небольших масштабах).

Марганец

- Биохимические функции марганца точно не установлены. По экспериментальным данным он входит в число жизненно необходимых микроэлементов. Микроудобрения, содержащие биологически доступные соединения марганца повышают урожайность подзолистых почв.
- Токсическое действие марганца в природе не проявлено.
- Слабый раствор «марганцовки» обладает дезинфицирующим действием.
- Для питьевой воды установлена ПДК 0,1 мг/л – по органо-лептическому показателю – образованию черного осадка при хранении воды.

Марганец

- **Добыча и использование.**
- Основной промышленный тип марганцевых руд – коры выветривания. Важное значение имеют также гидротермально-осадочные и осадочные руды.
- Общемировая добыча Mn в последние годы перестала расти из-за кризиса и составляет около 20 млн. т в год. Основные производители – Ю.Африка, Австралия, Габон. В Ю.Африке (Калахари) находится около 30% разведанных мировых запасов марганцевых руд (коры выветривания).
- До 1985 г. СССР был крупнейшим производителем марганцевых руд (около 10 млн. т в год, 40% мировой добычи). В настоящее время суммарный вклад Грузии и Украины в мировую добычу около 3%. В России марганец является остродефицитным сырьем, спрос удовлетворяется в основном импортом из Китая.
- Основная часть добываемого Mn используется для получения стали (присадки ферромарганца и силикомарганца) и легированных сплавов.
- Экологических проблем с марганцем не связано.

Кобальт

- Co в Земной коре имеет распространенность 23 ppm, что в 20 раз ниже космической распространенности. Это – следствие перераспределения Co, вместе с Fe, из мантии в ядро. Время этого перераспределения неизвестно, вероятно, оно произошло на самом раннем этапе образования Земли.
- При дифференциации мантии Co, в отличие от Ni, заметно переходит в расплав.
- Co в Земной коре в основном проявляет свойства литофила, а в системах богатых сульфидной серой – также свойства халькофила.
- Co – моноизотопный элемент (^{59}Co). Радиоактивный изотоп ^{60}Co ($\tau ½ = 5.27$ лет), полученный искусственно, используется в очень ограниченных масштабах в промышленности и медицине.
- В обстановках Земной коры Co присутствует в основном валентном состоянии +2, и в менее проявленном состоянии +3. В водных растворах Co^{2+} способен к миграции, переносится при низких температурах в основном в виде свободного иона, а при повышенных температурах – в хлоридных комплексах. Co^{3+} – гидролизат, образующий трудно растворимый гидроксид CoOOH.

Кобальт

- Кристаллохимический радиус иона Co^{2+} Ri=0.78 Å, иона Co^{3+} Ri=0.64 Å. В кислородных соединениях Co^{2+} занимает октаэдрическую позицию, в которой участвует в геохимической ассоциации Mg – Fe – Mn^{2+} – Zn – Co – Ni, характерной для темноцветных силикатных минералов. В сульфидах входит в ассоциацию Fe – Co – Ni.
- Основным носителем кобальта в земной коре являются Mg-Fe-силикаты и алюмосиликаты, в которые Co входит изоморфно (оливин, пироксены). Вследствие этого кобальт в силикатной составляющей Земной коры является *рассеянным микроэлементом - спутником железа*. Заметно большую «самостоятельность» кобальт приобретает в своей халькофильной «ипостаси».
- Кобальт имеет немного собственных минералов (вследствие рассеяния в силикатах). Наиболее важные из них относятся к классам сульфидов и сульфоарсенидов: кобальтин CoAsS (ликвационные месторождения) и карролит $CuCo_2S_4$ (Cu-Co-стратиформные месторождения).

Кобальт

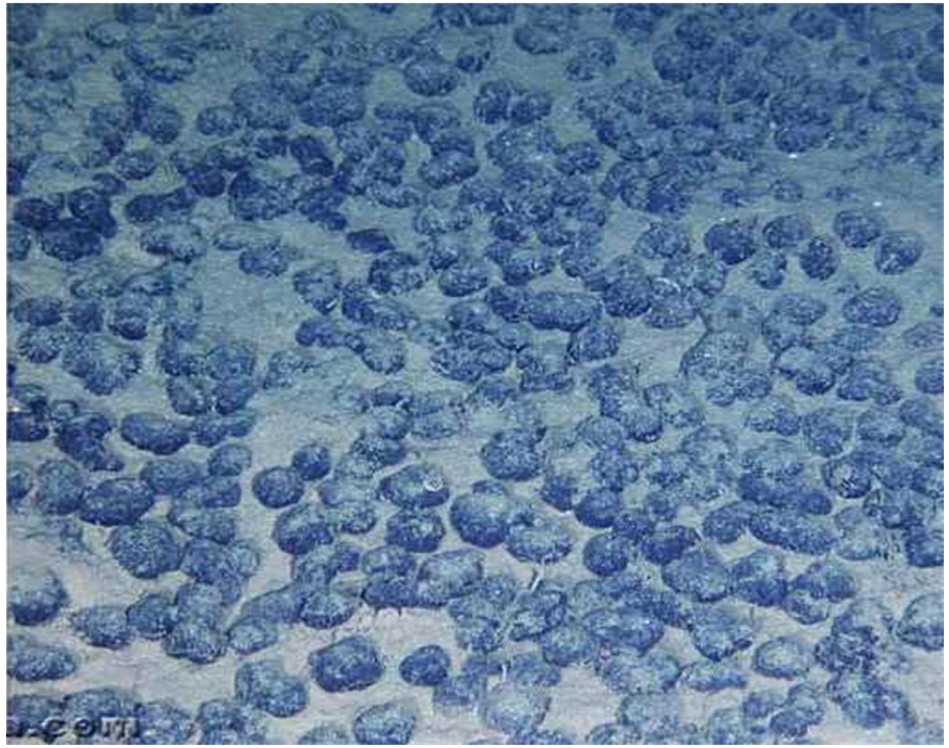
- В магматических процессах геохимия кобальта – двойственная, поскольку он активно участвует в двух видах магматической дифференциации – в кристаллизационной и в ликвационной. Кобальт рассеивается в темноцветных силикатах и магнетите (до 200 ppm), максимум его распространенности приходится на ультраосновные породы – реститы или ранние кумулаты офиолитовых комплексов и расслоенных интрузий. При этом промышленные концентрации нигде не достигаются.
- При ликвации железо-сульфидного расплава Co экстрагируется из силикатной магмы. Массивные ликвационные сульфидные руды (Норильск) содержат примесь кобальта (0,06-0,11%; Ni:Co=6:1) в форме кобальт-пентландита $(Fe,Ni,Co)_9S_8$ и кобальтина CoAsS. Хорошая обогатимость руд позволяет извлекать кобальт попутно с главными металлами. Ликвационные месторождения обеспечивают примерно 10% мировой добычи кобальта
- В гидротермальном процессе Co достаточно хороший мигрант в форме хлоридных комплексов. В основном он рассеивается, однако существует несколько геолого-промышленных типов месторождений, в которых кобальт является главным, либо попутным компонентом.

Кобальт

- Наиболее важный в экономическом отношении тип кобальтовых месторождений – *стратиформные Cu-Co-месторождения*. Этот тип уникален в том отношении, что представлен единственной рудной провинцией в Катанге (Демократическая Республика Конго). Месторождения этого типа – пластовые, содержащие медно-кобальтовую минерализацию (карролит $CuCo_2S_4$). Геохимически слабо изучен (в частности, неясен источник кобальта). В настоящее время месторождения Конго обеспечивают 70% добычи и 50% мировых разведанных запасов.
- *Пятиэлементная формация* Ni-Co-Ag-Bi-U. Жильные среднетемпературные месторождения, найденные в Германии, Канаде и др., характеризуются переменным соотношением рудных металлов и сложными минеральными ассоциациями, включающими сульфиды и арсениды Ni, Co, Происхождение такой геохимически противоречивой ассоциации элементов до сих пор неясно. Г.Б.Наумов, много лет работавший на немецких месторождениях, рассматривает их как результат гибридизации – наложения на раннюю Ni-Co-мышьяковую ассоциацию более поздней, связанной с гранитоидными интрузиями.

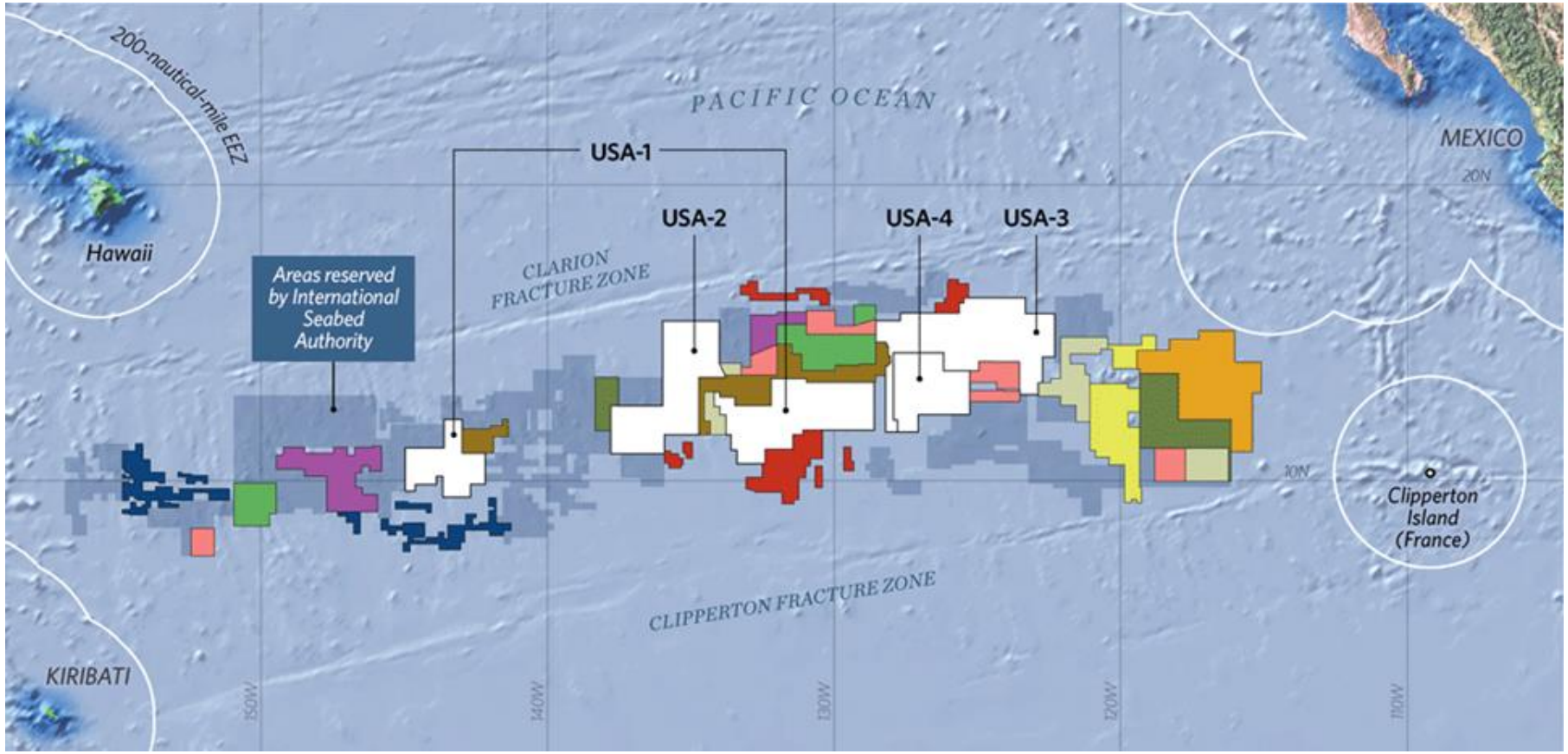
Кобальт

- При выветривании кобальт проявляет свойства гидролизата. В никеленосных корах выветривания на гипербазитах (см. Никель) кобальт накапливается в виде землистых масс (минерала асболана $(Co,Ni)O \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$) и добывается попутно с никелем (более 10% мировой добычи).
- В поверхностных водах Co переносится во взвеси, как правило – в сорбированном виде на железо-гидроксидных пленках.



- Геохимия Co в Мировом океане хорошо изучена в связи с поисками Fe-Mn-конкреций. Основная ценность этих конкреций, образующихся на дне в пелагических частях океана, связан с сорбированными в них металлами – Co, Ni, Cu и др. Кондиции на перспективные руды определяются именно этими элементами – (Co+Ni+Cu)>1.85%.

Кобальт



В восточной части Тихого океана рядом стран и горнодобывающих компаний получены лицензии на разведку Fe-Mn-конкреций.

Карта распределения заявочных участков в зоне Кларион-Клиппертон (Тихий океан). Заявочные участки Российской Федерации показаны коричневым цветом.

В последние годы еще больший интерес морских геологов направлен на поиски и изучение кобальтоносных корок на поверхности подводных гор в западной части Тихого океана. По некоторым оценкам (впрочем, не бесспорным), ресурсы таких корок по кобальту превышают ресурсы в конкрециях, а в сумме – в несколько раз превосходят ресурсы сухопутных месторождений. Однако, эксплуатация таких объектов – дело будущего.

Кобальт

- Кобальт является жизненно-необходимым элементом растений и животных. В организме человека Co входит в состав витамина B_{12}, участвующего во многих биохимических процессах. Норма содержания его в теле человека 0,2 мг на кг массы. Нехватка кобальта в продуктах питания животных и человека вызывает *эндемический акобальтоз*. На подзолистых почвах, характерных для Центральной Нечерноземной зоны внесение кобальтовых микроудобрений повышает урожайность сельскохозяйственных культур. Причина заключается в вымывании микроэлементов – металлов (Co, Ni, Mn, Cu, Mo и др.) из подзолистых и дерново-подзолистых почв.
- В повышенных концентрациях кобальт оказывает токсическое действие на человека, поэтому для него установлены ПДК для воздуха рабочей зоны (0,5 мг/м^3) и питьевой воды (0,1 мг/л).
- Для почв, используемых для производства продуктов питания, установлен коридор благоприятных концентраций кобальта: от 5 до 30 г/т.

Кобальт

- **Добыча.** Добыча кобальтовых руд довольно быстро растет, и достигла к настоящему времени 190 тыс. т в год. Добыча сдерживается недостатком хороших месторождений Co, в связи с чем он является дефицитным металлом. Цена кобальта в 6 раз превышает цену никеля, и в 11 раз – цену меди.
- Основные производитель кобальта – Конго (70% мировой добычи), Россия, Австралия.
- **Использование.**
- Основной потребитель кобальта – производство жаропрочных сплавов (в т.ч. *суперсплавов* – лопатки для газовых турбин и реактивных двигателей).
- Кобальтовые сплавы и керамика используются для производства режущего инструмента
- Соединения кобальта нужны как пигменты для краски и керамической посуды (Co^{II} – синий, Co^{III} – розовый).
- Кобальт используется для производства катализаторов в химической промышленности, и для пищевых добавок.
- Несмотря на высокие цены, вторичное использование кобальта оценивается в 26% – заметно меньше других элементов группы из-за специфики структуры использования.

Никель

- В космической распространенности никель относится к макроэлементам (1,1%), однако в силикатной мантии из-за сродства к металлическому железу его существенно меньше. При дифференциации мантии он слабо переходит в Земную кору, и становится в ней уже микроэлементом. В сумме, никель – один из наиболее контрастно распределенных элементов в Земле.
- В Земной коре никель в основном проявляет свойства литофила, а в системах с сульфидной серой – также свойства халькофила.
- Ni имеет 5 стабильных изотопов: ^{58}Ni (68,08 %), ^{60}Ni (26,22 %), ^{61}Ni (1,14 %), ^{62}Ni (3,63 %) и ^{64}Ni (0,93 %). Вариации изотопного состава Ni ($\delta^{60/58}$Ni) не превышают 3,5 ‰. Выявлено небольшое изотопное облегчение магматических сульфидов относительно богатых органикой морских осадков и Fe-Mn-конкреций. Применения для решения геологических и экологических задач изотопы никеля пока не нашли.
- В обстановках Земной коры Ni присутствует только в валентном состоянии +2, и относится к элементам – гидролизатам из-за образования труднорастворимого гидроксида. Миграция возможна при высоких температурах в составе хлоридных комплексов.

Никель

- Кристаллохимический радиус иона Ni^{2+} Ri=0.69 Å. В кислородных соединениях Ni^{2+} занимает октаэдрическую позицию, в которой участвует в геохимической ассоциации Mg – Fe – Mn^{2+} – Zn – Co – Ni, характерной для темноцветных силикатных минералов. В сульфидах входит в ассоциацию Fe – Co – Ni. В системах без серы для никеля характерно большее сходство с Mg^{2+}, чем с Fe^{2+} (тогда как Co больше похож на Fe).
- Основным носителем никеля в земной коре являются Mg-Fe-силикаты, в которые Ni входит изоморфно (оливин, пироксены, серпентинит).
- Никель имеет более 100 собственных минералов, из которых около половины относятся к халькогенидам. Наиболее распространенные из них, имеющие промышленное значение: пентландит $(Fe,Ni)_9S_8$, миллерит NiS_2, никелин NiAs, а также – листовые силикаты Ni-серпентин и Ni-сепиолит.

Никель

- При магматической дифференциации никель оказывается геохимическим аналогом магния. Из-за сильного изоморфизма в орто-силикатах – оливине и пироксенах никель контрастно распределен в пользу ультраосновных пород, и его концентрация резко убывает даже в основных породах.
- Никель активно участвует в сульфидной ликвации. Минерал пентландит – один из основных, слагающих закристаллизовавшиеся сульфидные руды. Состав металлов сульфидного расплава – Fe + Ni + Cu + Co + …
- Интересно отметить, что в рудоносных талнахских интрузивах (Норильский район) их объем недостаточен, чтобы обеспечить необходимое количество никеля рудных тел. Вероятно, магма внедрялась в верхние горизонты коры уже двухфазной – силикатной + сульфидный, и экстракция никеля сульфидным расплавом проходила в глубже расположенных промежуточных камерах большего объема.
- Ликвационные Cu-Ni месторождения – основной промышленный тип в России (Норильский район, Печенга, Мончегорское и др.), к этому же типу относятся Садбери (Канада), Бушвельд (ЮАР), Камбалда (Австралия). В целом они обеспечивают ¼ мировой добычи никеля. Эти месторождения – комплексные (Ni, Cu, Co, платиноиды).

Никель

- Поведение Ni в гидротермальном процессе в целом невыразительно. Он – плохой мигрант в этих условиях из-за захвата силикатами (хлоритом, серпентином и др.). Единственный промышленный тип, на котором Ni извлекается попутно - пятиэлементная формация (Ni-Co-Ag-Bi-U) (см. Кобальт).
- При выветривании никель слабо подвижен. Это приводит к накоплению его в корах выветривания на массивах ультраосновных пород, развивающихся в тропическом климате. Получающиеся при этом силикатные никелевые руды состоят из Ni-серпентина, Ni-сепиолита и других листовых силикатов, а также аморфных гидроксидов, и содержат, кроме Ni, еще и Co в соотношении (10-30):1. Никелевые месторождения этого типа разрабатываются в Индонезии, Филиппинах, Новой Каледонии и на Кубе. Они обеспечивают более ½ мировой добычи никеля.
- Никель переносится в поверхностных водах в форме взвеси, и рассеивается в осадочном процессе.
- В пелагических частях Мирового океана на поверхности дна могут образовываться Fe-Mn-конкреции, содержащие Ni (а также – Co и Cu, см. Кобальт).

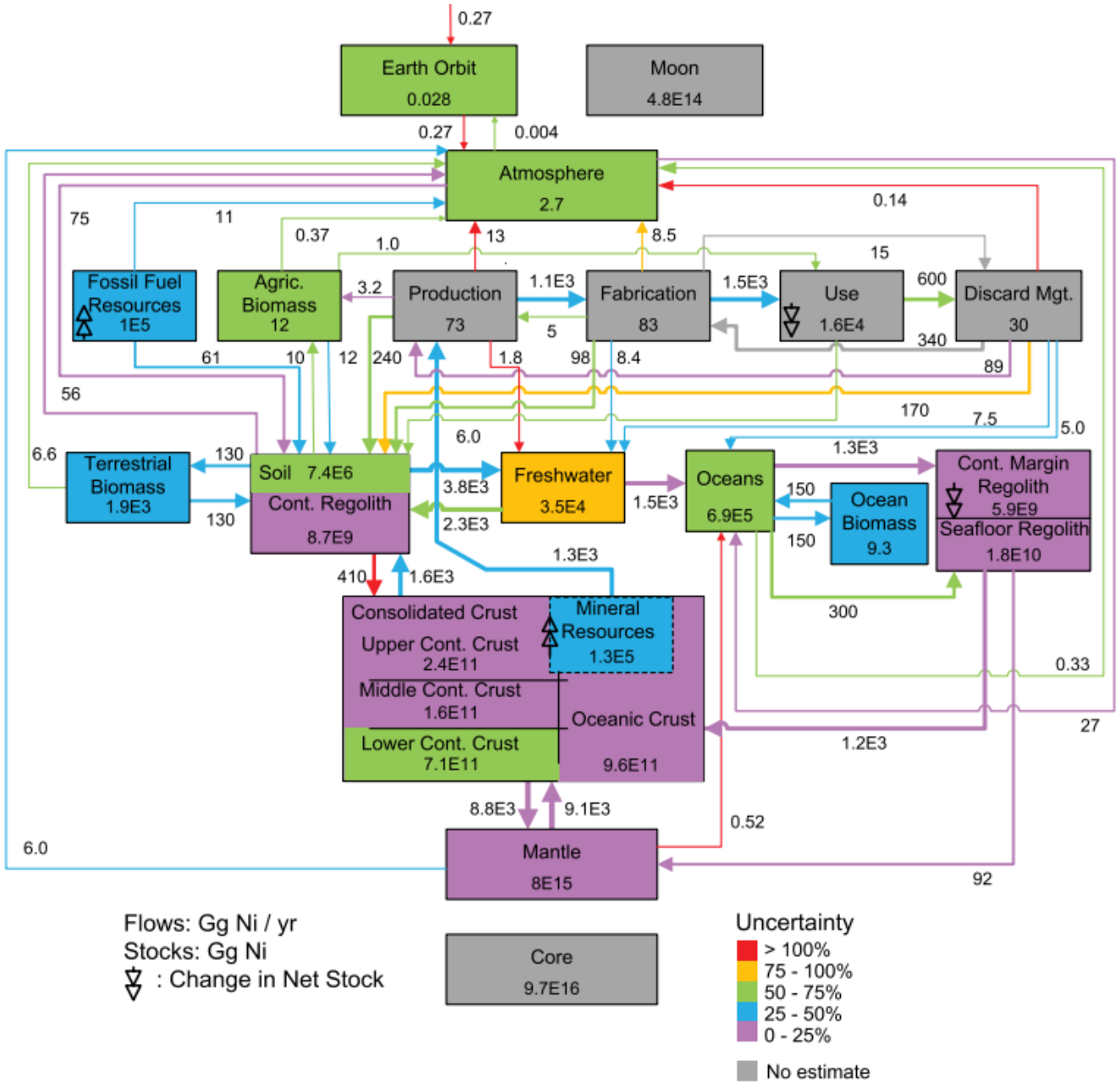
Никель

- Установлено накопление Ni в биолитах, в т.ч. в угле (в золе от сжигания – до 4%) и в нефти. Сточные воды нефтеперегонных заводов часто сильно загрязнены Ni, и нуждаются в очистке от него. Природа вхождения Ni в нефть (прижизненная или катагенетическая) остается дискуссионной.
- Ni является жизненно необходимым элементом, однако его биохимические функции изучены недостаточно. Подзолистые почвы нуждаются во внесении дополнительного никеля в качестве микроудобрения.
- Добыча никеля ведется из двух промышленных типов месторождений – ликвационных магматических и кор выветривания. Основные производители – Индонезия, Филиппины, Россия. Общемировая добыча никеля превысила 3 млн. т в год.
- Основные направления использования никеля: жаропрочные и легированные сорта стали (67%), сплавы (в т.ч. – суперсплавы) (17%), никелирование, катализаторы, Ni-Cd- и Ni-Zn-аккумуляторы.
- Поскольку никель довольно дорогой, в индустриально развитых странах предпринимаются усилия по рециклингу Ni. В США доля вторичного оборота Ni доведена до 56% и продолжает расти.

Никель

- В техногенных ландшафтах фиксируется загрязнения Ni через атмосферу (пыль металлообработки, летучая зола ТЭЦ) и воду (стоки гальванических и нефтеперегонных производств).
- По никелю установлены ПДК по воздуху, питьевой воде, водоемам рыбохозяйственного назначения и ОДК для сельскохозяйственных почв.
- Токсичность никеля проявляется профессионально. В воде и почвах он отнесен ко 2-му классу опасности.

Никель



Антробиогеохимический цикл хрома

[По Rauch, Pacyna, 2009.]

Добыча никеля сейчас примерно сравнялась с естественными потоками выветривания и денудации.

В современной атмосфере около 1/3 никеля имеет техногенное происхождение (зола ТЭЦ, пылевые выбросы горно-обогатительной и металлургической промышленности). В гидросфере антропогенный вклад находится на уровне 1-2%.