

Государственный комитет РФ по высшему образованию  
Санкт-Петербургский государственный горный институт  
имени Г. В. Плеханова (технический университет)

***В. В. ГАВРИЛЕНКО***

**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ  
И ГЕОХИМИЯ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ**

*Учебное пособие*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
1993**

УДК 550.42:549.0(075.80)

**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ: Учеб. пособие / В.В.Гавриленко. Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 1993. 150 с. ISBN 5-230-19535-5**

В учебном пособии приводятся обобщенные материалы о распределении токсичных компонентов в различных типах месторождений. Рассмотрены важнейшие свойства наиболее опасных химических элементов, особенности их миграции в природных условиях, воздействие на живые организмы, в том числе человека.

Пособие рассчитано на студентов и аспирантов геологических специальностей вузов; оно будет полезно также для широкого круга специалистов, занимающихся проблемами изучения, разведки и освоения месторождений полезных ископаемых.

Табл. 10. Ил. 10.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного горного института им.Г.В.Плеханова

Рецензенты: кафедра минералогии геологического факультета Санкт-Петербургского ун-та; профессор факультета географии и геоэкологии Санкт-Петербургского ун-та Н.В.Скублова

ISBN 5-230-19535-5

© Санкт-Петербургский горный институт им.Г.В.Плеханова, 1993

## В В Е Д Е Н И Е

За последние годы массовое сознание цивилизованного общества созрело до понимания трагического по своей сути факта нарушения человеком многих природных процессов и изменения вещественной основы существования жизни на нашей планете. Являясь частью экосистем, человек как биологический вид постоянно находится в диалектическом единстве с окружающей средой и, вмешиваясь в отрегулированные механизмы природных процессов, он нарушает и нормальное развитие биологических процессов в собственном организме. Впервые на это обратил внимание В.И.Вернадский, который, будучи одним из основоположников геохимии как науки о закономерностях миграции и накопления химических элементов в различных геосферах, писал, что "равновесие в миграции элементов, которое установилось в течение геологических времен, нарушается разумом и деятельностью человека" [2, с.223].

Об экологии сейчас много говорит, эта тема чрезвычайно широко представлена на страницах газет и в других средствах массовой информации, однако любая реальная ситуация выявляет удивительную экологическую безграмотность людей. И прежде всего это касается геохимических аспектов экологии. Незнание особенности поведения химических элементов в природе, условий их миграции и накопления, степени опасности для живых организмов в конкретных геохимических обстановках приводит к неправильному или недостаточно обоснованному выбору решения на самом разном уровне деятельности человека - начиная с обычного бытового и кончая проектированием гигантских хозяйственных систем. Каждый человек, чем бы он ни занимался, находится в геохимическом взаимодействии с окружающей природой, и элементарные знания в области экологической геохимии должны как можно быстрее становиться его базовыми знаниями. Одним из наиболее жутких приме-

ров экологической и геохимической безграмотности людей, находящейся на самых разных уровнях социальной структуры, являются последствия чернобыльской аварии и других случаев радиоактивного заражения окружающей среды. И это при общей доступности информации о том, что конизирующее излучение влияет на хромосомный набор, на генетический код человека, увеличивает частоту мутаций, усиливает канцерогенез! А ведь некоторые металлы, о свойствах которых многие и не слышали, оказывают не менее опасные воздействия на организм человека и его потомства.

Знание основ экологической геохимии и экологической минералогии необходимо прежде всего специалистам, по роду своей деятельности вовлекающим крупные участки природных ландшафтов в сферу человеческой деятельности и техногенеза и связанным с разведкой и освоением месторождений полезных ископаемых.

Курс "Экологическая минералогия и геохимия месторождений полезных ископаемых" читается в Санкт-Петербургском горном институте с 1991 г. Он построен как обобщение материалов, имеющих в литературе, а также полученных автором на месторождениях России и за рубежом. Предлагаемое вниманию читателя учебное пособие является первым пособием такого рода и, конечно же, не претендует пока на полноту и законченность изложения. Оно является логическим развитием вышедшего несколько лет назад в Ленинградском университете учебного пособия для геохимиков "Геохимические циклы токсичных элементов" (Гавриленко, Сорокина, 1988) и предназначено для того, чтобы помочь будущим геологам и горнякам систематизировать разрозненные сведения об опасных для живой природы химических элементах и минералах, находящихся в различных типах месторождений полезных ископаемых, а также о методах уменьшения экологической опасности их разведки и эксплуатации.

Автор с благодарностью воспримет все замечания и дополнения, направленные на улучшение содержания книги и учебного курса.

# 1. ВОЗДЕЙСТВИЕ МИНЕРАЛОВ И ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЖИВУЮ ПРИРОДУ

## 1.1. Экологическая минералогия и экологическая геохимия

Понятие "экология" подразумевает область знаний, определяющих многообразие взаимосвязи между живыми организмами и окружающей средой. Этот термин был введен в употребление немецким зоологом Э.Геккелем в 60-х годах XIX в. и образован от греческого слова "экос", что означает "эколог", "дом". До недавнего времени экология относилась к кругу биологических наук, однако в последние годы она вышла за их рамки и активно развивается на стыке естествознания и других наук. Отметим в связи с этим различия в понятиях "геохимическая экология" и "экологическая геохимия", которые определяются различием в предметах исследования. Если в первом случае таковыми являются живые организмы и их реакция на геохимическое воздействие, то во втором — исследуется поведение химических элементов в условиях взаимодействия живого и косного вещества, условия их миграции, накопления и характер воздействия на объекты живой природы.

Методологической основой целостного, системного подхода к геохимическим процессам, происходящим в различных оболочках Земли, в том числе и в биосфере, является учение о геохимических циклах. Понятие "геохимический цикл" включает совокупность явлений и процессов, приводящих к круговороту химических элементов и соединений в различных сферах Земли. Оно позволяет воссоздать геологическую историю химических элементов, улавливая единое многообразие природные процессы. Выделяются частные циклы, развивающиеся в единой геологической оболочке, а также общий геохимический цикл, охватывающий все геосферы.

Биогенная миграция вещества является одной из форм всеобщей миграции элементов в природе. По К.И. Дикашеву и И.К. Вад-

ковской [13], под биогенной миграцией следует понимать миграцию органического и косного вещества, участвующего в росте и развитии живых организмов и продуцируемого последними в результате многообразных и сложных биохимических и биогеохимических процессов. Индивидуальные циклы биогенной миграции химических элементов зависят от целого ряда факторов: а) потребности в них живых организмов в процессе своего развития; б) существования в подвижных и легко усваиваемых формах; в) продолжительности жизни организмов, потребляющих эти элементы; г) специфики концентрации их различными частями растений и органами животных; д) эволюции морфофизиологических особенностей живых организмов и установления определенных биохимических отношений между ними и геохимической средой. В.И.Вернадский указывал на чрезвычайно характерную черту всего живого, заключающуюся в том, что химические элементы, попадающие в его циклы, почти из них не выходят [3]. Поэтому крайне актуальным в настоящее время является исследование путей поступления наиболее опасных для человека элементов в циклы биогенной миграции.

С этой точки зрения важными являются почвенно-ландшафтный и гидросферный циклы, которые характеризуются специфическими особенностями миграции вещества. В первом из них осуществляется извлечение химических элементов из горных пород, воды, воздуха, разложение органического вещества и синтез различных соединений. В гидросферном цикле биогенной миграции главную роль играют состав воды и биологическая деятельность живых организмов. Биопродуцирование веществ здесь осуществляется при господствующем участии фито- и зоопланктона.

Одним из путей миграции химических элементов в биосфере может служить биогеохимическая пищевая цепь. Она иллюстрирует элементы первичной связи организмов и геохимической среды. Важнейшим связующим звеном между литосферой, гидросферой, атмосферой и биосферой являются почвы. Это и определяет повышенную степень опасности глобального техногенного изменения химизма почв, что приводит к нарушению всех естественных геохимических циклов элементов.

Современное состояние геохимической экологии как разде-

ла науки, развивающегося на стыке геохимии, биологии и географии, можно охарактеризовать как очередной этап накопления фактов, когда системный подход реализуется лишь в отдельных случаях, стихийно. Изучение геохимических циклов элементов весьма сдерживается возможностями аналитики, ограниченностью данных о формах миграции и условиях накопления таких элементов. Наука пока располагает лишь самыми общими, чаще всего отрывочными данными о циклах химических элементов, в том числе и наиболее опасных для человека. В связи с этим при разработке санитарно-гигиенических нормативов, связанных с загрязнением окружающей среды, учитывается, как правило, изменение химизма какой-либо одной части природной геохимической системы, т.е. одного из звеньев геохимического цикла. Так вырабатываются ПДК токсичных веществ для воздуха и воды, исходя из которых и производится в настоящее время экологическая экспертиза деятельности предприятий. Однако можно привести целый ряд примеров, когда в результате различного рода химических трансформаций и накопления в последующих звеньях геохимической цепи токсичность химического элемента или его соединения по отношению к живым организмам и человеку резко возрастает. В связи с этим одной из актуальных задач экологической геохимии является создание количественных моделей миграции химических элементов в различных экосистемах.

Еще более неотложной задачей, которая является частной при решении проблемы количественного моделирования геохимических циклов, является создание геохимической классификации загрязнителей окружающей среды, необходимой при расширении промышленного производства и строительстве новых предприятий в районах, не затронутых пока человеческой деятельностью. При разработке такой классификации необходимо учесть состав возможных выбросов в гидросферу и атмосферу, а также вероятные трансформации форм нахождения элементов и масштабы формирования техногенных аномалий в конкретных ландшафтно-геохимических условиях.

Одним из типов загрязнителей окружающей среды являются разведываемые и эксплуатируемые месторождения полезных иско-

паемых. Экоминералогия и экогеохимия месторождений полезных ископаемых ставят своей целью установление закономерностей распределения и условий накопления биоактивных химических элементов и их соединений в месторождениях, а также продуктах техногенеза, возникающих при разведке и эксплуатации этих месторождений.

При этом экологическая минералогия (экоминералогия) тесно связана с экологической геохимией (экогеохимией), однако объектом ее исследования являются уже не элементы, а минералы в процессе их взаимодействия с живой природой. Как минералогия в целом представляет собой фундаментальную науку в общей системе геохимических знаний, так и экоминералогия может рассматриваться как одна из основ экогеохимии.

Экоминералогия, таким образом, является областью науки, занимающейся рассмотрением экологических проблем минералогии. Основными из них являются:

1) выявление факторов, определяющих воздействие минералов, горных пород и руд на жизнедеятельность организмов, на развитие биотехнозов;

2) изучение закономерностей распределения и форм нахождения токсичных компонентов в минералах, горных породах и рудах;

3) рассмотрение условий миграции этих компонентов при разрушении и преобразовании минералов в зоне техногенеза;

4) выявление условий сорбции-десорбции токсичных компонентов различными минеральными частицами, что связано как с пониманием причин формирования техногенных геохимических аномалий, так и с использованием тех или иных минералов в качестве сорбентов при очистке выбросов и стоков.

## 1.2. Геохимические аспекты токсичности химических элементов

В число важнейших проблем экологии в последние годы выдвинулся геохимический анализ токсичности химических элементов. Основные черты химизма живого вещества сформировались еще на раннем этапе развития жизни, однако процессы эволюции постепенно привели к усложнению состава организмов за счет микроэлементов, участвующих в ферментативных процессах. В живом веществе обнаруживается большинство химических элементов Периодической системы, однако биологическая роль многих из них еще неясна, а следовательно, неизвестно, являются ли они необходимыми или случайными в составе организмов.

Чем больше мы проникаем в строение живого вещества, тем более убеждаемся, что нет элементов "полезных" и "вредных". Для каждого из них есть определенные границы содержания, за пределами которых "полезный" элемент превращается во "вредный", ядовитый. Многие зависит и от формы нахождения элемента в каждом конкретном случае. Поэтому отнесения того или иного химического элемента к группе токсичных надо рассматривать как весьма условное, отражающее лишь высокую вероятность проявления негативных воздействий его на человека в современном мире. В числе наиболее опасных можно назвать такие микроэлементы, как ртуть, свинец, мышьяк, кадмий, хром, никель, кобальт, молибден, селен, медь, цинк, бериллий, таллий.

В районах, где формировались различные виды организмов, в процессе смены миллионов поколений сформирова и их специфический состав, отражающий особенности химизма среды жизнедеятельности. У организмов вырабатывалась своеобразная привычка накапливать в определенной форме элемента, распространенные на родине вида. Постепенно привычка становилась генетической особенностью данного вида. Если при расширении ареала его распространения организм оказывался в иной геохимической обстановке, стремление накапливать "родные" для него элементы сохранялось. Этим, по-видимому, и объясняются такие факты, как

накопление кукурузой - золота, табаком - лития, следной поганкой - селена и другие, которые не всегда объяснимы с точки зрения физиологии.

Часто ион какого-либо элемента, особенно при его недостатке в среде жизнедеятельности организма, может замещаться близким ему по размерам и заряду ионом другого элемента. Особенно широкий спектр замещения возможен в металлоферментах. Известны случаи, когда в один и тот же фермент могут входить до 15 различных металлов, при этом, естественно, его активность меняется. Так, при вхождении в декарбоксилазу магния на место марганца ее активность уменьшается, а при вхождении кобальта, никеля или цинка - полностью прекращается. В случае же карбоксильной пептидазы, наоборот, при замещении цинка на марганец, кобальт, никель ее активность становится ниже, а медь, кадмий, ртуть, свинец и вовсе прекращают деятельность этого фермента.

В настоящее время установлено, что развитие приспособительных реакций организмов к геохимическим условиям среды и определенным концентрациям химических элементов в ней составляет важнейшую характеристику организации биосферы [12]. В результате естественного отбора появляются формы, устойчивые к экстремальным факторам. Опыты с микроорганизмами свидетельствуют, что их устойчивость к высоким концентрациям химических элементов может приобретать наследственный характер. В.А. Бычинский [1] указывает на общую тенденцию накопления рассеянных элементов простейшими организмами, приводящую к постепенному увеличению концентрации металла в трофических цепях, что представляет в конечном итоге опасность для человека. Беспокойство вызывает и общее поступательное накопление различных микроэлементов в среде человеческой жизнедеятельности. Речь должна идти, по существу, об изменении химизма среды обитания человека как биологического вида.

Содержания многих химических элементов в воздухе, воде, пище лишь в интервале жизни одного поколения людей изменились во много раз. Это является беспрецедентным случаем в истории развития биосферы, и, чем грозит человечеству, предсказать нельзя. Уже сейчас мы наблюдаем грозные симптомы над-

вигашшейся беды: на глазах одного поколения появились различные виды аллергий, резко увеличилось количество раковых заболеваний, которые и являются показателями начавшихся сложных изменений в организме человека.

В настоящее время лишь весьма неуверенно решается проблема изучения токсического воздействия на организмы людей отдельных наиболее вредных веществ, накапливающихся в окружающей среде. Однако уже возникла необходимость комплексного исследования вероятных отдаленных последствий изменения геохимии среды обитания человека, а также оценки результатов длительного воздействия всего спектра химических элементов на биологическое сообщество.

Рассмотрим последовательно, в соответствии с их положением в Периодической системе, химические элементы, останавливаясь на тех, которые в значительных количествах концентрируются в месторождениях полезных ископаемых и с позиции современной науки представляют особую опасность для живой природы.

#### 1.2.1. I ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Среди элементов I группы Периодической системы следует отметить медь. Остальные элементы либо не относятся к высокотоксичным, либо, в частности литий и серебро (2-й класс опасности<sup>х</sup>), по условиям нахождения в природе вряд ли могут создавать концентрации, способные вызвать токсическое действие.

**Токсичность.** Медь и ее соединения относятся преимущественно к 2-му и 3-му классам опасности. Они высокотоксичны для почвенной микрофлоры, избыток меди в почве (более 60 мг/кг) вызывает хлороз растений, при значительном повышении ее содержания в почве (до 110-3000 кг/кг) гибнут беспозвоночные.

Для всех гидробисонтов соединения меди являются ядовитыми, в связи с чем их содержание в водах строго нормируется. Следу-

---

<sup>х</sup> К 1-му классу относятся чрезвычайно опасные элементы, ко 2-му - высокоопасные, к 3-му - умеренно опасные, к 4-му - малоопасные.

ет отметить, что токсичность меди в мягкой воде усиливается, тогда как в жесткой воде часть ее связывается в виде карбоната.

Для теплокровных животных и человека медь тоже является высокотоксичным металлом, обладающим разнообразными негативными способностями, в частности, возможностями блокировать действие ряда ферментов.

Острые отравления медью фиксировались при содержании ее в воде уже выше 4 мг/л. Хроническая интоксикация солями меди приводит к расстройству нервной системы, печени, почек у человека. При этом фиксируется поступательное накопление меди в волосах.

ПДК меди в почвах - 3,0 мг/кг, в воде - 1,0 мг/л, для рыбохозяйственных водоемов - 0,001 мг/л.

Минералогия и кристаллохимия. Наиболее распространенным минералом меди является халькопирит. Широко встречаются в рудах различных месторождений и другие минералы из класса сульфидов и сульфосолей. Большим разнообразием отличается зона гипергенеза, где наблюдаются многочисленные карбонаты, сульфаты, фосфаты, оксиды, а также самородная медь. С точки зрения кристаллохимии, медь обладает ограниченной возможностью замещать другие металлы (серебро, ртуть, железо) и реализуется почти исключительно в сульфиде. В природе, наряду с соединениями одновалентной меди ( $R_1 = 0,096$  нм), присутствуют и соединения двухвалентной меди ( $R_2 = 0,082$  нм).

Геохимические свойства. Кларк меди в земной коре -  $47 \cdot 10^{-4}$  %. Наибольшие концентрации меди характерны для сульфидных руд и зон их окисления. Наибольшее промышленное значение имеют медно-порфировые месторождения, медистые песчаники, медно-колчеданные и медно-никелевые руды. Попутно медь может извлекаться и из оловянных, вольфрамовых, железорудных, полиметаллических месторождений.

В морской воде фиксируется около 0,003 мг/л меди, в континентальных водах ее содержание широко варьирует: она находится преимущественно в материнале взвесей. В морских водах медь присутствует в ионной форме ( $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{CuCl}^+$  и др.).

Среднее содержание меди в почвах - 15-20 мг/кг, причем значительная ее часть входит в органические соединения.

В наземной растительности обычно устанавливается 0,0005–0,003 % меди (в сухом веществе). Приблизительно таков же диапазон концентраций меди и в тканях моллюсков, животных и птиц.

По своим геохимическим особенностям медь относится к элементам со средней миграционной способностью. Соединения  $\text{Cu}^+$  обычно плохо растворимы и относительно слабо мигрируют; хорошо растворимы в воде хлориды, сульфаты, нитраты  $\text{Cu}^{2+}$ , однако ионы  $\text{Cu}^{2+}$  легко связываются при взаимодействии с  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ . В целом для меди характерна высокая миграционная способность в кислых растворах ( $\text{pH} < 5,4$ ), не содержащих  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  и низкая – в нейтральных и щелочных. В связи с тем, что медь способна восстанавливаться с уменьшением миграционных способностей, в зоне гипергенеза наблюдается высокая контрастность ее миграции. Накопление меди происходит преимущественно на восстановительных, сероводородных и углекислых геохимических барьерах. Активно захватывается медь из вод и высокодисперсными фазами – такими, как глины, гидраты оксидов железа, марганца. Кроме того, медь образует соединения с гуминовыми кислотами, в виде которых прочно фиксируется в почвах и торфе.

Медь относится к элементам среднего уровня биологического поглощения, и в целом относительно повышенная ее миграция в элементах биосферы наблюдается лишь в условиях гумидных ландшафтов с кислыми почвами и водами.

### 1.2.2. П ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

#### Бериллий

**Токсичность.** Бериллий и его соединения являются очень высокотоксичными. Класс опасности – I-й. Особенную опасность он представляет для теплокровных животных и человека. Ион  $\text{Be}^{2+}$  характеризуется общетоксическим, канцерогенным, аллергическим и эмбриотоксическим действием. Он замещает биологически важные металлы (магний, марганец и другие), входящие в различные ферменты, и блокирует их действие.

Известны случаи отравления растворимыми соединениями бериллия, а также хронические отравления. При этом латентный

период может колебаться в широких пределах – до 10 лет и более заболевание иногда развивается и после прекращения контакта с ядовитым веществом. Бериллий способен проникать через плаценту в плод и в целом характеризуется повышенной проникающей способностью даже на клеточном уровне. Бериллий относится к кумулятивным ядам, и при общей длительности латентного периода характерным является отсутствие видимой корреляции между дозой действующего вещества и реакцией организма. Удаляется бериллий из организма очень медленно, в основном через почки.

ПДК бериллия в атмосферном воздухе –  $0,00001 \text{ мг/м}^3$ , в воде водоисточников –  $0,0002 \text{ мг/л}$ .

**Минералогия и кристаллохимия.** Известно около 60 минералов бериллия, из них большая часть относится к силикатам и фосфатам. Наиболее широко распространен берилл, однако в рудах различных типов месторождений часто встречаются и другие, в большинстве случаев очень трудно диагностируемые, минералы.

Кристаллохимические свойства бериллия определяются малым размером иона, низким координационным числом, относительно высоким потенциалом ионизации и амфотерностью. Он не имеет аналогов среди рудных и петрогенных элементов и в связи с этим слабо рассеивается в породообразующих минералах: в основных шпатах – десятитысячные, в слюдах, амфиболах, пироксенах, турмалине – тысячные доли процента. В различных схемах гетеровалентного изоморфизма бериллий находится в тетраэдрической координации, замещая при этом алюминий или кремний.

В большинстве случаев бериллий стремится образовать собственные минералы, причем вследствие амфотерности легко образует их как в кислой среде, выполняя функции типичного катиона, так и в щелочной среде, входя в анионный комплекс.

**Геохимические свойства.** Кларк бериллия в земной коре –  $3,8 \cdot 10^{-4} \%$ . Среднее содержание его закономерно возрастает от ультраосновных пород к кислым, причем наиболее высокое содержание характерно для аргитовых редкометальных гранитов –  $11,8 \text{ г/т}$ . Из породообразующих минералов в качестве концентратора бериллия выступает мусковит –  $46,4 \text{ г/т}$ . Повышен

ные содержания бериллия отмечаются и в массивах щелочных пород (до 12 г/т). Однако наиболее высокие его концентрации связаны с пегматитами и гидротермальными образованиями. При этом установлено, что значительные накопления бериллия формируются не только в высокотемпературных условиях, но и в рудах, образовавшихся при средних и даже низких температурах. Бериллий может накапливаться и в метаморфических породах, при этом его концентрации иногда соизмеримы со свойственными известным гидротермальным месторождениям.

При разложении в процессах выветривания силикатных и других минералов бериллий получает возможность мигрировать с грунтовыми водами. Перенос бериллия осуществляется преимущественно в составе взвесей, и лишь небольшая его часть мигрирует в растворенном состоянии. Важным свойством бериллия является способность к сорбции коллоидами.

В природных водах содержание бериллия варьирует, проявляя зависимость от количества взвешенного материала. Количество растворенного бериллия зависит от pH: обычно в кислых водах содержание его повышено, в щелочных — понижено. Он относится к слабоподвижным водным мигрантам. Главные формы его миграции в околонейтральных водах следующие:  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2^{2-n}$ ,  $\text{Be}(\text{F}, \text{OH})_n^{2-n}$ . При повышенном содержании органических веществ (особенно фульвокислот) бериллий образует с ними комплексные соединения, играющие важную роль в его миграции. Осаждению бериллия из природных вод способствует связывание кальцием фтора и органических веществ в плохо растворимые соединения и последующий гидролиз бериллия.

Наиболее высокое содержание бериллия (до  $n$  мкг/л) характерно для подземных вод, циркулирующих в пределах бериллиевых провинций, находящихся в гумидной зоне. В аридной зоне при повышенном количестве кальция содержание бериллия в водах не превышает  $n \cdot 10^{-1}$  мкг/л.

Среднее содержание бериллия в почвах составляет  $6 \cdot 10^{-4}$  ‰, повсеместно устанавливается он и в золе растений (около  $2 \cdot 10^{-4}$  ‰).

**Токсичность.** Стронций опасен для теплокровных животных и человека, он поражает прежде всего костную ткань, а также печень и кровь. Стронций блокирует синтез витамина Д и способствует отложению фосфора в костях. Возникает так называемый стронциевый рахит, или уровская болезнь. Кроме того, имеются сведения о действии стронция как нервного и мышечного яда. Хроническое поступление стронция в организм приводит к увеличенному выведению из него кальция и повышению ломкости костей. Отмечено также, что длительное использование воды с содержанием стронция около 10 мг/л приводило к изменению роста детей.

ПДК стронция в воде водоемов - 7,0 мг/л, класс опасности - 2-й.

**Минералогия и кристаллохимия.** Известно более 40 минералов стронция, из которых наиболее распространены стронцианит  $\text{SrCO}_3$  и целестин  $\text{SrSO}_4$ . Остальные минералы, относящиеся к фосфатам, силикатам и другим классам, достаточно редки. Чаще других в щелочных породах встречается лампрофиллит  $\text{Na}_3\text{Sr}_2\text{Ti}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{O},\text{OH},\text{F})_2$ . Большая часть стронция обычно рассеяна в минералах кальция. Ионный радиус  $\text{Sr}^{2+}$  - 0,12 нм,  $\text{Ca}^{2+}$  - 0,104 нм, в связи с чем возможен изовалентный изоморфизм. По схеме гетеровалентного изоморфизма ( $\text{K}^+\text{Si}^{4+} - \text{Sr}^{2+}\text{Al}^{3+}$ ), замещает стронций и калий ( $R_i = 0,133$  нм), а также барий ( $R_i = 0,138$  нм). Содержания изоморфной примеси стронция в минералах этих элементов может достигать несколько процентов.

**Геохимические свойства.** Кларк стронция в земной коре -  $340 \cdot 10^{-4}$  %. Это типичный литофильный металл. Максимальных содержаний стронций достигает в щелочных породах (300-4000 м/т), где он образует собственные минералы (лампрофиллит, нордит, беловит), а также накапливается в минералах других элементов - в эидималите (до 1,3 %), лопарите (до 2,9 %), сфене (до 0,5 %) и других. В полевых шпатах и пироксенах щелочных пород нередко устанавливается содержание стронция, достигающее десятых долей процента.

Значительные концентрации стронция отмечаются и в карбонатах - обычно более 0,1 %, причем он не только рассеивается во всех кальциевых минералах (в кальците, например, 0,5-0,6 % стронция), но и образует собственные минералы.

Интенсивнее накопление стронция в осадочных породах связано с хемогенным его осаждением в эвапоритовых бассейнах, с биогенными процессами, а также с перераспределением его в постседиментационных процессах. С осадочными породами связаны собственно стронциевые месторождения - седиментационно-диагенетические и эпигекетические, в которых развиты стронцианит и целестин.

Среднее содержание стронция в почвах - 350 г/т. Повышение содержания стронция фиксируется в тундровых, степных и полупустынных ландшафтах. При этом он накапливается в минералах кальция или находится в сорбированной форме на глинистых частицах или в почвенных коллоидах. В районах, где породы обогащены стронцием, часто отмечается и аномально высокое содержание этого элемента в почвах (первые проценты). Нормой же для растений считают концентрацию стронция в почве на уровне 600 мг/кг.

В растениях, произрастающих в стронциевых провинциях, также устанавливаются его высокие концентрации. Наиболее богаты им растения семейств зонтичных, лоховых и виноградных (около 0,04 %).

Среднее содержание стронция в речных водах - 0,08 мг/л, в океанических - 8 мг/л. Живое вещество океана гораздо более активно вовлекает стронций в биологическую миграцию, чем организмы континентов. Высокие содержания стронция установлены в водах озер хлоридного типа (например, в оз.Баскунчак - 247 мг/л), а также в минерализованных водах глубоких горизонтов платформенного осадочного чехла ( $10^2$  мг/л). Следует отметить, что концентрация стронция выше ПДК (7,0 мг/л) является довольно распространенной в природных водах. Обычно воды аридной зоны обогащены стронцием по сравнению с водами гумидной зоны. Основным состоянием стронция в слабо минерализованных водах является  $Str^{2+}$ ; в сульфатных и карбонатных водах

при pH 8,5 также могут иметь значение  $\text{SrSC}_4^6$  и  $\text{SrCO}_3^0$ . В целом стронций относится к подвижным водным мигрантам.

#### Барий

**Токсичность.** Барий и его соединения, хотя и относятся ко 2-му классу опасности, обычно не рассматриваются в качестве первостепенной экологической угрозы. Однако наблюдения показали, что в местностях с высоким содержанием бария в воде (2-10 мг/л) повышена смертность от сердечно-сосудистых заболеваний. Анализ заболеваний лейкозом также свидетельствует, что они в несколько раз чаще проявляются в сельских местностях, где для борьбы с вредителями применяют хлористый барий. Наблюдения за состоянием здоровья рабочих на баритовых месторождениях позволили выделить специфическую болезнь, называемую баритозом. Избыток бария в воде и почве, как и в случае стронция, может вызвать нарушение кальциевого обмена, сопровождающееся поражением костей.

**Минералогия и кристаллохимия.** Наиболее распространенным минералом бария является барит  $\text{BaSO}_4$ , гораздо реже отмечается виверит  $\text{BaCO}_3$ , остальные минералы бария крайне редки. Изотоп  $\text{Ba}^{2+}$  ( $R_i = 0,138$  нм) обладает изоморфизмом со стронцием ( $R_i = 0,120$  нм), а из распространенных элементов ограниченно замещает одновалентный калий ( $R_i = 0,135$  нм) и двухвалентный кальций ( $R_i = 0,104$  нм), с которым он значительно различается по размерам ионов.

**Геохимические свойства.** Кларк бария в земной коре — 0,065 %. Будучи весьма распространенным элементом, барий широко рассеян в минералах кальция и калия, преимущественно в полевых шпатах. Значительные концентрации с выделением собственных минералов бария характерны для гидротермальных образований.

В почвах среднее содержание бария составляет 0,05 %, причем формы нахождения его могут быть различными: от неподвижных (и, соответственно, безопасных) сульфатов и фосфатов до

подвижных ионных форм. Будучи крупным катионом, барий хорошо сорбируется высокодисперсными глинистыми частицами, гидроксидными железа и марганца, органическими коллоидами.

Барий относится к малоподвижным водным мигрантам. Среднее содержание его в речной воде — 20 мкг/л, в морской воде практически столько же — 21 мкг/л. Значительная часть бария, находящегося в речной воде, сорбирована на взвешенных частицах, в морской воде доминирует ионная форма.

В морских водорослях содержание бария составляет около 30 мг/кг сухого вещества, в наземных растениях его обычно меньше — 1,4 мг/кг сухого вещества, и в целом он относится к элементам среднего биологического поглощения. Однако в случае поступления бария в почву, например с пестицидами, в наземных растениях его концентрации может значительно повышаться и он вовлекается в биологические пищевые цепи.

#### Цинк

**Токсичность.** Цинк не относится к важным токсикантам, однако повышенное количество цинка в почве приводит к гибели микроорганизмов и снижает ее плодородие. Для многих растений содержание цинка в почве, превышающее 250 мг/кг, уже считается вредным.

Соединения цинка токсичны для рыб и других гидробионтов. Они, в частности, повреждают жаберы рыб. Концентрации 15 мг/л смертельны для всех рыб, а токсический эффект проявляется уже при 0,15 мг/л.

Воздействие на теплокровных животных и человека проявляется при значительном потреблении организмом цинка и сопровождается падением содержания кальция в костях, крови, нарушением ферментной активности. Отмечены также мутагенный и канцерогенный эффекты.

ПКД цинка в почвах — 23,0 мг/кг, в воде родников — 1,0 мг/л, для рыбохозяйственных водоемов — 0,01 мг/л.

Минералогия и кристаллохимия. Известно более 60 минералов цинка, однако распространенным может считаться лишь сфалерит. В зонах окисления сульфидных месторождений часто встречаются также смитсонит  $ZnCO_3$  и каламин  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2$ . Остальные минералы наблюдаются относительно редко. Цинк способен замещать такие элементы, как магний, марганец, железо, медь, однако значительные его содержания устанавливаются преимущественно в сульфидах.

Геохимические свойства. Кларк цинка в земной коре — 0,007 %. Он является типичным халькофильным элементом, и наибольшие его концентрации характерны для гидротермальных месторождений.

Среднее содержание цинка в почвах —  $5 \cdot 10^{-3}$  %, преимущественно он находится в минеральной части почв. В наземных растениях цинк накапливается довольно активно (среднее содержание около 100 мг/кг сухого вещества), однако еще более активно он поглощается водным биосом: в водорослях и некоторых моллюсках более 150 мг/кг сухого вещества. Очень интенсивно накапливают цинк мхи: в районе предприятий цветной металлургии содержится более 850 мг/кг сухого вещества.

Большинство солей цинка растворимы в воде. Миграционная способность его в ландшафтах зависит от физико-химических условий среды: в кислых и слабокислых водах при отсутствии сероводорода и  $CO_3^{2-}$  он характеризуется высокой подвижностью, в нейтральных и щелочных водах — низкой. Накопление цинка происходит на сероводородном и карбонатном барьерах, где он выпадает либо в виде сфалерита, либо в виде смитсонита.

#### Кадмий

Токсичность. Кадмий и его соединения относятся к высокотоксичным (I-2-й класс опасности). Предполагается, что токсический эффект связан с возможностью замещения кадмием цинка, входящего в целый ряд ферментов, что и определяет характер многих изменений в организме. Кадмий влияет на углеводный обмен, угнетает деятельность крови, тканей печени. Со-

ли кадмия, попавшие в желудочно-кишечный тракт, вызывают кишечные кровотечения. Вдыхание паров и пыли вызывает смертельное отравление: 2,5–2,9 мг оксида кадмия в  $1 \text{ м}^3$  воздуха вызывает отек легких с возможным смертельным исходом. Скрытый период при острой интоксикации составляет несколько суток.

Кадмий обладает кумулятивными свойствами, в связи с чем вызывает хронические отравления. Проявляются изменения в почках, печени и других органах. Кадмий трудно выводится из организма: период его выведения превышает 10 лет. В Японии у людей, длительное время питавшихся рисом, получаемым с полей, орошение которых производилось с использованием сточных вод горно-металлургических предприятий, содержащих кадмий, развилось специфическое заболевание "итай-итай". Оно выявилось приблизительно через 10 лет после того, как кадмий начал поступать на рисовые поля. Произошла декальцификация скелета. Болезнь сопровождалась тяжелыми болями, деформацией и ломкой костей при незначительных напряжениях, например при глубоком вздохе или кашле.

В ряде работ показана также зависимость онкозаболеваемости от содержания кадмия в воздухе, воде и продуктах.

ПДК кадмия в воздухе –  $0,001 \text{ мг/м}^3$ , в воде –  $0,01 \text{ мг/л}$ , в рыбохозяйственных водоемах –  $0,005 \text{ мг/л}$ .

Минералогия и кристаллохимия. Основное количество кадмия находится в природе в состоянии рассеяния, и лишь незначительная часть образует редко встречающиеся собственные минералы: гринокит и хоулит  $\text{CdS}$ , ксантохроит  $\text{CdS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , кадмоселит  $\text{Cd}_2\text{S}$ , монтепонит  $\text{CdO}$ , отавит  $\text{CdCO}_3$ .

Среди минералов-концентраторов кадмия выделяются сульфиды, характеризующиеся значительной степенью ковалентности связей и особенно наличием тетраэдрической координации металла относительно серы. Наиболее высокие содержания кадмия (до нескольких процентов при среднем  $0,27\%$ , по [7]) характерны для сфалерита. Высокие содержания кадмия устанавливаются также в тех случаях, когда в рудах присутствует вурцит. Концентраторами кадмия могут выступать также халькопирит, станнин, блеклые руды ( $n(10^{-2}-10^{-1}\%)$ ) и другие минералы со сфалеритовым типом кристаллической структуры.

Кроме цинка обнаруживается некоторое сходство  $Cd^{2+}$  ( $R_i = 0,099$  нм) с другими халькофильными металлами: медью, индием, галлием, таллием, серебром, — чем, по-видимому, определяется наличие некоторого количества кадмия в минералах этих элементов. Сходство кадмия с  $Mn^{2+}$  ( $R_i = 0,091$  нм) и  $Cu^{2+}$  ( $R_i = 0,106$  нм) предплагает возможность изоморфного вхождения его в оксиды, силикаты, карбонаты этих элементов. Однако такая возможность крайне ограничена, и в большинстве случаев повышенное количество этого элемента в эндогенных образованиях свидетельствует о наличии примеси сульфидов.

**Геохимические свойства.** Кадмий — типичный халькофильный металл. Его кларк в земной коре  $1,3 \cdot 10^{-5} \%$ , и в различных типах магматических, осадочных и метаморфических пород его содержания близки. Накопление кадмия происходит в гидротермальных образованиях, и наиболее характерен он для среднетемпературных месторождений. Большая часть его активных запасов сосредоточена в различных свинцово-цинковых и медно-цинковых колчеданных месторождениях. При этом весь кадмий заключен в основных рудообразующих сульфидах: сфалерите, халькопирите, блеклых рудах, галените и других. Высокие концентрации кадмия, обусловленные наличием собственных кадмиевых минералов, известны пока лишь в редкометалло-полиметаллических рудах беренгуальского типа, содержащих 8–11 % кадмия, и тэумбского типа со средним содержанием кадмия 0,12 %.

В зоне окисления сульфидных месторождений кадмий содержится во вторичных минералах цинка, свинца, железа, меди, и иногда возникает и собственный его минерал — отавит. Важную роль в накоплении кадмия играют гидроксиды железа, глинистые минералы и органическое вещество, где он находится в сорбированном состоянии.

Содержание кадмия в почвах — около  $5 \cdot 10^{-5} \%$ , и значительно повышается оно лишь в районах сульфидных месторождений и вблизи различного рода предприятий.

В речных водах кадмия содержится около 0,6 мкг/л. В слабоминерализованных водах миграция его осуществляется преимущественно в виде катиона  $Cd^{2+}$  (до pH 8) или  $Cd(OH)^+$  (при

рН 9). Предполагается, что незначительная часть кадмия может образовывать комплексы с органическим веществом и мигрировать в таком виде.

Атмосферные осадки эффективно удаляют кадмий из воздуха, куда он попадает преимущественно за счет техногенных процессов и на порядок меньше из природных источников. При этом концентрация его в дождевой воде в районах промышленных предприятий может превышать 50 мкг/л.

Содержание кадмия в пресноводных растениях меняется от 0,15 до 342 мг/кг сухого вещества. При этом обнаруживается прямая зависимость между концентрациями этого металла в воде и в тканях растений. Микропланктон и его органические остатки в значительной степени ответственны за распределение и круговорот кадмия в океане. Предполагается, что водные организмы включают кадмий в свои ткани, и он переносится в глубокие слои воды при их отмирании.

В беспозвоночных содержание кадмия часто ниже, чем в водорослях. Однако в сильно загрязненных водах моллюски активно накапливают этот металл. Например, в Бристольском заливе (Великобритания) содержание кадмия в моллюсках достигало 1120 мг/кг сухого вещества. Пресноводные беспозвоночные обычно содержат меньше кадмия, чем морские виды.

Влияние кадмия на наземную растительность проявляется по-разному. Эксперименты показали, что при внесении кадмия в дерново-подзолистую почву признаки угнетения ячменя появились уже при 10 мг/кг, на черноземе же и торфяно-глебовой почве — только при 100 мг/кг. Одной из главных причин снижения токсического действия кадмия в черноземе является связывание его органическим веществом и перевод в малоподвижное состояние.

#### Ртуть

**Токсичность.** Ртуть относится к самым опасным токсичным веществам. Класс опасности — 1-й. При этом она характеризуется высокой токсичностью для любых форм жизни. Ртуть

подавляет жизнедеятельность всех видов гидробионтов. При концентрации в воде 0,1 мкг/л гибнут одноклеточные морские водоросли, при повышении содержания ртути до 1,0 мкг/л резко изменяется жизнедеятельность беспозвоночных, нарушается фотосинтез, разрушается структура природных сообществ, а концентрации ртути на уровне 5-10 мкг/л подавляют жизнедеятельность рыб.

В основе токсического воздействия ртути на теплокровных животных и человека лежит ее способность блокировать группы белковых молекул, являющихся наиболее биологически активными. Кроме того, установлено, что  $Hg^{2+}$  включается в молекулу рибонуклеиновой кислоты, играющей центральную роль в синтезе белков [5]. В целом под влиянием ртути наблюдается очень широкий спектр биохимических сдвигов.

При поступлении в организм человека ртуть задерживается в основном в легких и в почках. Выведение ее из организма происходит крайне медленно, и, постепенно накапливаясь, она вызывает отклонения в его жизнедеятельности. Действие ртути как чрезвычайно токсичного агента известно давно. В клинике ртутного отравления различают две формы: хронический нервный меркуриализм, вызываемый постепенным длительным поступлением ртути в организм, и ртутную интоксикацию, вызываемую отравлением большим количеством солей ртути. При хроническом меркуриализме происходит поражение нервной системы, нарушение двигательных функций, секретаций желудочно-кишечного тракта, костного мозга и других органов. Попадая в организм, ртуть разносится токами крови и накапливается в почках, печени, мозгу, костях; она проникает даже через плаценту в плод.

Одним из первых обстоятельств, послуживших причиной резкого усиления внимания со стороны широкой общественности к эколого-геохимическим проблемам, было заболевание и гибель большого числа японцев в результате многолетнего употребления в пищу моллюсков и рыб, выловленных в прибрежных водах, загрязненных стоками химического комбината в г. Минамата (о. Кюсю). Это тяжелое психопаралитическое заболевание, вызванное хроническим поступлением ртути в организм, даже получило специальное название "болезнь Минамата".

ЦДК ртути в воздухе -  $0,0003 \text{ мг/м}^3$ , в воде -  $0,0005 \text{ мг/л}$ , в почве -  $2,1 \text{ мг/кг}$ .

**Минералогия и кристаллохимия.** В настоящее время известно более 20 минералов ртути, наиболее распространенными из которых являются киноварь и самородная ртуть. В природе также встречаются минералы ртути, относящиеся к разным классам: сульфиды, селениды, сульфосоли, галоиды, соли кислотных кислот.

Изоморфизм ртути с другими элементами весьма ограничен. Исходя из обычного валентного состояния  $\text{Hg}^{2+}$  и размера катиона ( $R_i = 0,112 \text{ нм}$ ), предполагается изоморфизм ее с  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ . В качестве примера изоморфизма ртути с медью приводится разновидность блеклой руды - минерал шватцит  $(\text{Cu}, \text{Hg})_{12} \text{SbS}_{13}$ . Считается установленным также ограниченное замещение ртутью кальция во флюорите и бария в барите.

**Геохимические свойства.** Кларк ртути в земной коре  $4,5 \cdot 10^{-6} \%$ . В различных типах магматических, метаморфических и осадочных пород ее содержание варьирует незначительно, оставаясь на уровне  $n \cdot 10^{-6} \%$ . Резкая концентрация ртути наблюдается в гидротермальных образованиях. Источником ртути являются глубинные зоны Земли. Продвигаясь по зонам разломов, ртуть связывается с серой и таким образом концентрируется в земной коре. В переносе и отложении ртути важная роль принадлежит комплексу  $\text{HgS}_2^{2-}$ , а также галоидным комплексам. Перенос ее осуществляется и в газообразной форме.

В распространенных сульфидных минералах содержание ртути обычно составляет  $n (10^{-6} - 10^{-4}) \%$ . Наиболее высокие ее концентрации устанавливаются в низкотемпературных гидротермальных месторождениях. Важнейшими концентраторами ртути в среднетемпературных месторождениях являются блеклые руды (до нескольких процентов); высокие содержания ртути характерны также для некоторых сульфосолей свинца, меди и олова, антимонита и реальгара (до десятых долей процента).

В атмосферном воздухе ртуть находится обычно в количестве до  $3 \cdot 10^{-7} \text{ г/м}^3$ . Источниками поступления ртути в атмосферу являются вулканы, зоны глубинных разломов, а также различные

техногенные объекты. Подсчитано, что только от сжигания топлива в воздух поступает такое количество ртути, которое превышает объем ее поступления в атмосферу от всех природных источников.

Значительная часть ртути в воздухе сорбирована пылью, некоторое количество находится и в газообразном состоянии. Известно, что даже при комнатной температуре содержание ртути над образцами с киноварью повышено на два порядка, по сравнению с обычным, а при повышении температуры ее испарение возрастает.

В водах морей и океанов содержание ртути колеблется от 5 до 1000 нг/л, при этом если в водах открытого океана это значение обычно составляет около 30 нг/л, то в заливах и внутренних морях оно значительно повышено. Так, среднее содержание ртути в водах Балтийского моря составляет 190 нг/л. Помимо стабильных комплексов, которые обнаруживаются в водах, большая часть ртути в природных водах находится в сорбированной форме во взвеси, в коллоидном органическом веществе и в планктоне. В связи с этим осадки оказываются во много раз больше обогащенными ртутью, чем воды.

Интенсивное накопление ртути в водах и донных осадках наблюдается в зонах воздействия крупных промышленных центров и различных предприятий. Содержание ее в различных объектах окружающей среды здесь возрастает обычно на один-два порядка.

Концентрация ртути в почвах, не затронутых техногенными процессами, мало отличается от концентрации ее в материнских породах. Однако в связи с активным выведением ртути из атмосферы в почвах происходит накопление этого металла. При этом слабо гумусированные разновидности почв обычно обеднены ртутью, по сравнению с почвами, богатыми органическими веществами. Ртуть закрепляется в верхнем слое почв, и только незначительная ее часть мигрирует на глубину.

Возможность перевода ртути, как и других токсикантов, в малоподвижное состояние не одинакова у разных типов почв. Чем она выше, тем сильнее сдерживается поступление ртути в растения. Почвы со слабыми защитными свойствами не в состоянии обезопасить растения от ртути. В общем случае гумусированные нейтральные почвы (чернозем, например) обладают большими за-

нитными возможностями, чем кислые почвы, в которых ртуть находится в виде растворимых миграционноспособных комплексов.

Различные виды растений в разной степени поглощают ртуть: например, ячмень больше, чем горох. В общем случае по степени насыщенности ртутью тканей основных органов растений может быть выстроен следующий ряд: корни > листья > семена > плоды (Ильин, Степанова, 1982). Корни защищают растения от токсиканта, но при большом количестве ртути в питательной среде она активно накапливается и в надземных органах.

Анализируя пути миграции и возможности накопления ртути в ландшафтах, следует иметь в виду, что накопление ее может происходить как на сорбционных барьерах, так и на восстановительных сероводородных барьерах. В то же время относительное повышение миграционной способности ртути характерно для кислой обстановки в окислительной среде при незначительном развитии активных сорбентов.

### 1.2.3. III ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

#### Таллий

**Токсичность.** Таллий является одним из самых высокотоксичных металлов: класс опасности - I-II. Он относится к кумулятивным ядам, поражающим центральную и периферическую нервную систему, почки, желудочно-кишечный тракт. Таллий быстро поглощается живыми организмами из-за сходства в одновалентном состоянии с калием. Таллий и его соединения легко всасываются через кожу, слизистые оболочки, через эпителий верхних дыхательных путей, а затем быстро распределяется по тканям. При смертельном отравлении максимальное его количество обнаруживалось в почках и в сердце. На первых стадиях интоксикации таллий концентрируется в почках, слюнных железах, волосах. Таллий способен вызывать как острое, так и хроническое отравление. Описаны случаи неврологических и нейровегетативных расстройств (нарушение сна, утомляемость, слабость, расстрой-

ство зрения, нервозность) при употреблении в пищу овощей и фруктов, произрастающих вблизи цементного завода, который выпускал специальные таллийсодержащие сорта цемента [5]. При более остром отравлении наблюдаются желудочно-кишечные расстройства, выпадение волос и другие патологические изменения.

**Минералогия и кристаллохимия.** В соответствии с тем, что в природе у таллия чаще всего проявляется валентность +1, он обычно рассеивается в минералах калия, с которым его сближают не только химические свойства, но и кристаллохимические особенности:  $R_1 \text{Tl}^+ - 0,149$  нм,  $R_1 \text{K}^+ - 0,133$  нм. Трехвалентный таллий ( $R_3 - 0,105$  нм) по свойствам близок к галлию, индию, свинцу, ртути.

В связи с чрезвычайно широким рассеянием таллия в минералах калия, с одной стороны, а также в сульфидах, с другой стороны, таллий редко образует собственные минералы. Известно лишь несколько таллиевых минералов, таких, как лорандит  $\text{TlAsS}_2$ , вробит  $\text{Tl}_4\text{Hg}_3\text{Sb}_2\text{As}_5\text{S}_{20}$  и некоторые другие, образующиеся в самых низкотемпературных гидротермальных условиях или в зоне гипергенеза.

Средние содержания таллия в наиболее распространенных породообразующих и рудных минералах, в которые изоморфно входит этот элемент, колеблются от 3 до 25 г/т.

**Геохимические свойства.** Таллий относится к самым редким, с точки зрения геохимии, элементам. Строение его атома  $5d^{10}6s^26p^1$ . В соответствии с этим он проявляет валентность +3 и находится в III группе Периодической системы. Однако связь последнего  $p$ -электрона гораздо слабее (потенциал ионизации  $\text{Tl}^3 - 6,08$  эВ), чем связь  $s$ -электронов с ядром (потенциал ионизации  $\text{Tl}^{3+} - 29,68$  эВ); в природе наблюдается преимущественно одновалентный таллий, очень близкий по химическим свойствам к щелочным металлам.

Изотоп  $\text{Tl}^+$  образует сильную щелочь, хорошо растворимую в воде, соли его кислородных кислот тоже хорошо растворимы в воде. Сульфид  $\text{Tl}_2\text{S}$  - черное, плохо растворимое в воде вещество. Образует сложные сульфиды типа  $\text{Tl}_2\text{Sn}_4\text{S}_4$  и  $\text{Tl}_3\text{AsS}_4$ .

Свойства  $Tl^{3+}$  напоминают свинец и серебро. Оксид  $Tl_2O_3$  почти не растворим в воде и щелочах, однако легко растворяется в кислотах. Комплекс  $Tl(OH)_3$  легко дегидратируется с образованием  $TlOOH$ . Соли  $Tl^{3+}$  и сильных кислот легко растворимы в воде. Галогениды  $Tl^{3+}$  склонны к комплексообразованию; при этом возникают комплексы типа  $MeTlCl_4$ . Сульфид  $Tl_2S_3$  в водных условиях неустойчив, так как сероводород восстанавливает  $Tl^{3+}$  до  $Tl^+$ .

Кларк таллия в земной коре —  $1,1 \cdot 10^{-4}$  %. Таллий проявляет двойственное поведение, рассеиваясь в минералах калия и в сульфидах. Во всех случаях, когда калий играет значительную роль в процессах минералообразования, вслед за ним идет и таллий. Однако во всех минералах калия содержание таллия составляет обычно  $n(10^{-4}-10^{-3})$  %.

Интенсивное накопление таллия наблюдается в некоторых колломорфных пиритах колчеданных и других типов сульфидных месторождений, а также в самых низкотемпературных сульфидных гидротермальных месторождениях. В частности, известны таллиеносные сульфоантимонитовые, сурьмяно-мышьяковистые, дисульфидно-железистые образования. Содержание таллия в сульфосолях, колломорфных пирите и сфалерите на низкотемпературных месторождениях свинца и цинка, сурьмы и ртути, урана достигает десятых долей процента. На содержание таллия в рудах большое влияние оказывает наличие проаинциальной геохимической специализации, поэтому часто однотипные месторождения из разных регионов содержат разное количество таллия. Обычно таллиеносными являются наиболее молодые по возрасту месторождения полиметаллов.

В зоне окисления сульфидов часть таллия переходит в раствор в виде  $Tl_2SO_4$ , однако крупные катионы  $Tl^+$  активно сорбируются гидроксидами железа, ярозитом, минералами марганца, глинистыми частицами. Часть таллия, достигающая зоны вторичного сульфидного обогащения, может сформировать и собственные минералы: лорандит, врбаит, гутчинсонит, — однако такие случаи редки.

Содержание таллия в водах Мирового океана составляет около  $1 \cdot 10^{-9}$  %. Основная масса этого элемента приурочена к тонкой взреси, но часть присутствует и в ионной ( $Tl^+$ ) форме.

Таллий активно накапливается в железомарганцевых отложениях, содержание этого металла в которых иногда достигает  $n \cdot 10^{-2}$ . Выделяется и второй тип марганцевых руд - в конгломератоаркозных толщах, где таллий концентрируется за счет сорбции в процессе инфильтрации вод.

В атмосфере таллий находится преимущественно в пылевой фракции и активно выводится из нее атмосферными осадками.

Подвижность таллия в гипергенных условиях резко уменьшается на сероводородных и сорбционных барьерах, где он может накапливаться.

Будучи сходным с калием, таллий активно вовлекается в биологическую миграцию. Концентрация этого элемента в растениях составляет  $n(10^{-5}-10^{-4})$  %, однако систематических данных по биохимии этого элемента пока очень мало.

#### Уран

**Токсичность.** Уран относится к высокотоксичным веществам. Кроме радиационного воздействия на организмы, уран и его соединения характеризуются химической токсичностью, являясь обшклеточными ядами. Класс опасности - I-II.

Визнедеятельность водной микрофлоры подавляется уже при содержании урана I мг/л. При повышении содержания до 100 мг/л развитие микрофлоры и водорослей прекращается, дафнии погибают в первые сутки. При содержании урана 50 мг/л рыбы гибнут за несколько суток.

Воздействие урана на теплокровных животных и человека определяется как радиобиологическим эффектом, так и химической токсичностью. Последняя находится в прямой зависимости от растворимости соединений урана и способа их воздействия на организм. Наиболее растворимы и, соответственно, активны фториды урана, а также нитрат, сульфат и карбонат уранила. Токсическое действие урана проявляется в нарушении действия почек, в расстройстве центральной и периферической нервной систем, в патологии со стороны печени, желудочно-кишечного

тракта, в нарушениях деятельности сердечно-сосудистой системы, обменных процессов.

Радиобиологическое воздействие со стороны урана проявляется позже токсического и определяется в основном его активностью как  $\gamma$ -излучателя. Постепенное накопление урана в костях приводит к поражению костной ткани, нарушает деятельность костного мозга. Концентрация в ткани, равная 1 мкг/г, соответствует мощности поглощенной дозы 0,6 бар в год [5].

**Минералогия и кристаллохимия.** Уран образует более 100 собственных минералов, причем в некоторых из них его содержание достигает 50-60 %. Наиболее богатый ураном минерал - уранинит  $UO_2$ . Особенно большим разнообразием отличаются вторичные минералы урана, образующиеся в зоне гипергенеза: водные фосфаты, ванадаты, силикаты и др. Уран может проявлять степени окисления 3+, 4+, 5+, 6+, однако соединения  $U^{3+}$  и  $U^{5+}$  неустойчивы. В природных условиях уран находится преимущественно в четырех- и шестивалентном состоянии. При этом шестивалентный уран обычно образует комплексный ион  $UO_2^{2+}$  уранил, который определяет миграционные способности урана и входит в состав многих минералов.

Четырехвалентный уран склонен к изоморфизму с цирконием, торием, редкоземельными элементами, ниобием и танталом. Уранил-ион в силу полимеризации атомов кислорода проявляет кристаллохимическое сходство с кальцием.

**Геохимические свойства.** Кларк урана в земной коре  $(2,5-3,2) \cdot 10^{-4} \%$ . В качестве его концентраторов в различных породах выступают акцессорные минералы, в том числе и собственные. Активное накопление урана происходит в различных типах гидротермальных и метаморфогенных месторождений. Как в эндогенных условиях, так и в зоне гипергенеза в накоплении урана ведущая роль принадлежит окислительно-восстановительным реакциям и процессам сорбции.

В зоне гипергенеза перенос урана осуществляется преимущественно в виде комплексных соединений уранил-иона: уранил-карбонатных типа  $UO_2(CO_3)_4^{4-}$ , уранил-гуматных и других. Они являются весьма подвижными, легко мигрируют, откладывая уран

на восстановительных барьерах в связи с переходом его в мало-подвижное четырехвалентное состояние или на различных природных сорбентах.

Содержание урана в почвах составляет обычно  $(0,5-3,5)10^{-4}$  ‰, однако в некоторых случаях эти значения повышаются на один-два порядка. Для урана характерно очень контрастное распределение в зоне гипергенеза. Из грунтовых вод он собирается на глинистых частицах, органических коллоидах почв, на гелях гидроксидов железа, алюминия, марганца.

В водах Мирового океана содержится около  $3,2 \cdot 10^{-3}$  мг/л урана, причем формы нахождения его могут быть различными: как ионной, уранил-комплексной, так и сорбированной во взвеси. Возможными формами переноса урана в водах могут быть сульфатная  $UO_2SO_4$ , карбонатная типа  $Na_4UO_2(CO_3)_3$ , в виде золь гидроксидов  $UO_2(OH)_2$ , а также щелочно-гуматная. Растворенный в воде кислород усиливает миграцию урана; сероводород, метан и другие восстановители резко ее ограничивают.

Гидробионты, растительность суши усваивают уран, однако в целом степень его биологического поглощения невелика. Активно поглощают уран из воды моллюски, содержащие в 10-100 раз больше урана (на сухое вещество), чем его находится в воде. В целом по степени накопления урана гидробионты выстраиваются в ряд: водоросли > организмы бентоса > рыбы [5]. Растения суши тоже поглощают уран. Затем, при отмирании живых организмов и накоплении остатков, уран вновь включается в процесс миграции, однако горизонты осадков, насыщенных органикой, являются барьерами на пути урана, причем проявляется комплексный эффект - сорбционный и восстановительный. Сорбционная емкость, в частности, почв и торфов снижается с уменьшением количества гумуса и повышением кислотности среды.

#### 1.2.4. IX ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

##### Олово

**Токсичность.** Оно не относится к высокотоксичным металлам, однако некоторые его соединения, в частности хлорид, и особенно оловоорганические вещества являются ядовитыми. Так, при концентрации хлорида олова в воде на уровне 0,25 мг/л гибнут дафнии, при ее увеличении до 1,2 мг/л через несколько часов погибают некоторые виды рыб, а концентрации на уровне 1 г/л в интервале от 2 мин до 2 ч приводит к гибели всех рыб [5]. При больших дозах острые и хронические заболевания наблюдались также у животных и людей.

**Минералогия и кристаллохимия.** В настоящее время известно около 90 минералов олова, которые относятся к различным классам, однако относительно распространенными среди них являются лишь касситерит  $\text{SnO}_2$  и станнит  $\text{Cu}_2\text{FeSn}_2\text{S}_4$ . Олово характеризуется отсутствием широкого спектра изоморфизма с другими элементами. В различных минералах проявляется лишь способность олова замещать железо. В частности, по экспериментальным данным, в магнетите может быть растворено до 3,45 %  $\text{SnO}_2$ ; устанавливается олово и в позиции железа во многих других минералах, однако обычно содержание изоморфной примеси олова не превышает десятых долей процента. Из других элементов можно отметить титан, ниобий, тантал, берманий, селен, скандий, которые в ряде случаев, по-видимому, проявляют изоморфизм с оловом.

**Геохимические свойства.** Среднее содержание олова в земной коре, по данным различных авторов, составляет 2-2,5 г/т. Максимальные его содержания устанавливаются в двух типах горных пород - в кислых магматических породах и глинистых осадочных, однако обычно они редко превышают тысячные доли процента.

В настоящее время относительно хорошо изучена эндогенная геохимия олова; поведение этого элемента в экзогенных процессах исследовано слабо. Известно, что в различных типах природ-

ных вод содержанию олова колеблется от 0,02 до 2,5 мкг/л, в почвах наиболее высокие значения содержания устанавливаются либо непосредственно над рудными телами, либо в районах техногенного загрязнения этим металлом (до 0,54 % вблизи от хвостохранилищ горно-обогатительных комбинатов [16]). С помощью экспериментов выявлено, что олово в верхнем почвенном горизонте техногенных аномалий находится как в сорбированном состоянии среди гидроксидов железа, так и в виде оловоорганических соединений. Последнее обстоятельство является наиболее важным с точки зрения экологии, так как в почвы олово попадает в виде неорганических соединений, не обладающих повышенной токсичностью. В результате почвенных преобразований появляются соединения, обладающие резко выраженными ядовитыми свойствами. В золе растений содержание олова составляет обычно 5-50 г/т, однако в районах природных и техногенных аномалий оно возрастает иногда до 6400 г/т [6].

В различных видах торфа и углей содержание олова колеблется в широких пределах, достигая в некоторых случаях десятых долей процента. Предполагается, что олово в таких случаях связано как с органической, так и с минеральной составляющей углей и торфов [14].

Концентрации олова в воздухе составляют 3-300 нг/м<sup>3</sup>, причем носителями этого металла являются аэрозоли.

В циклах геохимической миграции олова большую роль играют живые организмы. В частности, бактерии и водоросли способны аккумулировать этот металл иногда даже до 18 % клеточной массы [5]. При этом фиксируется процесс перехода неорганических соединений в органические как результат их биометаллирования.

Сложность анализа закономерностей миграции олова в зоне гипергенеза заключается в многообразии форм миграции и осаждения этого элемента. С одной стороны, накопление олова может происходить на сероводородных барьерах в форме разнообразных сульфидов, с другой - миграционно способными формами являются различные комплексные соединения  $\text{Sn}^{2+}$ , которые на

окислительных барьерах способны образовывать малоподвижные оксиды и гидроксиды  $\text{Sn}^{4+}$ .

#### Свинец

**Токсичность.** Свинец относится к самым высокотоксичным элементам. Он фиксируется как обычный компонент при анализе различных животных и растений. Нормальное его содержание в листьях и ветвях древесных растений составляет около 5 г/т золы. Обычное содержание свинца в овощах и злаках — 2,0–20,0 г/т золы. В районах формирования природных и техногенных биогеохимических аномалий его содержания возрастают в десятки и сотни раз. Так, в золе хвои ели, произрастающей в радиусе 150–200 м от хвостохранилища одного из горно-обогатительных комбинатов, содержание свинца повышено до 400–800 г/т, а в золе ветвей ели до 3000–6500 г/т. Высокими содержаниями этого металла характеризуются и растения, произрастающие вдоль автомагистралей. Повышенные содержания сказываются на морфологии растений. Установлено, что в малых дозах он обладает стимулирующим действием, а в больших нарушает обычную морфологию, оказывая токсическое воздействие.

Биологический эффект зависит не только от дозы, но и от формы, в которой находится свинец, и проявляется у различных видов растений по-разному. Концентрация этого металла в древесных растениях убывает в ряду: корни < листья < стебли < плоды (семена). Нижние растения (бурые водоросли, лишайники, мхи) характеризуются относительно высоким фоном содержания свинца. Высшие растения концентрируют его гораздо слабее. Часть свинца поступает в растительные организмы в результате поглощения корнями и затем откладывается преимущественно в виде нерастворимых фосфатных комплексов в клеточных стенках. Некоторое количество свинца (0,5–1,5 %) поступает в растения из атмосферы через листья.

Общее количество свинца в организмах животных и человека может быть разделено на большую, медленно обменивающуюся

часть, и меньшую, быстрее включающуюся в обменные процессы. Большая часть локализуется, главным образом, в костях. Количество свинца, составляющее эту часть, возрастает в течение всей жизни. Меньшая часть накапливается в мягких тканях и крови, причем уровни содержания свинца в них постепенно возрастают вплоть до ранней зрелости, а затем меняются мало. Выводится свинец из организма с мочой (около 76 %) и через желудочно-кишечный тракт (около 16 %). Остальное количество свинца выделяется различными путями (с потом, потерей волос и т.д.). Обычные содержания свинца на 100 г влажной ткани в органах человека таковы, мг: почки - 0,027, сердце - 0,032, мозг - 0,013, печень - 0,130, легкие - 0,028, мышцы - 0,010, кости - 0,47-1,88. В 100 мл крови людей обычно устанавливается 0,01-0,06 мг свинца. Однако в настоящее время недостаточно изучено, какое значение имеет свинец, являющийся постоянной нормальной составной частью органов и тканей. Данные о специфической биологической роли свинца в живых организмах отсутствуют. С другой стороны, литература о токсикологии свинца огромна.

Его соединения всасываются организмом очень легко. Вскоре после всасывания свинец обнаруживается в печени и почках, а затем продвигается в кости, откуда выводится с трудом. При хроническом отравлении значительно повышаются содержания свинца в слюне, поте, кале, моче, коже, волосах, ногтях. Явления острого и хронического отравления свинцом наблюдаются как у животных, так и у людей. Известно, что низшие животные менее чувствительны к свинцу, чем высшие. Повышенной чувствительностью к нему отличаются дети. При свинцовом отравлении наблюдается ряд симптомов поражения центральной нервной системы (головная боль, галлюцинации, атрофия зрительного нерва и др.), заболевания желудочно-кишечного тракта и нарушения функции почек. Наблюдаются и патологические изменения в крови.

Наиболее опасно хроническое отравление свинцом. В литературе описывается случай, когда токсическое воздействие оказали дозы, незначительно превышающие ПДК: например, отравление питьевой водой 14 человек, получавших в течение 8,5 лет

в сутки 0,1 мг свинца, т.е. токсичной оказалась доза приблизительно в 40 мкг/л. Следует учесть, что в настоящее время фиксируются лишь явно выраженные отравления, а последствия техногенного повышения свинцового фона в урбанизированных районах пока даже трудно предсказать.

ПДК свинца в воде водоемов - 0,03 мг/л, в воздухе - 0,003 мг/м<sup>3</sup>, в почве - 20,0 мг/кг, в пищевых продуктах - от 0,05 до 1,0 мг/кг.

**Минералогия и кристаллохимия.** Известно более 180 минералов свинца, из которых почти половину составляют сульфиды и сульфосоли. Наиболее распространенный минерал - галенит (свинцовый блеск)  $PbS$ . В породообразующих минералах  $Pb^{2+}$  частично замещает  $K^+$  в связи с близостью их размеров, в акцессорных минералах  $Pb^{4+}$  преимущественно занимает место других четырехвалентных катионов. В сульфиде свинец часто ус-танавливается в минералах цинка, меди, висмута, сурьмы, олова, однако резко повышенные концентрации его обычно находят объяснение в случае применения локальных методов анализа, с помощью которых обнаруживаются микровключения собственных минералов свинца.

**Геохимические свойства.** Кларк свинца в земной коре -  $16 \cdot 10^{-4} \%$ . В магматических образованиях его содержания возрастают от ультраосновных пород к кислым,  $10^{-4} \%$ : ультраосновные - 0,1, основные - 8, средние - 15, кислые - 20. В ультраосновных и основных породах он равномерно распределяется в породообразующих и акцессорных минералах,  $10^{-4} \%$ : оливин - 1-6, пироксены - 1-20, амфиболы - 5-34, биотит - 1-75, плагиоклаз - 3-10, магнетит - 20-100. Эксперименты показали, что при отделении газовой фазы силикатный расплав не обедняется свинцом и в целом содержание его в породах соответствует первичным его содержаниям в исходном расплаве. В гранитоидах около 80-90 % свинца сосредоточено в полевых шпатах. Содержание его в кварце - около  $10 \cdot 10^{-4} \%$ , в биотите -  $30 \cdot 10^{-4} \%$ , в полевых шпатах -  $40 \cdot 10^{-4} \%$ , в розовой обманке -  $15 \cdot 10^{-4} \%$ . Отмечается увеличение содержания свинца от ранних дифференциатов к поздним. Однако альбитизация приводит к выщелачиванию

его из породы, так как альбиты содержат минимальные количества свинца -  $(0,7-1)10^{-4}$  %. В большинстве случаев часть свинца (до 50 %) содержится в породах в виде неструктурной примеси и легко выщелачивается при различных процессах. В пегматитах свинец рассеивается в полевых шпатах, а главным его концентратором и носителем является микроклин -  $(10-80)10^{-4}$  %. На поздних этапах формирования пегматитов иногда происходит кристаллизация незначительных количеств галенита.

Наиболее крупные скопления минералов свинца наблюдаются в гидротермальных образованиях. Высшая поляризационная способность свинца обуславливает появление соединений с анионами  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ , отчасти  $OH^-$ , но не с  $F^-$ , электронная поляризуемость которого очень мала. В настоящее время предполагается, что перенос свинца гидротермальными растворами может происходить в виде хлоридных -  $PbCl^+$ , карбонатных -  $Pb(CO_3)_2^{2-}$ , гидросульфидных -  $Pb(HS)_2^0$ ,  $Pb(HS)_3^-$  или смешанных (например,  $Pb(CO_3)_2Cl^{3-}$ ) комплексов.

Свинец относится к числу элементов, поведение которых при выветривании изучено недостаточно. Отмечается накопление его в глинистых продуктах разложения первичных пород, однако иногда наблюдается и вынос свинца при выветривании. Детальные исследования показали, что при разложении базальта сохраняется около 51 % свинца, а при полном превращении его в гиббсит-каолинитовый агрегат это количество сокращается до 47 %. В том случае, если образуются гидроксиды железа, свинец концентрируется в них в результате процессов сорбции. Содержание свинца в различных глинистых и железистых продуктах разложения алюмосиликатных пород составляет  $н(10^{-3}-10^{-4})$  %. Таким образом, обычно лишь 47-60 % исходного свинца остается в коре выветривания горных пород.

Среднее содержание свинца в речной воде - 1-10 мкг/л. Главной формой миграции является тонкая и тончайшая терригенная взвесь (99,6 % всего свинца, находящегося в воде). Свинец характеризуется очень высокой степенью аккумуляции в самой тонкой фракции. Содержание свинца в морской воде ниже, чем в пресной, и составляет 0,08-0,4 мкг/л, а на больших глубинах

еще меньше (0,3-0,04 мкг/л). Основная масса свинца возвращается в земную кору вместе с осадочными породами. Содержание этого элемента в глубоководных осадках различных океанов варьирует от  $20 \cdot 10^{-4}$  до  $130 \cdot 10^{-4}$  %. При этом 46-48 % свинца в осадке связано с оксидами железа и марганца. В солянокислую вытяжку переходит около 90 % от общего количества свинца, содержащегося в осадках. Значительное количество реакционноспособной формы свинца возникает за счет биологического фактора. Для свинца, как и для кобальта, никеля, меди, мышьяка, молибдена и других элементов, характерно концентрирование в организмах фито- и зоопланктона. В прибрежных районах океанов часть взвесей вместе с содержащимися в них элементами перерабатываются микроорганизмами и возникающие при этом растворы затем выносятся в центральные части бассейнов. В результате гидролиза элементо-органических соединений элементы, в том числе и свинец, попадают в осадок, что и приводит к их накоплению в пелагических илах в реакционноспособных формах. Аномально высокие содержания свинца в природных водах установлены в районах полиметаллических месторождений - более 100 мкг/л. В урбанизированных районах повсеместно устанавливается резкое повышение содержания свинца в водах. В реках, протекающих через крупные города, содержание свинца нередко превышает ПДК, которая составляет 30 мкг/л. Степень воздействия свинца, поступающего в организм человека через воду, обычно более низкая, чем через воздух и пищу. Однако иногда содержание свинца в питьевой воде может резко повышаться. В литературе описываются случаи тяжелого отравления водой, хранившейся в оцинкованных резервуарах (200-300 мкг/л). Растворяющая способность воды по отношению к свинцу резко возрастает при повышении ее кислотности (примерно в 4 раза при уменьшении pH от 6 до 4), несколько менее при повышении щелочности, а также при увеличении температуры и снижении концентрации кальция. Зарегистрировано такое повышение свинца в воде после длительного пребывания в некоторых видах пластиковых изделий. Источником этого металла в данном случае является стеарат свинца, используемый в качестве стабилизатора при производстве поливиниловых пластмасс.

Содержания свинца в атмосфере, измеренные в точках, наиболее удаленных от центров цивилизации, составляет 0,1-1,0 нг/м<sup>3</sup>. Считается, что содержание свинца в незагрязненном воздухе составляет около 0,6 нг/м<sup>3</sup>. Однако в настоящее время даже над океаном в некоторых районах содержание свинца превышает естественный фон в 100 раз, а в городском воздухе иногда и в 10000 раз. Наибысший уровень содержания свинца в воздухе устанавливается на автомагистралях в часы пик, где он может составлять до 25000 нг/м<sup>3</sup>.

Сравнительно мало известно о формах нахождения свинца в воздухе. Известно, что 10-20 % этого металла находится в виде органических соединений. Часть свинца находится в воздухе в форме галогидных солей, которые по мере старения превращаются в оксиды, сульфаты и карбонаты. Резкое загрязнение свинцом воздуха может происходить вблизи заводов, выплавляющих этот металл. Например, по данным ВОЗ, вблизи от одного из таких заводов среднегодовая концентрация свинца составляла около 80000 нг/м<sup>3</sup>, однако уже на расстоянии 5 км она достигала фонового значения (1000 нг/м<sup>3</sup>). В большинстве случаев уровни концентрации свинца, как и других элементов, в приземном слое воздуха зимой больше, чем летом, из-за того, что зимой менее проявлены вертикальные токи воздуха, уносящие часть металлов. Находящийся в воздухе свинец активно вовлекается осадками в кругооборот и, вымываемый из атмосферы, попадает в почвы и природные воды.

Содержание свинца в почвах обычно соответствует его содержанию в материнских горных породах - (5-25)10<sup>-4</sup> %. В районах развития свинцового оруденения обнаружены почвы, содержащие до 1 % свинца. Это естественные биогеохимические провинции, где наблюдаются специфическая реакция растений (морфологическая изменчивость), животных (атаксия) и человека (повышенная заболеваемость нервными болезнями) на избыток свинца в окружающей среде. Человеческая деятельность приводит к возникновению техногенных аномалий свинца в почвах. Высокие его содержания фиксируются вблизи различного рода промышленных предприятий, а также вдоль автомагистралей. При этом в не-

загрязненной почве содержание подвижных форм свинца не превышает 4-20 % от его валового содержания, а в загрязненных почвах выход подвижной фракции составляет уже 60-80 %. Легкорастворимый свинец мигрирует и закрепляется преимущественно в верхних частях почвенного профиля. Высокая концентрация "подвижного" свинца в гумусовых горизонтах почв создает благоприятные условия для перехода его в воду и вовлечения в биологический круговорот.

### 1.2.5. У ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

#### Мышьяк

**Токсичность.** С давних времен мышьяк известен как "король ядов". Мышьяковий ангидрид, порошок без вкуса и запаха, был обычным орудием отравителей в средние века. В настоящее время он также применяется в медицинской практике и при изготовлении боевых отравляющих веществ. Соединения мышьяка используются и в сельском хозяйстве для защиты растений от вредителей, а также для борьбы с сорняками. В районах разработки полиметаллических руд, богатых мышьяком, известны случаи отравления людей.

Мышьяк вызывает широкий спектр расстройств функций организма человека и животных как при остром, так и при хроническом отравлении. В последние годы появились данные, свидетельствующие, кроме того, и о канцерогенной опасности мышьяка. Одними из основных расстройств, вызываемых мышьяком, являются нарушения реакции окислительного фосфорилирования, а также транспорта кислорода вследствие включения мышьяка в молекулу гемоглобина.

При остром отравлении этим элементом фиксируются желудочно-кишечные расстройства, внутрисосудистый гемолиз, острая печеночная и почечная недостаточность и другие нарушения.

Длительное хроническое воздействие мышьяка вызывает, кроме того, нейропатию: возникает различного рода полиневри-

ты, развиваются мышечная атрофия, параличи, парезы, невриты зрительного и слухового нервов, вестибулярные расстройства и т.д.

ПДК мышьяка в воде водоемов - 0,05 мг/л, в почвах - 2,0 мг/кг, в атмосферном воздухе - 0,003 мг/м<sup>3</sup>.

**Минералогия и кристаллохимия.** В природе наиболее распространены минералы мышьяка из групп сульфидов, арсенидов и арсенатов. Самыми распространенными являются: арсеницит  $FeAsS$ , леллингит  $FeAs_2$ , реальгар  $As_4S_4$ , аурипитмент  $As_2S_3$ , скородит  $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ . Известны сотни минералов, содержание мышьяка в которых превышает 0,1%. В различных сульфидовых породах нередко присутствует примесь  $As^{3-}$ , входящая в минералы по схеме гетеровалентного изоморфизма  $R^{2+} + S^{2-} \rightarrow R^{3+} + As^{3-}$ . В минералах сурьмы мышьяк может находиться в связи с широким изоморфизмом между этими элементами. Иногда проявляется также ограниченный изоморфизм между анионами в группе фосфатов, арсенатов и ванадатов.

**Геохимические свойства.** Геохимия мышьяка во многом определяется тем, что с точки зрения химии он - амфотерный элемент, к тому же проявляющий различную валентность. В атмосфере хлора и серы он "горит" с образованием хлорида  $AsCl_3$  и сульфида  $As_2S_3$ . При растворении в азотной кислоте образуется мышьяковая кислота  $H_3AsO_4$ . Известны различные летучие соединения мышьяка с водородом, важнейшим из которых является арсин  $AsH_3$ . Соединения мышьяка с кислородом очень напоминают аналогичные соединения фосфора. В результате горения на воздухе образуется оксид  $As_2O_3$  - амфотерное соединение с преобладанием кислотных свойств. Со щелочами он образует соли - арсениды типа  $Na_3AsO_3$ , а с кислотами - соли с катионом  $As^{3+}$ , например  $AsCl_3$ . Следовательно, в растворах, в зависимости от их кислотности-щелочности, существуют равновесия типа  $As^{3+} + 3OH^- = AsO_3^{3-} + 3H^+$ .

Высший оксид мышьяка  $As_2O_5$  является кислотообразующим, так как в высшей степени окисления мышьяк проявляет свойства только неметалла. Гидратом его является мышьяковая кислота  $H_3AsO_4$ . А всего мышьяк образует пять кислот: мышьяковистые

$\text{HAsO}_2$  (мета-),  $\text{H}_2\text{AsO}_3$  (орто-) и мышьяковне  $\text{HAsO}_3$  (мета-),  $\text{H}_2\text{AsO}_4$  (орто-) и  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$  (пиро-). Первые две из них относятся к слабым кислотам, остальные — к средним по силе, и только ортомышьяковая кислота получена в свободном состоянии.

Широко известны также органические соединения мышьяка, впервые синтезированные еще в XVIII в. В целом органическая химия мышьяка напоминает химию азот- и фосфорсодержащих соединений.

Кларк мышьяка в земной коре  $1,7 \cdot 10^{-4}$  %. В магматических образованиях его содержание варьирует незначительно: в ультраосновных породах оно составляет  $5 \cdot 10^{-5}$  %, а в кислых, средних и основных —  $(1,5-2,4)10^{-4}$  %. В абсолютном большинстве случаев накопление мышьяка в эндогенных процессах связано с постмагматическим сульфидным минералообразованием. Арсенопирит встречается в различных типах месторождений, часто образуя крупные скопления. В гидротермальных и скарновых рудах слюда, вольфрам, золота и полиметаллов арсенопирит формируется обычно на ранних высокотемпературных этапах процесса минералообразования. В рудах редких металлов и золота он непосредственно ассоциирует с наиболее важными в промышленном отношении минералами. При этом его количества обычно резко превышают потребности, попутная добыча оказывается нерентабельной и возникают проблемы с захоронением арсенопирита.

Вместе с арсенопиритом, а иногда и в его отсутствие в гидротермальных месторождениях встречаются и более редкие минералы мышьяка — кобальтин  $\text{CoAsS}$ , скуттерудит  $\text{Co}(\text{As}_4)_3$ , хлоантит  $\text{Ni}_4(\text{As}_4)_3$ , никелин  $\text{NiAs}$  и другие, которые могут использоваться в качестве источника получения кобальта и никеля. В гидротермальных месторождениях встречается и важный минерал серебра — прустит  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ . Широко развиты минералы мышьяка в низкотемпературных месторождениях ртути и сурьмы. Здесь формируются реальгар  $\text{As}_4\text{S}_4$  и аурипигмент  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Иногда они образуют обособленные скопления, но часто встречаются и совместно с рудами ведущих металлов, выделяясь на поздних этапах минералообразования.

По характеру поведения в экзогенных процессах мышьяк относится к миграционноспособным элементам. Он образует многочисленные летучие и легко растворимые соединения, в связи с чем активно мигрирует в гидросфере и атмосфере. Однако в зонах окисления сульфидных месторождений появляются и нерастворимые арсенаты, такие как скородит  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , миметовит  $\text{Pb}_3\text{AsO}_4\text{Cl}$  и другие, резко ограничивающие подвижность мышьяка.

В различных типах осадочных пород содержание этого элемента обычно составляет  $(1-13)10^{-4}$  %. Повышенные до  $7 \cdot 10^{-3}$  % содержания устанавливаются в глинистых сланцах некоторых районов. В частности, установлено, что на юге Якутии мезозойские флишоподные образования относительно обогащены мышьяком. Его накопление наблюдается и в осадочных породах вулканических провинций, так как термальные воды подчас содержат настолько большие количества мышьяка, что вблизи зеркала грунтовых вод даже формируется собственная мышьяковая минерализация (кальдера Узон на Камчатке, например).

В глубоководных осадках обнаруживается обычно 1-10 г/т мышьяка, а в железомарганцевых конкрециях дна их содержание составляет 10-200 г/т.

Содержание мышьяка в океанической воде 0,0001-0,003 мг/л. Формы нахождения его в природных водах разнообразны и в соответствии с химическими свойствами этого элемента зависят от pH и Eh растворов ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  и др.). В речных и озерных водах содержания мышьяка колеблются приблизительно в таких же пределах, однако в некоторых случаях, особенно в молодых подвижных областях, обнаруживаются воды, резко обогащенные этим элементом.

В атмосфере мышьяка ничтожно мало, однако, образует летучие высокотоксичные соединения, он может формировать атмосферохимические аномалии в районах современного вулканизма, а также вблизи некоторых промышленных предприятий. Из воздуха мышьяк выводится с атмосферными осадками.

В почвах обычно обнаруживается  $(1-50)10^{-4}$  % мышьяка; среднее содержание, по А.П.Виноградову, составляет  $5 \cdot 10^{-4}$  %.

Количество мышьяка в почвах зависит, прежде всего, от степени концентрации его в подстилающих породах, а также от уровня техногенных загрязнений.

Мышьяк — широко распространенный элемент в организмах растений и животных. Обычные его содержания  $10^{-5}$  %. В сравнительно больших количествах он встречается в планктоне и некоторых наземных растениях. В плодах тыквы, например, устанавливается около  $4 \cdot 10^{-3}$  %. Некоторые микроорганизмы настолько адаптированы к мышьяку, что это явление в последние годы даже получило важное значение при переработке руд. В частности, метод чанового бактериального выщелачивания применяется при переработке очень сложных по составу  $Zn-Cu-As$  концентратов. Сущность этого метода состоит в том, что мышьяк практически полностью извлекается после окисления арсенотиприта с помощью культуры *Thiobacillus ferrooxidans*. Мышьяк необходим живым организмам, поскольку участвует в процессах окисления, нуклеинового обмена, а также при синтезе гемоглобина. Малые дозы мышьяка улучшают обменные процессы в организме и усиливают жизнедеятельность тканей.

#### Сурьма

**Токсичность.** Сурьма не относится к числу наиболее опасных химических элементов. Однако она характеризуется токсическими свойствами, вызывая при повышенных дозах как острые, так и хронические отравления. При поступлении в организм сурьма быстро проникает в кровь, печень, почки, щитовидную и поджелудочную железы, вызывая различные их изменения.

ДК сурьмы в воде водоисточников — 0,05 мг/л, в почве — 4,5 мг/кг, в атмосферном воздухе — 0,01 мг/м<sup>3</sup>.

**Минералогия и кристаллохимия.** Сурьма входит более чем в 90 минералов, однако наиболее распространенным является антимонит —  $Sb_2S_3$ . Из других минералов часто встречаются различные сульфосели свинца, серебра, меди, содержащие в своем составе сурьму. Кроме того, она встречается

в виде изоморфной примеси в минералах мышьяка и висмута. Ионный радиус  $Sb^{3+}$  - 0,076 нм, что определяет близость сурьмы, с точки зрения кристаллохимии, со многими халькофильными элементами и облегчает вхождение ее в их минералы.

**Геохимические свойства.** Сурьма проявляет различную валентность (-3, +3, +5) и по химическим свойствам относится к амфотерным элементам, однако чаще всего выступает как металл.

Кларк сурьмы в земной коре очень низкий -  $5 \cdot 10^{-5}$  %. В эндогенных процессах сурьма проявляется лишь на этапах сульфидного минералообразования, часто являясь индикатором наиболее низкотемпературных процессов минералообразования. В рудных месторождениях повышенные содержания сурьмы зафиксированы в самых верхних зонах руд и окколорудных ореолов.

При окислении антимонита и других первичных минералов сурьмы возникают оксиды - балантинит и сеномонит, однако часть сурьмы мигрирует в воды; при этом содержание ее в водах районов сурьмяных месторождений может составить 0,5-1,0 мг/л при обычных содержаниях в природных водах до 0,01 мг/л. В различных типах осадочных образований концентрации сурьмы также незначительны и приурочены преимущественно к сульфидным минералам. Так, в спелеоских углях обычные содержания сурьмы 0,5-5 г/т, и лишь в некоторых случаях достигают 10 г/т (Джунго-Ферганский бассейн).

В тканях растений и животных сурьма обнаруживается в количестве  $10^{-6}$  %, не проявляя значительных тенденций к накоплению.

В процессе добычи и обогащения сурьмяных руд вокруг предприятий возникают аномалии содержания сурьмы в почвах и водах. На поверхности почвы и на листьях деревьев сурьмяная пыль устанавливается на расстоянии до 20 км от горно-металлургических предприятий.

При окислении сульфидной содержащей сурьму пыли возникают малоподвижные оксиды сурьмы, а та ее часть, которая имеет возможность мигрировать с природными водами, затем накоп-

ливается на сероводородных барьерах или захватывается различными сорбентами.

### Висмут

**Токсичность.** Висмут характеризуется широким спектром токсического действия. Проникая в кровь, он снижает содержание в ней иммуноглобулина, проходя через гематоэнцефалический барьер, вызывает энцефалопатию, а преодолев плаценту, оказывает эмбриотропное действие.

Известно острое и хроническое отравление животных и человека висмутом. При остром отравлении устанавливается прямая зависимость между тяжестью неврологических симптомов и уровнем этого металла в моче и крови. Хроническое отравление висмутом приводит к изменениям белкового, углеводного, липидного обмена, снижению содержания гемоглобина и другим нарушениям.

ЦДК висмута в воде водоемов -  $0,1$  мг/л, класс опасности - 2-й.

**Минералогия и кристаллохимия.** Известно большое количество минералов висмута, однако относительно часто встречаются лишь висмутин  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , самородный висмут, а также различные висмутовые сульфиды. Повышенные концентрации этого элемента наблюдаются только среди сульфидов. При этом он проявляет ярко выраженную тенденцию к обогащению ранних, высокотемпературных, сульфидных руд. Висмут проявляет изоморфизм с сурьмой, мышьяком, свинцом, возможно, и некоторыми другими халькофильными элементами.

**Геохимические свойства.** Висмут - металл с переменной валентностью: в природе он проявляет валентность +3, +5, -3. Висмут относится к очень малораспространенным элементам: его кларк в земной коре -  $9 \cdot 10^{-7}$  %. В связи с очень низкими содержаниями в различных природных образованиях геохимия висмута изучена довольно слабо.

В эндогенных образованиях он проявляется только среди сульфидов. В процессах их окисления большая часть висмута

накапливается в оксидах и гидроксидах — либо в виде бисмита  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , либо среди вторичных минералов железа.

В природных водах висмут обычно содержится в количестве 0,02–0,03 мг/л и в целом относится к малоподвижным водным мигрантам.

#### Ванадий

**Токсичность.** Ванадий является одним из самых высокотоксичных элементов для высших растений. Фитотоксический эффект проявляется при добавлении ванадия к питательному раствору в количестве  $0,5 \cdot 10^{-4}$  %. Токсично влияет ванадий и на гидробионтов: например, вызывает гибель рыб при содержании 4,6 мг/л в мягкой воде и 55,0 мг/л в жесткой.

Ванадий ядовит и для теплокровных, причем известны как острые, так и хронические интоксикации. Он обладает выраженным эмбриотоксическим эффектом, вызывает аллергии, понижает иммунные способности организмов. При хроническом поступлении ванадия с пылью возникают различные заболевания верхних дыхательных путей.

ГДК ванадия в воде — 0,1 мг/л, ЦДК оксида ванадия (валентность +5) в почве — 150 мг/кг, в атмосферном воздухе — 0,002 мг/м<sup>3</sup>.

**Минералогия и кристаллохимия.** Ванадий образует более 40 редких минералов из класса ванадатов; известны и редкие минералы из других классов. Кроме того, ванадий в значительных количествах входит в титаномagnetит, ильменит, рутил, проявляя изоморфизм с железом. В пятивалентном состоянии он иногда выступает как изоморфный аналог фосфора и образует анионные комплексы  $(\text{VO}_4)^{3-}$ .

**Геохимические свойства.** Ванадий — сидерофильный элемент с переменной валентностью. В соединениях он проявляет различные степени окисления: +2, +3, +4, +5. Ванадий относится к достаточно распространенным элементам: его кларк — 0,009 %. Однако в связи с возможностью изоморфно заме-

щать железо в эндогенных условиях он практически не образует собственных минералов и характеризуется высокой степенью рассеяния. В зоне гипергенеза ванадий входит в кислородные соединения, прежде всего ванадаты, так как наиболее устойчивой формой его нахождения в условиях повышенной активности кислорода является  $V^{5+}$  в качестве аниона  $(VO_4)^{3-}$ .

Ванадий входит в состав целого ряда органических соединений, проявляя способность к комплекссообразованию. В связи с этим воды, богатые органическим веществом, часто обогащены ванадием. В морских водах он обычно находится в виде ионов  $VO_2^{2+}$  и  $VO_2(OH)_3^{2-}$ , часть его находится во взвеси, а кроме того, предполагается наличие ванадийорганических соединений. В среднем в водах Мирового океана доля взвешенной формы от общей концентрации составляет 0,53 %. В речной воде эта доля возрастает до 98,5 %. Наиболее характерными формами нахождения растворенного ванадия в пресных водах являются  $VO_2(OH)_2^-$  и  $VO(OH)^+$ . В восстановительных условиях могут существовать ионы  $VO^{2+}$ . Ванадий вступает во взаимодействие с гуминовыми кислотами и фульвокислотами; при этом в ряде случаев  $V^{5+}$  восстанавливается до  $V^{4+}$ .

Содержание ванадия в различных типах почв колеблется от  $n \cdot 10^{-4}$  до  $n \cdot 10^{-2}$  %. При этом в ряде случаев он накапливается в гумусовых горизонтах в виде органических соединений, в других случаях обнаруживается преимущественно в минеральных фракциях почв. Миграционная способность ванадия в почвах в значительной степени зависит от их кислотности; в кислых почвах этот элемент относительно малоподвижен, а в щелочной среде он переходит в подвижные токсичные формы.

Среднее содержание ванадия в торфе 17 г/т, в углях - 30 г/т. Однако в отдельных месторождениях концентрации его резко повышаются и могут достигать 5000 г/т. В горючих сланцах также отмечаются широкие пределы вариаций содержания ванадия - от 10 до 8000 г/т. Считается, что содержания ванадия в углях и горючих сланцах контролируются прежде всего его общим геохимическим фоном в регионе. В частности, высокие его концентрации в этих образованиях наблюдаются в районах, примыкающих к Уралу.

Накапливается ванадий и в нефтях. Сырая нефть часто содержит более 0,14 %, а в золах некоторых асфальтитов устанавливается 25-38 %  $V_2O_5$ . В нефтях, асфальтитах ванадий присутствует в составе порфиринов, а в углях и горючих сланцах наряду с органическими соединениями носителями ванадия являются и минеральные частицы.

В воздухе содержание ванадия колеблется в широких пределах и во многом зависит от техногенного загрязнения. Диапазон содержания составляет обычно от 0,2 до 300  $нг/м^3$ .

Накопление в растениях зависит от содержания V в питательной среде, но обычно концентрации его в золе растений варьирует от  $n \cdot 10^{-3}$  до  $n \cdot 10^{-2}$  %. Этот элемент необходим для роста некоторых видов бактерий и водорослей; накопителями его являются и некоторые моллюски, асцидии, голотурии. В некоторых случаях наблюдается аккумуляция ванадия живыми организмами в количествах, в тысячи раз превышающих концентрацию элемента в среде их обитания. В наземных растениях часто устанавливается зависимость содержания ванадия от его количества в почвах, при этом корни растений содержат больше ванадия, чем надземные части.

Важнейшими источниками поступления ванадия в окружающую среду являются виды производства, потребляющие нефть, уголь в качестве источников энергии, транспорт, обогатительные предприятия. Так, в дымовых газах ТЭС, сжигающих мазут, концентрация  $V_2O_5$  составляет обычно 5-10  $мг/м^3$ , причем лишь около 10 % металла, содержащегося в мазуте, сорбируется на стенках котлов, а остальная его часть уходит в атмосферный воздух.

Из воздуха ванадий выводится осадками и накапливается преимущественно в верхней, гумусированной части почвенного покрова, где, будучи уже изначально связанным с органическими веществами, вовлекается в биологический круговорот.

## 1.2.6. VI ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

### Сера

**Токсичность.** Особую опасность сера представляет как кислотообразующий элемент, в огромном количестве поступающий в окружающую среду при окислении сульфидов. При попадании содержащих серу кислот в почвы и их закислении резко снижается интенсивность кругооборота органических веществ, так как большинство грибов и бактерий нормально функционируют лишь в нейтральной среде. Так, при pH 5,0 погибает азотфиксирующие бактерии, что резко ограничивает поступление азота в растения и снижает скорость их роста. Кроме того, анион  $SO_4^{2-}$  связывает кальций в труднорастворимую форму  $CaSO_4$ , в результате чего резко затрудняется поступление кальция в растения, что отрицательно влияет на их морфологию и жизнедеятельность. Снижение pH почвенных растворов повышает и миграционную способность алюминия, железа, марганца, тяжелых металлов, что также пагубно влияет на развитие растений.

Повышение кислотности вод значительно снижает репродуктивность многих гидробионтов. Так, многие виды рыб погибают при pH 6 и практически все они исчезают при pH 4,5.

Токсическое воздействие соединений серы на теплокровных и человека проявляется в основном при попадании через дыхательные пути серной пыли. При этом возникают различного рода расстройства дыхательных путей, сердечно-сосудистой и нервной системы. У рабочих серных рудников наблюдаются и кожные заболевания, вызванные воздействием порошкообразной серы.

**Минералогия и кристаллохимия.** Сера является одним из важнейших минералообразующих компонентов, встречаемая в природе как в свободном состоянии в виде самородной серы, так и в виде различных сульфидов, сульфосолей, сульфатов и др.

**Геохимические свойства.** Содержание серы в земной коре — 0,037%. Не останавливаясь подробно на широко известных ее химических свойствах, отметим, что с точки зрения

экологии наиболее важным техногенным процессом, все более усиливающимся в последние десятилетия, является извлечение на земную поверхность и вовлечение в геохимический круговорот огромных масс серы, первоначально связанной в форму сульфидов, либо сконцентрированной в рудах различных месторождений, либо рассеянной в нерудных полезных ископаемых. Попадая в условия повышенной активности кислорода, сульфиды окисляются и дают начало потокам содержащих серу кислотных компонентов, резко изменяющих геохимическую обстановку среды обитания живых организмов. Глобальный цикл серы включает процессы, происходящие в различных частях геохимических системах, и представляет собой сложнейшую сеть взаимосвязанных химических и биохимических превращений, которая непредсказуемо изменяется под воздействием техногенных содержащих серу геохимических потоков. Подробно геохимический цикл серы рассмотрен в многочисленных учебниках по геохимии, экологии, географии и в данном пособии не приводится. Некоторые особенности поведения содержащих серу минералов при разработке различных типов месторождений полезных ископаемых будут рассмотрены в соответствующих разделах книги.

#### Селен

**Токсичность.** Селен обладает политропным действием на организм животных и человека с преимущественным поражением печени, почек, костного мозга и центральной нервной системы. Селен относится к наиболее опасным токсичным элементам. В основе токсического эффекта лежит блокада селеном содержащих серу групп белков. Селен входит в органические соединения на место серы и нарушает их биологические функции. Следует отметить, что биохимические механизмы влияния селена на живые организмы выяснены пока очень недостаточно. Токсический эффект может проявляться у человека и животных при поступлении селена через рот и через кожу, а также при вдыхании его летучих соединений с воздухом. Селен — практически единственный элемент, который при высоких содержаниях в растениях может вызвать внезапную

смерть человека и животных. С другой стороны, недостаток селена в пищевом рационе скота также имеет негативные последствия. При очень низких содержаниях селена в почвах и растениях у животных проявляется недостаток этого элемента, а у овец — даже симптому "беломышечной" болезни. Как и в других случаях, нормальная жизнедеятельность человека и животных возможна лишь в определенных, и довольно узких, рамках естественного фона, нарушение которых может привести к необратимым последствиям.

ПДК селена в воде водоисточников —  $0,01$  мг/л, ПДК оксида селена в атмосферном воздухе —  $0,00005$  мг/м<sup>3</sup>.

**Минералогия и кристаллохимия.** Известно более 40 собственных минералов селена, среди которых основное место занимают селениды. В отличие от серы наиболее распространены его соединения с элементами, характеризующимися высокими порядковыми номерами. Наиболее известны селениды серебра, висмута, меди, ртути. Селениды легких металлов в природе не встречаются.

Для селена ( $R_2 = 0,193$  нм) характерен изоморфизм с серой и теллуром. Особенно широко селен распространен в сульфидах. Его содержание в некоторых сульфидах и сульфосолях достигает 20 %. До 5 % селена устанавливается и в вулканической сере. Из распространенных рудных минералов наиболее высокие содержания селена встречаются в галените, пирите, висмутине.

**Геохимические свойства.** По химическим свойствам селен близок к сере, но менее активен. Обычные степени окисления:  $-2$ ,  $+4$ ,  $+6$ . Селен может взаимодействовать с  $F_2$ ,  $Cl_2$ , с водородом образует  $H_2Se$ . Растворяется в концентрированной  $HNO_3$ , нерастворим в  $H_2SO_4$  и  $HCl$ . Оксид  $SeO_2$  устойчив на воздухе, сильный окислитель, в воде образует селенистую кислоту  $H_2SeO_3$ . Ее соли, селениты, относительно неустойчивы, в окислительной обстановке разлагаются. Оксид  $SeO_3$  также неустойчив и разлагается на  $SeO_2$  и  $O$ . В воде образует селеновую кислоту  $H_2SeO_4$ , являющуюся сильным окислителем. С металлами селен образует селениды.

Кларк селена в земной коре —  $5 \cdot 10^{-3}$  %. В различных типах магматических пород его содержание колеблется незначительно.

Отношение  $S/Se$ , составляющее для земной коры в целом 9000, варьирует незакономерно от 12000 в вулканических ультрабазитах до 360 в базальтах (Koljonen, 1984). Содержание селена в породообразующих минералах обычно остается на уровне  $n \cdot 10^{-6} \%$ . Сульфидные минералы магматогенных месторождений всегда содержат  $(10^{-3}-10^{-2}) \% Se$ . Особенно высоки они в сульфидах меди и никеля. Значительное накопление селена происходит в экзогаляционных процессах, в связи с чем сера вулканического происхождения почти всегда обогащена селеном (до  $n \%$ ).

Наибольшие концентрации селена характерны для гидротермальных процессов. При этом возможность образовывать собственные минералы селен получает только при отсутствии серы или при высоком окислительном потенциале системы, когда сера полностью окисляется до сульфат-иона. Если же сера окислена лишь частично и продолжают образовываться сульфиды, то селен входит в их кристаллические решетки. Крупные концентрации селена характерны для медно-молибденовых месторождений порфирового типа. Содержание этого элемента в молибдените — 0,02–0,05 %, в халькопирите — 0,003–0,005 %, в пирите — 0,01–0,008 %. Большими концентрациями селена характеризуются и медно-колчеданные месторождения, связанные с осадочно-вулканогенными толщами. Значительно обогащены селеном в данном случае ранние генерации ширита и халькопирита ( $n \cdot 10^{-2} \%$ ). Такие же высокие содержания этого элемента отмечаются и в рудниках некоторых свинцово-цинковых месторождений скарнового типа.

Собственно селеновая минерализация наблюдается в некоторых небольших месторождениях, руды которых приурочены к кальцитовым, баритовым, гематитовым жилам. В них встречаются такие минералы селена, как наумит, клаусталит и другие. Считается, что подобные месторождения могли образоваться за счет переработки обогащенных селеном вмещающих пород. Селениды встречаются и в некоторых золото-серебряных месторождениях близповерхностного типа. Иногда среднее содержание селена в таких рудах достигает 0,02 %.

Селен накапливается и в сурьмяно-ртутных месторождениях. Киноварь часто содержит  $n (10^{-2}-10^{-1}) \% \text{Se}$ , а антимонит до  $n \cdot 10^{-2} \%$ .

В связи с тем, что селен в процессах гипергенеза окисляется преимущественно до  $\text{SeO}_3^{2-}$ , его поведение отличается от серы, окисляющейся до  $\text{SO}_4^{2-}$ . Пути селена и серы расходятся в связи с недостаточностью окислительного потенциала зоны гипергенеза для дальнейшего окисления селена до  $\text{SeO}_4^{2-}$ . Поэтому сульфаты уже не содержат значительных количеств селена ( $n \cdot 10^{-5} \%$ ) и сера, образовавшаяся из них при восстановительных процессах, также свободна от значительной примеси селена ( $n \cdot 10^{-4} \%$ ).

Селенит-ион легко восстанавливается до элементарного селена, который сорбируется гидроксидами железа, в связи с чем основная его масса не мигрирует на далекие расстояния, а накапливается на месте разрушения первичных сульфидных минералов.

Обогащены селеном некоторые осадочно-вулканогенные породы (до  $n \cdot 10^{-2} \%$ ), а также некоторые типы осадочных пород, в которых селен проявляет парагенетические связи с ураном и ванадием. Иногда в них отмечаются концентрации сульфидов, резко обогащенные селеном (до  $n \%$ ).

В приземном слое воздуха, не загрязненном промышленными отходами, содержится  $n \text{ мг/м}^3$  селена. Однако сжигание огромного количества угля, обжиг различных пород, содержащих селен в виде небольшой примеси в сульфидах, приводит к повышению содержания этого элемента в воздухе. Особую опасность представляет селен, в больших количествах поступающий в атмосферу при переработке руд цветных металлов. Все сульфиды в тех или иных количествах содержат этот элемент, однако извлечение его из руд оказывается часто невыгодным, и он поступает в атмосферу преимущественно в виде  $\text{SeO}_2$ . Из атмосферы селен выводится дождевыми водами в виде кислоты  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . Накопление селена в воздухе представляет опасность для людей и животных.

Среднее содержание растворимых форм селена в водах Мирового океана составляет  $0,09 \text{ мкг/л}$ , а в речных водах —  $0,2 \text{ мкг/л}$  (Добровольский, 1983). Селен относится к элементам с высокой миграционной способностью: коэффициент водной миграции, вычис-

ляемый как отношение концентрации элемента в сухом остатке воды к концентрации в горных породах, равен 12,14. Годовой вынос селена речными водами в Мировой океан составляет 7,4 тыс.т. Миграция селена интенсивно осуществляется в водах с окислительной обстановкой. Как правило, воды с повышенным количеством сульфатов и pH 8 содержат более высокие количества селена. В восстановительной среде селен переносится водами преимущественно вместе с сульфидной взвесью, и осадки рек могут содержать иногда резко повышенные количества этого элемента (до 6 г/т). В пределах некоторых биогеохимических провинций содержание селена в открытых водоемах достигает 0,2 мг/л, а в подземных водах - 9 мг/л. Такие районы характеризуются развитием эндемичных заболеваний людей и животных.

Содержание селена в почвах обычно составляет  $3 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  %. В общем случае черноземы и торфяники богаче селеном, чем подзолистые почвы. Основная его масса в почвах находится в виде селенидов и элементарного селена. Кроме того, в зависимости от обстановки могут присутствовать также селениты, селенаты и селеносодержащие органические соединения.

Содержание селена в почвах районов развития сульфидных руд может быть резко повышено в связи с относительно малой подвижностью селена, по сравнению с серой. Следует сразу отметить, что прямая корреляция между содержанием селена в почвах и здоровьем животных отсутствует, так как переход селена в растения зависит от его химической формы в почвенных растворах.

Содержание селена в растениях широко варьирует. Обычно в кормовых растениях оно составляет  $n \cdot 10^{-5}$  % на сухое вещество. Однако на почвах, обогащенных селеном, растения содержат до  $n \cdot 10^{-3}$  % селена. Многие растения обладают способностью активно накапливать в своих тканях этот элемент. В Америке даже действует уникальный "рудник". Несколько раз в год почвы, обогащенные селеном, засеивают астрагалом - растением из семейства бобовых, кадно накапливающим селен. Затем астрагал косят, сушат и сжимают, а из золь получают до 2,5 кг селена на гектар посевов. Астрагал часто содержит более 1 % селена на сухую массу. Интенсивно концентрируют селен и низшие растения (грибы).

В них устанавливается обычно  $n \cdot 10^{-4} \%$  селена, а несъедобные ядовитые грибы, особенно бледная поганка, содержат его в сотни раз больше.

Отмирая, растения отдадут селен почве, при этом он восстанавливается до  $Se$  и  $Se^{2-}$ . Установлено, что многие микроорганизмы способны извлекать селен из почв и накапливать его в клетках. Коэффициент биологического концентрирования селена достигает у бактерий 430. Таким образом, живые организмы играют большую роль в миграции селена. Селен, выбрасываемый вулканами в виде  $H_2Se$  и  $SeO_2$ , привносится в почвы и неглубокие водоемы, где активно поглощается биологическими организмами. Затем в процессе диагенеза осадков идет разрушение органических соединений, содержащих селен, и таким образом формируются осадочные породы, обогащенные этим элементом. Они, в свою очередь, включаются в процессы метаморфизма, магматизма и гидротермального рудообразования, что и приводит к формированию геохимически и металлогенически специализированных на селен провинций и районов. Так может выглядеть природный геохимический цикл селена.

Интенсивный выброс в атмосферу селена в виде отходов различных видов промышленного производства в связи с высоким коэффициентом его биологического поглощения может привести к появлению техногенных селеновых биохимических районов.

#### Хром

**Токсичность.** Хром не относится к самым высокотоксичным элементам. Однако известны случаи как острого, так и хронического отравления различными соединениями этого металла. Постепенное поступление повышенных количеств хрома в человеческий организм приводит к общим нарушениям обменных процессов, так как хром блокирует деятельность некоторых ферментов, в частности трансферрина. Хроматы обладают аллергическим действием и часто являются причиной производственных дерматитов. При длительном контакте с хроматами у людей отмечается нарушение памяти, забывчивость.

Особую опасность хром представляет с точки зрения канцерогенеза. Еще в конце 40-х годов была установлена роль хромовых соединений как возбудителей раковых заболеваний.

В воде водоемчиков ПДК  $\text{Cr}^{3+}$  - 0,5 мг/л,  $\text{Cr}^{6+}$  - 0,05 мг/л; в почвах ПДК  $\text{Cr}^{6+}$  - 0,005 мг/кг; в атмосферном воздухе ПДК  $\text{CrO}_3$  - 0,0015 мг/м<sup>3</sup>.

**Минералогия и кристаллохимия.** В настоящее время известно более 35 минералов хрома, наиболее важными из которых являются хромшпинелиды. Самым распространенным минералом является хромит  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . В большинстве минералов хром находится в трехвалентном состоянии и в октаэдрическом окружении ионов кислорода, а также в виде тетраэдрического иона  $\text{CrO}_4^{2-}$ . В состоянии  $\text{Cr}^{3+}$  присутствует только в редком силикатном минерале беллите  $(\text{Pb}, \text{Ag})_{10} \text{Cl}_2 (\text{Cr}, \text{As}, \text{Si})_6 \text{O}_{24}$ , имеющем структуру, близкую к апатиту.

Радиусы ионов:  $\text{Cr}^{6+}$  - 0,052,  $\text{Cr}^{3+}$  - 0,064,  $\text{Cr}^{2+}$  - 0,083 нм. Наиболее отчетливо проявлен ограниченный изоморфизм хрома с железом и алюминием в октаэдрической координации.

**Геохимические свойства.** В разных условиях хром проявляет валентность от 2 до 6, однако наиболее часто встречаются соединения двух-, трех- и шестивалентного хрома. В химическом отношении это малоактивный металл. Он устойчив к воздействию кислорода, однако реагирует с фтором, разбавленной соляной кислотой, с серной кислотой. По химическим свойствам хром напоминает молибден и вольфрам. Наиболее распространенным оксидом является  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , проявляющий амфотерные свойства. Высший оксид  $\text{CrO}_3$  - кислотный, образующий хромовую кислоту  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Широко известна также двуххромовая кислота  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Кларк хрома в земной коре - 0,0083 %. В магматических горных породах наблюдается закономерное понижение его содержания от ультраосновных пород к кислым, %: гнейсы -  $2 \cdot 10^{-1}$ , основные породы -  $2 \cdot 10^{-2}$ , средние породы -  $5 \cdot 10^{-3}$ , гранитоиды -  $2,5 \cdot 10^{-3}$ . Средние содержания хрома в ультрабазитах Урала, вычисленные Е.Н. Борисенко с соавторами (1976) с учетом их распространенности, составляют 0,246 %. Основной формой нахождения

хрома в породах при этом является хромит. В большинстве же типов эндогенных образований хром рассеивается в минералах железа и собственной минерализации не формирует. Повышенные его концентрации фиксируются преимущественно в связи с гипербазитами. При их гидротермально-метасоматической переработке часто возникают разнообразные хромовые слюдки, хлориты, иногда появляется гранат - уваровит, обогащенные хромом силикатные минералы. Крокоит и некоторые другие вторичные минералы хрома также образуются в результате переотложения его атомов, первично находившихся в минералах ультраосновных и основных пород.

При формировании коры выветривания в пределах участков развития гипербазитов хром преимущественно накапливается вверх по разрезу коры выветривания в виде хромшпиннелидов. Однако в самых верхних частях разреза хромит под влиянием почвенных растворов и живых организмов может разлагаться. При этом высвобожденный хром приобретает подвижность и либо мигрирует с грунтовыми водами, либо входит в состав новообразований - хромового нонтронита, карбоната, а также гидроксидов железа и марганца.

Содержание хрома в морской воде составляет около 0,00002 мг/л, в речных водах оно повышается иногда до 0,0017 мг/л преимущественно за счет тонкой минеральной взвеси.

В различных типах осадочных образований содержатся тысячные доли процента хрома. Повышенные его количества отмечаются в некоторых глинах и глинистых сланцах, развитых в районах накопления вещества, образовавшегося за счет разрушения гипербазитов.

Природный атмосферный воздух содержит весьма незначительное количество хрома, причем практически весь он приурочен к мельчайшим пыльным частицам. Возможно, однако, техногенное загрязнение воздуха хромом, в связи с чем ИДК установлена в пересчете на  $CrO_3$  и составляет 0,0015 мг/м<sup>3</sup>. Содержание хрома в почвах при отсутствии техногенного загрязнения непосредственно зависит от уровня его концентрации в материнских породах и в среднем составляет  $2 \cdot 10^{-2}$  %. Растения, произрастающие на почвах, богатых хромом, наследуют его, что сказывается в ряде случаев на изменчивости видов и их заболеваемости. Среднее содержание хрома в золе растений, по данным Д.П.Малюги (1963), составляет

$4,5 \cdot 10^{-2}$  %. Однако в растениях, произрастающих в районах развития гипербазитов (так называемая "серпентинитовая" флора), это значение может увеличиваться на два порядка.

В организмах животных также обнаруживается хром. К элементам жизни его отнес еще В.И.Вернадский. В пересчете на сухой вес у различных животных содержится  $n (10^{-5}-10^{-3})$  % хрома. Этот металл входит в состав ферментов, например пепсина, влияет на процессы кроветворения. При недостатке хрома замедляется рост животных, сокращается их жизнедеятельность, нарушается углеводный обмен, появляются заболевания глаз. Необходим хром и для человека, в различных его органах также обнаруживается этот элемент (в среднем  $9,5 \cdot 10^{-4}$  % озоленных тканей). Однако повышенные концентрации хрома в среде жизнедеятельности приводят к тяжелым заболеваниям.

#### Молибден

**Токсичность.** Молибден необходим для жизнедеятельности растений, животных и человека. Он участвует в азотном обмене, необходим для действия окислительно-восстановительных ферментов, катализирующих восстановление нитратов и азотфиксацию у растений. Молибден накапливается обычно в листьях, иногда в стеблях. В молибденовых геохимических провинциях многие растения накапливают молибден без видимых патологических изменений. В то же время недостаток этого элемента в растениях ведет к снижению хлорофилла, уменьшению способности образовывать соцветия, к увяданию и скручиванию листьев.

У животных, питающихся растениями, содержащими повышенные количества молибдена, развивается специфическое заболевание - молибденовый токсикоз, или молибденозис. Оно приводит к потере веса, изменению цвета и погрублению шерсти с последующим ее выпадением и другим патологическим изменениям. Установлено, что молибден является компонентом фермента ксантиноксидазы, катализирующего образование мочевой кислоты в организмах животных.

В организме человека при повышенном поступлении молибдена также повышается активность ксантиноксидазы, развивается по-

дагра, происходят и другие патологические изменения. Подобные явления фиксируются, в частности, у работников молибденовых рудников.

В настоящее время повышенную опасность представляет не только накопление молибдена в естественных молибденовых геохимических провинциях, но и создание техногенных аномалий молибдена, которые могут являться источниками поступления этого токсичного при повышенных дозах металла через пищевые цепи в организм человека.

ПДК молибдена в воде водоемчиков - 0,25 мг/л.

Минералогия и кристаллохимия. Собственных минералов молибдена около 20, однако относительно распространенным является один из них - молибденит  $MoS_2$ . Среди остальных минералов важную роль играют кислородные соединения - безводные и водные молибдаты, значительную часть которых составляют соединения урана.

Будучи высокозарядным катионом, в большинстве случаев образующим кислородный радикал  $MoO_4^{2-}$ , молибден проявляет очень ограниченный изоморфизм с другими элементами. Радиус катиона  $Mo^{6+}$  - 0,065, а  $Mo^{4+}$  - 0,068 нм. Отчетливо выражен изоморфизм молибдена с вольфрамом в ряду минералов швелит - поваллит. В молибдените проявляется также изоморфизм между молибденом и рением. Считается, кроме того, что в породообразующих минералах часть молибдена рассеивается в позиции кальция.

Геохимические свойства. Молибден относится к элементам, геохимическая судьба которых в горных породах не связана с каким-либо петрогенным аналогом, поэтому он не образует высоких концентраций в породообразующих минералах. Кларк молибдена в земной коре, по А.П.Виноградову,  $1,1 \cdot 10^{-4} \%$ , из магматических пород наиболее обогащены этим элементом основные ( $1,4 \cdot 10^{-4} \%$ ) и кислые ( $1 \cdot 10^{-4} \%$ ) породы. В ультраосновных породах устанавливается около  $2 \cdot 10^{-5} \%$ , а в средних -  $9 \cdot 10^{-5} \%$  молибдена. Однако отчетливой зависимости содержания молибдена от состава магматических пород не наблюдается. В самых разнообразных гранитоидах количество молибдена также варьирует в относительно нешироких пределах: от 0,2 до 2 г/т. В породообразующих

минералах этот элемент распределен неравномерно. Так, по данным В.В.Ляховича (1972), содержание молибдена составляет, г/т: в роговой обманке гранитоидов - 3,4; в биотите - 6,0; в мусковите - 80,8; в плагиоклазе - 1,4; в калиевом полевоом шпате - 1,5; в кварце - 2,5. Наибольшие концентрации отмечаются в акцессорных минералах - сфене (до 400 г/т), ильмените (до 328 г/т). Минералами-носителями молибдена в изверженных горных породах являются полевые шпаты, на долю которых приходится до 80 % всего молибдена. Большинство исследователей придерживаются мнения об изоморфном вхождении молибдена в решетки породообразующих минералов на место кальция, однако результаты детального их изучения показывают, что в ряде случаев молибден неходится в минералах в виде микроскопических включений молибденита и молибдатов в микротрещинках, порах, по плоскостям спайности.

Геохимия молибдена во многом определяется тем, что он является кислотообразующим элементом и в водных растворах существует преимущественно в виде  $\text{MoO}_4^{2-}$  и комплексных анионов. Этот элемент способен играть роль лигандов в сложных изо- и гетерополисоединениях. С увеличением концентрации молибдена в растворе и по мере увеличения его кислотности возможно образование различных анионов изополикислот:  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4-}$ ,  $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{3-}$ ,  $\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{5-}$ . Вместе с тем могут возникать и гетерополианионные комплексы, в которых роль аддендов внутренней сферы играют  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  и др., а роль комплексообразователя выполняют  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  и др. При высоких температурах (300 °C) полимерные формы изо- и гетерокислот неустойчивы, однако при низкотемпературных процессах и pH 2 они могут участвовать в переносе молибдена. В литературе имеются сведения и о том, что молибден может мигрировать в виде оксхлормолибдатов и хлормолибдатов. Предполагается также существование в растворах легко растворимых тио- и окситиомолибдатных соединений, имеющих общую формулу  $\text{Mo}_2\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}$ .

Крупные концентрации молибдена в природе образуются обычно в высокотемпературных гидротермальных и скарновых месторождениях, которые и являются промышленными источниками молибдена. Наиболее важными являются скарновые и грейзеновые молибден-

вольфрамовые месторождения, а также медно-молибденовое оруженное порфирового типа и уран-молибденовые руды среди вулканогенных образований.

В зоне гипергенеза большая часть молибдена переходит в подвижное состояние и выносится грунтовыми водами. В аридном климате этот процесс происходит в несколько раз более интенсивно, чем в условиях холодного гумидного выветривания. Широкое развитие сульфидов железа в первичных рудах месторождений способствует появлению в зонах окисления гидроксидов железа, которые способны накапливать молибден и снижать тем самым степень миграционной способности этого элемента. Для накопления его в продуктах выветривания и почвах необходима восстановительная слабощелочная обстановка. В ряде случаев могут формироваться разнообразные водные и безводные молибдаты, однако они характерны лишь для локальных участков зон окисления молибденитовых руд. В гидрокарбонатно-натриевых почвенных водах почвенного разреза со сменой сверху вниз окислительной обстановки на глеевую подвижные формы молибдена сменяются нерастворимыми. В целом можно отметить, что для кор выветривания, формирующихся преимущественно в окислительных условиях при pH 6-7, молибден активно мигрирует с поверхностными и грунтовыми водами. В латеритных корках выветривания возможна сорбция молибдена глинистой фракцией и гидроксидами железа.

Повышенные количества этого элемента устанавливаются нередко в карстовых бокситах (9-10 г/т), а также в углях, углесто-глинисто-кремнистых сланцах, а также твердых битуминозных образованиях. В них молибден тесно связан с органическим веществом и содержание его составляет нередко тысячные и даже сотые доли процента. При этом фиксируется ассоциация молибдена с ванадием, ураном, германием. Средние содержания молибдена в различных угольных месторождениях составляет 1-5 г/т, однако в золах угля некоторых месторождений, например Средней Азии, обнаруживается 70-5200 г/т рассматриваемого металла.

По данным различных исследователей, в океанических водах содержится от 0,3 до 18,0 мкг/л молибдена. Часть его входит в состав тонких взвесей, однако находится он и в растворе в виде

виона  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Высокие содержания молибдена фиксируются в подземных минерализованных водах: в азотно-сульфатных, сульфатно-гидрокарбонатных и гидрокарбонатных натриевых водах — 0,3 мг/л, в азотных и азотно-метановых хлоридных водах — до 0,03 мг/л, в гидрокарбонатных, хлоридно-гидрокарбонатных натриевых или натриево-кальциево-магниево-хлоридных — до 0,16 мг/л, в азотно-углекислых гидрокарбонатно-кальциевых — до 0,06 мг/л.

В различных типах осадочных пород содержание молибдена изменяется в широких пределах: от  $3 \cdot 10^{-6} \%$  в глубоководных известковистых осадках до  $2,7 \cdot 10^{-3} \%$  в глинистых образованиях.

#### Вольфрам

**Токсичность.** Вольфрам не является высокотоксичным металлом, однако известны случаи острого и хронического отравления людей, связанных с вольфрамовым производством [19]. При поступлении вольфрама в организм с пылью через органы дыхания преобладают патологические изменения в легких. Соединения вольфрама влияют на эмбриогенез животных. У людей, работающих с соединениями вольфрама, отмечаются раздражение дыхательных путей, нарушения функций печени, состава крови, поражения нервной системы, пищеварительных органов.

ПДК вольфрама в воде водоемов — 0,05 мг/л, класс опасности — 4-й.

**Минералогия и кристаллохимия.** Наиболее распространенными и важными с точки зрения промышленного использования являются шеелит  $\text{CaWO}_4$  и вольфрамит  $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$ . Все остальные минералы (более 20), относящиеся преимущественно к кислородным соединениям, редки. При резко восстановительных условиях и повышенной активности серы иногда возникает сульфид  $\text{W}_2\text{S}_3$ . В зонах окисления по первичным минералам вольфрама часто развzваются его оксиды.

**Изоморфизм:** вольфрама с другими элементами крайне ограничен. Обычно он не входит в значительных количествах в минералы других элементов; можно лишь отметить изоморфизм вольфрама с

шоиденом, который проявляется в ряду шеелит  $\text{CaWO}_4$  — повелит  $\text{CaMoO}_4$ . Существующие схемы изоморфизма вольфрама с ниобием, кальцием, фосфором, железом и некоторыми другими элементами имеют значение с точки зрения теории минералообразования, однако не представляют пока особого интереса в связи с решением вопросов экологии.

**Геохимические свойства.** В настоящее время относительно хорошо изучена эндогенная геохимия вольфрама, в меньшей степени исследованы пути миграции этого элемента в зоне гипергенеза. Вольфрам отличается многообразием химических свойств. Он может проявлять различную валентность: +2, +3, +4, +5, +6, но наиболее устойчивы соединения в высшей степени окисления вольфрама. В природных процессах миграция вольфрама осуществляется либо в виде вольфрамат-иона  $(\text{WO}_4)^{2-}$ , либо в виде разнообразных комплексных соединений. Вольфрам обладает свойствами хорошего комплексообразователя, в связи с чем в различных природных обстановках могут принимать участие самые различные гетерополисомы.

Кларк вольфрама в земной коре —  $1,3 \cdot 10^{-4} \%$ . В эндогенных образованиях он тяготеет к породам гранитоидного ряда, проявляя тенденцию к накоплению в конечных продуктах гранитного магматизма. Резкая концентрация вольфрама в виде скоплений шеелита и вольфрамита происходит в разнообразных гидротермальных месторождениях, причем во всех случаях большое значение при формировании руд играют метасоматические процессы преобразования лавичных пород и неоднократного переотложения вещества.

Распределение вольфрама в природных водах, атмосферном воздухе изучено пока слабо в связи с очень низкими его содержаниями в этих средах и отсутствием актуальных прикладных задач. По содержанию в тканях растений вольфрам относится к ультрамикрорезультатам ( $n \cdot 10^{-6} \%$ ). В золе растений обычно обнаруживается  $n$  ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$ ) %, иногда его концентрации достигают первых сотых долей процента. В тканях животных вольфрам также содержится на уровне  $n$  ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$ ) %.

В почвах обычно отмечается  $n \cdot 10^{-4} \%$  вольфрама, однако на участках природных и техногенных аномалий его содержание многократно превышает этот уровень.

да повышается до 0,05 %. Значительная часть вольфрама находится при этом в минеральных частицах, однако эксперименты показали, что вольфрам может присутствовать и в органических соединениях. Кроме того, часть металла, находящегося в почвах, приходится на долю атомов, сорбированных гидроксидами железа, алюминия и других высокодисперсными веществами [18].

Связь вольфрама с органическим веществом устанавливается и в углях. Содержание в них этого элемента составляет от I до 5000 г/т, причем преимущественно сконцентрирован он в легких фракциях угля. Вольфрам устойчиво связан с органическим веществом и, как показывают эксперименты, с трудом поддается десорбции [14]. Содержание вольфрама в углях часто проявляет зависимость от наличия или отсутствия вольфрамового оруденения в породах областей сноса. Повсеместно отмечается связь концентрации вольфрама в углях с металлогенической специализацией провинций, в которых они развиты.

#### Фтор

**Токсичность.** Фтор активно воздействует на все живые организмы. Наиболее характерными признаками интоксикации растений фтором при поступлении его из воды и почвы являются хлороз листьев, увеличение жиров в их тканях. Этот элемент в больших концентрациях вызывает морфологические изменения у растений.

Отравление рыб в водоемах производится уже при содержании фтора выше 3 мг/л. Оно сопровождается изменением состава крови, нервно-паралитическими эффектами, воспалительными процессами в жабрах и почках.

Фтор обладает и политропным характером токсического воздействия на теплокровных. Известно разрушающее действие фтора на эмаль зубов, что связано с нарушением связи между белковым и минеральным компонентами. Поступление фтора в повышенных количествах через дыхательные пути вызывает отек легких, некроз эпителия бронхов и другие патологии. Тяжелые отравления наблюдались и при повышенных концентрациях фтора в питьевой воде. Длительное употребление воды с содержанием фтора более  $5 \cdot 10^{-5}$  %

приводит к заболеванию флюорозом. Подобное явление наблюдается и при содержании фтора в почвах свыше 0,05 %. Флюороз приводит к нарушению состава костной ткани, что влечет за собой негативные функциональные и морфологические явления. Следует заметить, что концентрация фтора в питьевой воде в пределах 0,7-1,2 мг/л обладает противокариозным эффектом, при 1,2-1,5 мг/л наблюдается поражение зубов, при 8 мг/л возможны изменения скелета [5]. ПДК в воде водоемов - 1,5 мг/л, ПДК газообразных соединений фтора в воздухе - 0,005 мг/м<sup>3</sup>.

**Минералогия и кристаллохимия.** В природе встречается большое количество минералов (более 100), в которых в качестве одного из главных анионов присутствует фтор. Самым распространенным минералом фтора является флюорит  $\text{CaF}_2$ . Широко распространены и минералы, в которых проявлен изоморфизм между гидроксильными группами  $\text{OH}^-$  и  $\text{F}^-$ , например: фторапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$ , слоистые и ленточные силикаты и др.

**Геохимические свойства.** Фтор - типичный галоген и обладает крайне высокой реакционной способностью. Он реагирует практически со всеми химическими элементами. Кларк фтора в земной коре 0,066 %. Его содержание возрастает от ультраосновных пород к кислым и щелочным. Носителями фтора в горных породах являются преимущественно слоистые силикаты. Значительные концентрации флюорита, топаза и других фтористых минералов наблюдаются преимущественно в гидротермальных месторождениях. Фтор накапливается к концу магматического процесса и на высокотемпературных стадиях гидротермальной деятельности часто формирует специфическую минерализацию. Он является переносчиком многих редких литофильных металлов (бериллий, олово, тантал, литий, вольфрам и др.), с которыми образует устойчивые ассоциации в гидротермальных месторождениях.

Фтором часто обогащены магматические и гидротермальные образования зон посторогенной активизации. Значительные концентрации фтора наблюдаются в вулканических газах и термальных водах.

В природных водах содержание фтора колеблется от 0,01 до 27 мг/л, в почвах - 0,003-0,032 % (среднее - 0,02 %). Поступ-

ление фтора в почву осуществляется в результате привноса водами, разрушения фторсодержащих минералов, распада органических остатков. Вносу из почвы способствуют щелочные воды. Миграционные возможности фтора во многом зависят от наличия в почвах кальция, который переводит фтор в неподвижное состояние  $\text{CaF}_2$ . В свою очередь, высвобождение фтора из флюорита происходит в результате взаимодействия с анионом  $\text{SO}_4^{2-}$  и образованием малоподвижного  $\text{CaSO}_4$ .

Значительные массы фтора поглощаются растениями. Содержания этого элемента в сухой фитомассе в среднем 3,5 мг/кг. Гидробионты более активно поглощают фтор, чем организмы суши.

При интенсивных выбросах в атмосферу фтора в районах алюминиевого производства, стекольных, керамических заводов и некоторых других объектов, а также в результате внесения в почву фторсодержащих фосфорных удобрений и пестицидов происходит резкое накопление фтора в почвах (более 0,16 %). В растениях, произрастающих на таких почвах, устанавливается содержание  $10^2$ – $10^3$  мг/кг их сухой массы. Переходу фтора в растения и соответственно их поражению этим элементом препятствует наличие в почвах кальция.

#### Марганец

**Токсичность.** Марганец проявляет токсические свойства при повышенных концентрациях в окружающей среде. Он поражает центральную нервную систему теплокровных и в тяжелых случаях вызывает паркинсонизм. Обладая, кроме того, свойствами политропного яда, марганец вызывает патологические изменения в легких, сердечно-сосудистой системе, аллергический и мутагенный эффекты [5]. Токсикоз, вызванный пылью марганцевых руд, выявлен при средних концентрациях пыли в воздухе 12,8 мг/м<sup>3</sup>. Отмечается три стадии марганцевого токсикоза: слабость и головная боль, затем – начальные признаки энцефалопатии и, наконец, выраженная токсическая энцефалопатия с резким снижением интеллекта, вплоть до полной деградации личности. Поступление марганцевистой пыли в дыхательные пути приводит к развитию бронхиальной

астмы, различных видов аллергии, хронической легочной патологии — манганокопиоза.

Марганец участвует в обменных процессах различных типов. Он входит в состав многих ферментов, либо выступает как их активатор, являясь элементом, необходимым для организмов. Однако повышенные его дозы приводят к замещению других металлов в ферментах и нарушению их функций. Период полувыведения марганца из организма составляет 37–39 суток. Печень, почки и поджелудочная железа являются органами избирательного накопления марганца.

ЦЖ марганца в воде водоисточников — 0,1 мг/л, в почве — 1500 мг/кг, в воздухе — 0,001 мг/м<sup>3</sup>.

**Минералогия и кристаллохимия.** Известно более 250 минералов марганца. В основном, это силикаты, а также оксиды и гидроксиды. Наиболее широко в природе проявлены оксиды и гидроксиды этого элемента — пиролюзит, псиломелан, манганит и другие. Встречаются также карбонаты и фосфаты марганца.

В различных природных соединениях марганец проявляет валентность от -3 до +7, однако наиболее часто наблюдаются соединения  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$ . Характерными изоморфными аналогами марганца являются железо, магний и кальций.

**Геохимические свойства.** Кларк марганца в земной коре 1000 г/т. В зависимости от условий среды марганец проявляет различные степени окисления. В целом наиболее подвижной является форма  $Mn^{2+}$ , форма  $Mn^{4+}$  — гидролизат и мигрирует пассивно. Таким образом, условиями, способствующими проявлению миграционных свойств марганца, являются восстановительные среды. В окислительных и особенно щелочных условиях образуются различные труднорастворимые оксиды и гидроксиды марганца. Кроме окислительных и щелочных барьеров важную роль в осаждении марганца в зоне гипергенеза играют сорбционно-емкие среды.

В эндогенных образованиях марганец обычно рассеян в первичных минералах железа, магния, кальция и образует концентрации собственных силикатных и карбонатных минералов преимущественно в метаморфических и гидротермальных породах. Содержание марганца в различных типах эндогенных образований варьирует от  $n \cdot 10^2$  до  $n \%$ .

При выветривании горных пород марганец, первично рассеянный в решетках различных минералов, окисляется и переходит в оксиды и гидроксиды, образуя темные пленки, налеты, порошкообразные агрегаты. Среди толщ осадочных пород иногда наблюдаются значительные скопления оксидов марганца, механизм образования которых не всегда ясен. Их генезис может рассматриваться как чисто осадочный, в других случаях — как вулканогенно-осадочный или осадочно-метаморфогенный. Во всех случаях ведущую роль играет процесс окисления марганца и образования малоподвижных его форм.

Содержание марганца в различных типах почв варьирует от 10 до 7000 мг/кг, в морских и континентальных водах — от I до  $10^2$  мкг/л. Атмосферный воздух содержит 0,01–7,0 мг/м<sup>3</sup>.

Интенсивная миграция марганца в поверхностных условиях зависит от окислительного потенциала и кислотности-щелочности среды. Кислые восстановительные условия наиболее благоприятны для миграции марганца в виде  $Mn^{2+}$ . В связи с этим наибольшей подвижностью этот элемент обладает в условиях тундровых и лесных ландшафтов. В пустынных и степных ландшафтах марганец малоподвижен.

Растения активно поглощают подвижные формы марганца, поэтому тундровые и лесные ландшафты с кислыми почвами наиболее благоприятны для насыщения растений этим металлом. С другой стороны, в степных и пустынных ландшафтах во многих случаях отмечается недостаток этого элемента в питательной среде и необходимость подкормки растений марганцовыми микроудобрениями. Содержание этого элемента в растениях составляет 0,001–0,02 %.

Марганец необходим и различным микроорганизмам, многие из которых осуществляют окислительно-восстановительные реакции на основе этого элемента. В отдельных микроорганизмах содержится до 7 % марганца от их живого веса. В водах морей и океанов с планктоном связано от 2 до 61 % всего баланса марганца. В осадках марганец накапливается, в основном, в окисленных зонах, причем в системе "вода — осадок" все время происходит обмен марганцем соответственно с колебаниями  $eH-pH$ .

Установлено, что значительная часть марганца в водах, осадках, почвах связана с органическими компонентами. Марганец

может образовывать устойчивые комплексы с различными гуминовыми, фульво- и аминокислотами и в целом характеризуется очень большими масштабами процессов биосферной миграции.

#### Железо

**Токсичность.** Железо является широко распространенным элементом, однако и оно обладает токсическими свойствами. Так, для гидробионтов железо токсично преимущественно в щелочной среде, так как образующиеся при этом гидроксиды железа разъедают жабры рыб. Кроме того, железо, связывая кислород, приводит к гибели гидробионтов от его недостатка. В частности, уже при содержании железа 0,2 мг/л гибнут некоторые виды рыб. Оптимальная концентрация железа для водорослей - 0,14-1,4 мг/л. Таким образом, повышение содержания железа в поверхностных водах приводит к разрушению водных экосистем.

Воздействие железа на теплокровных осуществляется при достаточно больших дозах потребления. Соединения железа обладают общетоксическим действием. Особенно опасным является поступление вод, резко обогащенных железом, через пищеварительный тракт, а также пыли железных руд через дыхательные пути. При этом отмечаются заболевания желудочно-кишечной и дыхательной систем.

Роль железа в организме животных и человека связана с его способностью образовывать различные соединения с кислородом, азотом, серой и содержащими их лигандами. Важные функции выполняют в биологических процессах и различные железосодержащие белки (гемоглобин, миоглобин и др.). В связи с этим суточная потребность человека в железе составляет 11-30 мг и увеличивается в период беременности и некоторые другие периоды жизни. Недостаток железа, таким образом, неблагоприятно влияет на жизнедеятельность организма. Однако большую опасность вызывает, конечно, резкое увеличение содержания этого элемента в различных звеньях окружающей среды.

ЦДК железа в воде водоемчиков - 0,3 мг/л.

**Минералогия и кристаллохимия.** Железо является одним из главных минералообразующих элементов. Оно состав-

ляет около 4,65 % массы земной коры и входит в огромное количество минералов. При формировании различных типов магматических, метаморфических и метасоматических пород железо в двух- или трехвалентном состоянии входит преимущественно в октаэдрические позиции структур слюд, пироксенов и амфиболов, а также в акцессорные минералы. Промышленно важные минералы — магнетит  $FeFe_2O_4$  и гематит  $Fe_2O_3$  — формируются в некоторых типах метаморфических и гидротермально-метасоматических процессов. В последних часто проявляется и сидерит  $FeCO_3$ . В гидротермальных системах возникают значительные массы железосодержащих сульфидов, а в зонах окисления — оксиды и гидроксиды железа.

**Геохимические свойства.** Железо может проявлять различные степени окисления — от +I до +6, однако наиболее характерными является +2 и +3. Окислительно-восстановительные реакции с участием железа во многом определяют пути миграции и условия накопления железа. С другой стороны, важным фактором миграции этого элемента являются и биологические процессы. Содержание железа во всех живых организмах достаточно велико — 5–100 мг/кг сухого веса, а в сине-зеленых водорослях составляет 11 г/кг. Железо, попадающее в водоемы с помощью железобактерий, быстро окисляется и концентрируется в донных отложениях. В наземных растениях среднее содержание железа 0,5 %.

Миграционная способность растворенного в воде железа зависит от его валентности. Как правило, окисление железа приводит к его осаждению, а восстановление — к повышению миграционной способности. Кроме того, в кислых условиях железо мигрирует более интенсивно, а щелочные условия способствуют его осаждению. Накопление железа происходит и на сероводородных, и на карбонатных геохимических барьерах.

Следует отметить также, что подвижность железа во многом определяется и его способностью образовывать различные органические соединения. В условиях гумидного осадконакопления железо мигрирует в виде коллоидов его гуматов — железоорганических соединений, подвижности которых может воспрепятствовать наличие сульфат-иона или карбонат-иона, образующихся за счет сульфатредукции и разложения органических веществ.

**Токсичность.** Кобальт является необходимым микроэлементом для растений, животных и человека. В растениях его содержание составляет 0,25–0,75 мг/кг сухого вещества. Обычно концентрация кобальта в растениях увеличивается в период роста и уменьшается в период цветения. В тканях животных концентрация кобальта составляет 0,01–0,2 мг/кг, а в некоторых моллюсках достигает 15 мг/кг. Тем не менее повышенные его содержания оказываются токсичными для растений и животных. Так, во всех видах почв содержания его, превышающие 70 мг/кг, резко угнетали рост различных зерновых и кормовых растений.

По отношению к животным и человеку кобальт считается ядом общетоксического действия. Он не относится к наиболее опасным элементам, однако весьма токсичен, и прием внутрь больших доз кобальта может привести даже к гибели организма.

Биохимическая роль кобальта сводится к повышению активности различных ферментов, участию в синтезе витамина  $B_{12}$ , оказанию влияния на углеводный и жировой обмен. Однако повышенные его количества приводят к нарушениям в деятельности эндокринной системы, в частности щитовидной и поджелудочной желез. При этом блокируется окисление и поглощение йода, наблюдаются нарушения углеводного обмена, снижается переваривание жиров. Воздействие кобальта на организм приводит и к патологии пищеварительной, кровеносной, нервной систем.

ПДК кобальта в воде водоемов – 0,1 мг/л, в атмосферном воздухе – 0,001 мг/м<sup>3</sup>. Классы опасности – I–2–4.

**Минералогия и кристаллохимия.** Известно более 30 собственных минералов кобальта: сульфиды, арсениды, селениды, сульфоарсениды и др. Однако все они относятся к редким минералам. Чаще других встречаются кобальтин  $CoAsS$ , скуттерудит  $CoAs_3$ , саффорит  $(Co,Fe)As_2$ . Кроме того, кобальт иногда в значительных количествах наблюдается в арсенидах, сульфиде и сульфоарсенидах никеля и железа – шприте, пирротине, пеннеландите и других.

Кобальт проявляет изоморфизм с никелем, железом, магнием.

Геохимические свойства. Кларк кобальта в земной коре  $18 \cdot 10^{-4} \%$ . В различных условиях он проявляет валентности +2 или +3. В эндогенных процессах кобальт тяготеет к ультраосновным и основным породам. При малых количествах серы в расплаве кобальт находится в породах преимущественно в силикатной форме, входя в состав оливина и пироксена (100–120 г/т), и лишь незначительное его количество рассеивается в титаномagnetите, магнетите, сульфидах. При повышенном содержании серы кобальт, проявляя халькофильные свойства, входит, в основном, в состав сульфидов.

Близкие свойства в триаде железо – никель – кобальт в значительной степени предопределяют их совместное нахождение. При этом кобальт присутствует в эндогенных месторождениях никеля, железа, меди и некоторых других элементов в количествах, часто достаточных для попутного извлечения. Однако иногда возникают не только повышенные, но и преобладающие, по сравнению с более распространенными спутниками, концентрации кобальта. Это характерно для гидротермальных процессов с участием мышьяка, где возникают собственные минералы кобальта.

При выветривании кобальт довольно интенсивно выносится из исходных пород. В зависимости от растворимости и гидрохимического режима среды его миграция может осуществляться в виде истинных и коллоидных растворов, суспензий, а также в составе комплексных хлорко-органических соединений. Повышенное содержание кобальта совместно с никелем отмечается в корах выветривания ультраосновных пород и в зонах окисления кобальтосодержащих мышьяковых и сернистых руд. Геохимическим барьером, где осаждается кобальт в корах выветривания, являются, в основном, непостоянные по составу гидроксиды марганца – азболоан и псиломелан-вади, содержащие соответственно до 14 и до 2 % кобальта. В зонах окисления сульфидных руд появляются гидроксиды и гидрокарбонаты кобальта.

Содержание кобальта в осадочных породах составляет, %: в глинах и сланцах –  $2 \cdot 10^{-3}$ , в песчаниках –  $3 \cdot 10^{-5}$ , в известняках  $1 \cdot 10^{-5}$ .

Значительный интерес представляет накопление кобальта в железомарганцевых конкрециях, широко распространенных в глубоководных четвертичных осадках Тихого, Атлантического и Индийского океанов. При среднем содержании кобальта в железомарганцевых конкрециях - 0,3-0,5 % (иногда 1,5-2 %) общие его запасы составят приблизительно около 1-2 млрд.т, что в 1000 раз больше запасов кобальта, выявленных на суше.

Данных о закономерностях миграции и распределения кобальта в природных водах крайне мало. Среднее содержание его в морской воде  $5 \cdot 10^{-8}$  %, содержание в речных водах варьирует от 0,74 до  $19 \cdot 10^{-7}$  %. Миграция кобальта происходит главным образом в виде вавеси и лишь частично в растворенном состоянии в виде иона  $Co^{2+}$ . Будучи слабым водным мигрантом, кобальт легко переходит в осадки. Лучшим сорбентом при этом являются гидроксиды марганца.

Содержание кобальта в почвах -  $(2-30)10^{-4}$  %. Содержание кобальта  $(7-30)10^{-4}$  % считается нормальным,  $(2-7)10^{-4}$  - недостаточным и более  $30 \cdot 10^{-4}$  % - избыточным. Наиболее бедны кобальтом почвы таежно-лесной нечерноземной зоны: дерново-подзолистые, подзолистые, супесчаные, песчаные, торфяно-болотные.

В зависимости от pH почвы меняются миграционные способности кобальта: он более подвижен в нейтральных и кислых условиях, чем в щелочных. Органические соединения также усиливают фиксацию кобальта в почве. Из почв с низким содержанием органических веществ растения извлекают больше кобальта, чем из богатых органикой почв.

#### Никель

Токсичность. Никель играет важную роль в биогенных процессах. В качестве составной части он входит в целый ряд ферментов, участвует в формировании спиральной структуры нуклеиновых кислот, входит в состав гормона инсулина. Важную роль играет никель в окислительных процессах, происходящих в живых организмах. Однако резкие аномалии содержания никеля в питающей среде приводят к появлению эндемических заболеваний, в частности,

фиксируются хлорозы и некрозы. У растений наблюдаются светлые омертвевшие пятна на листьях, нарушается плодоношение. Сельскохозяйственные животные в никелевых биогеохимических провинциях страдают заболеваниями глаз и другими патологиями. У овец отмечается повышенная скорость роста шерсти. По данным В.В.Ковальского [12], в организме овец при высоких содержаниях никеля в пищевой цепи он концентрируется в гипофизе легких, коже, шерсти, роговице глаз. Во всех этих органах фиксируется  $n \cdot 10^{-4}$  % никели.

Интенсивное воздействие никеля на растения и животных отмечается и в случае его техногенного накопления в среде их жизнедеятельности. Например, в лесных фитонозах, испытывавших воздействие комбината, выделяющего никель, средняя продолжительность жизни хвойных деревьев уменьшается в шесть раз. В водоемах, в которые поступают воды, резко обогащенные никелем (0,3-2,4 мг/л), наблюдалась массовая гибель рыб. При этом отмечалось, что к гибели рыб приводит совместное действие никеля, меди (0,09-0,47 мг/л) и цинка (0,2-0,76 мг/л).

ПДК никели в воде водоемчиков - 0,1 мг/л, в почве - 3,0 мг/кг, в атмосферном воздухе - 0,001 мг/м<sup>3</sup>.

**Минералогия и кристаллохимия.** Собственно никелевых минералов известно более 50, но наиболее важное значение имеют лишь пентландит  $(Fe,Ni)_9S_8$ , никелин  $NiAs$  и гарниерит (никелевый серпентин). Очень важное значение, с точки зрения экологической геохимии, имеет широкое рассеяние никеля в распространенных сульфидеж железа - пирротине и пирите. Кроме железа никель проявляет изоморфизм с кобальтом, магнием, марганцем и, возможно, некоторыми другими металлами.

**Геохимические свойства.** Наиболее устойчивым в природных соединениях является катион  $Ni^{2+}$ , однако известно значительное количество соединений, в которых никель проявляет валентность +3. Этот элемент реагирует со многими химическими элементами, образуя многочисленные соединения различного состава. Характерной его особенностью является склонность к образованию соединений переменного состава в системах "никель - кислород", "никель - сера" и других. В частности, образуются оксиды типа

$NiO_x$ , которые рассматриваются как твердые растворы  $Ni - NiO$ ,  $NiO - Ni_2O_3$  и  $NiO - Ni_3O_4$ . Кларк никеля в земной коре, по А.И.Виноградову,  $5,8 \cdot 10^{-3} \%$ . В магматических горных породах содержание никеля возрастает от кислых к ультраосновным, %: кислые -  $8 \cdot 10^{-4}$ , средние -  $5,5 \cdot 10^{-3}$ , основные -  $1,6 \cdot 10^{-2}$ , ультраосновные -  $2 \cdot 10^{-1}$ . Никель, по-видимому, является элементом глубинных зон Земли. Среднее его содержание в каменных метеоритах составляет  $1,35 \%$ , никель является существенной составной частью и в железокремнистых и железных метеоритах. В большинстве эндогенных образований никель рассеивается в силикатных и сульфидных минералах железа, лишь в некоторых случаях накапливаясь в виде собственных минералов. Важнейшим типом промышленных месторождений никеля являются сульфидные месторождения в ультраосновных породах. Кроме основного минерала - пентландита, никель входит в различные сульфиды, интерметаллические соединения, а также в силикатные минералы.

В других типах эндогенных образований никель обычно рассеивается в минералах железа, и лишь на этапе образования гидротермальной минерализации иногда появляются сульфиды и арсениды, обогащенные этим металлом. Количество никеля в сульфидах различных типов гидротермальных месторождений колеблется в широких пределах. В некоторых случаях концентрации никеля достигают первых процентов и появляются собственные его минералы - герсдорфит, никелин, раммельсбергит. В таких месторождениях нередко повторяется ассоциация мышьяковых соединений никеля, кобальта с минералами серебра, урана и висмута, и эти месторождения относят к так называемой пятиэлементной формации. В сводной схеме последовательности формирования рудной минерализации выделяются три стадии: 1) кварц-карбонатно-настурановая; 2) арсенидная никель-кобальтовая; 3) сульфидная.

Следует отметить, что в системе  $CoAsS - FeAsS - NiAsS$  наблюдается широкий спектр изоморфных замещений, и, хотя герсдорфит  $NiAsS$  относится к довольно редким минералам, на многих гидротермальных месторождениях среди весьма распространенного арсенипирита рассеивается значительное количество никеля. То же самое можно сказать и относительно пирротина и пирита, в которых часто отмечается  $n \cdot 10^{-1} \%$  никеля.

Никель в двухвалентной форме подобно железу может мигрировать в кислых растворах; в нейтральной и слабо щелочной среде он выпадает в осадок в виде гидроксида.

Речные воды содержат обычно  $n \cdot 10^{-6}$  г/л никеля; большая часть его причём находится в тонкой взвеси. Вместе с глинистыми частицами он накапливается в донных осадках водоёмов. В морской воде содержания никеля составляют  $n (10^{-7}-10^{-6})$  г/л. Наиболее важной формой нахождения в морской воде является  $Ni^{2+}$ .

Будучи относительно малоподвижным элементом в зоне гипергенеза, никель тем не менее играет важную роль в ландшафтном цикле миграции. Он является характерным микроэлементом почв и растений. В почвах никель накапливается преимущественно в гумусовом и иллювиальном горизонтах, причём важной формой нахождения здесь никеля являются органические соединения (например, гуматы). Носителями этого элемента являются также глинистые частицы, гидроксиды железа и марганца. Обычно в почвах содержится  $n \cdot 10^{-3}$  % никеля, однако на участках развития ультраосновных пород, а также в случае техногенного загрязнения устанавливаются и более высокие (до  $n \cdot 10^{-1}$  %) содержания.

В условиях кислых почв никель проявляет повышенную подвижность, поэтому в растениях, произрастающих на подзолистых и болотных почвах в районах рудных месторождений, наблюдается значительное накопление никеля. Присутствие карбонатов глыочно-земельных металлов уменьшает миграционную способность никеля в почвенном профиле.

Существенную роль в миграции никеля играют мелкочешуйчатые глинистые частицы (пелитовая фракция взвесей); хорошими сорбентами по отношению к никелю являются и гидроксиды железа, марганца и алюминия.

### 1.3. Минералы и живая природа

Вся история человечества связана с познанием свойств минералов. Человек использовал их физические свойства, затем научился добывать из них металлы и другие химические элементы. Изучая минералы, он открывал новые вещества и затем начинал использо-

вать их в различных областях своей деятельности. Красота минералов с древних времен привлекала внимание людей. Минералы стали незаменимы при изготовлении украшений, предметов быта, культуры, искусства. Однако кроме чисто утилитарных и эстетических функций на протяжении всей человеческой истории многие из них были предметом преклонения. Из-за часто необъяснимых, на первый взгляд, способностей взаимодействовать с живыми организмами, влиять на здоровье, чувственное восприятие, духовное состояние человека многие минералы были окружены ореолом таинственности. Даже в наши дни, когда познание минералов давно перешагнуло их внешнюю оболочку и внедрилось в тайны строения вещества, люди верят в таинственные способности минералов.

Такое преклонение перед минералами, конечно же, не является лишь следствием невежества, тяги к суевериям, мистике. С глубокой древности, используя минералы как лекарства или, наоборот, как яды, наблюдая следы воздействия различных физических полей, излучений на живую ткань, люди, часто интуитивно, делали совершенно справедливые выводы о взаимодействии живой и неживой природы, о конкретных причинно-следственных отношениях между теми или иными минералами и состоянием живых организмов, находящихся в контакте с ними.

К сожалению, многотысячелетний опыт человечества в этом отношении оказался в значительной степени растерянным из-за ортодоксально материалистического подхода в естественных науках. В связи с этим результаты интегрального воздействия многообразных факторов (свойств минералов) на живые организмы, которые не находили объяснения с позиции современного знания конкретных особенностей минералов и проявлялись лишь в историческом опыте людей, оказались забытыми или затерянными. В последние годы, однако, наметился интерес к изучению взаимодействия минералов с живой природой, и можно надеяться, что это направление в науке будет активно развиваться.

В настоящее время влияние минералов на биологические организмы рассматривается как результат: а) непосредственного механического или химического воздействия минералов на живые ткани; б) непосредственного механического или химического воздействия

компонентов, высвобождающихся в результате разложения минералов;  
в) воздействия различного рода излучений, испускаемых минералом;  
г) воздействия новообразованных геохимических систем, возникших в процессе сорбции биоактивных элементов или химических превращений на поверхности минеральных частиц.

В связи с тем, что при разведке и эксплуатации месторождений полезных ископаемых на земную поверхность извлекаются огромные массы минералов, которые затем вовлекаются в процессы гипергенных преобразований, минералы с точки зрения экологии рассматриваются, в первую очередь, как носители токсичных компонентов. Последние входят в минералы либо как главные образующие их элементы, либо в виде изоморфной примеси, либо в сорбированной форме, либо в составе различных включений.

Кроме того, являясь природными химическими соединениями, минералы и непосредственно могут представлять собой токсичные вещества, поступление которых в живые организмы влечет за собой негативные последствия.

Коротко остановимся на различных классах минералов, особое внимание обращая на те из них, которые на разных стадиях освоения месторождений в значительных объемах могут поступать в окружающую среду.

### 1.3.1. САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Такие элементы относительно ограниченно проявлены в минеральном мире. Опасность представляют самородные ртуть, мышьяк, сурьма, висмут, селен. Их токсические свойства и геохимические особенности рассмотрены в соответствующих разделах ранее.

### 1.3.2. СУЛЬФИДЫ И ИХ АНАЛОГИ

Они являются носителями значительного количества токсичных компонентов. Будучи весьма активными химическими соединениями, сульфиды, попадая в зону гипергенеза, быстро окисляются, давая начало мощным потокам кислотных компонентов, в первую оче-

редь,  $SO_4^{2-}$ ,  $SeO_3^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ , а также халькофильных элементов, большинство из которых обладает повышенной токсичностью.

Непосредственную опасность (I-й класс) представляет галениит, ПДК в воздухе для которого 0,0017 мг/м<sup>3</sup>. Он же несет примеси сурьмы, висмута, селена, таллия и других элементов.

Широко распространенные и относительно редко извлекаемые из руд пирит и пирротин имеют значительное количество примесей токсичных металлов: кобальта, никеля, меди, мышьяка, таллия, селена, теллура, свинца и других элементов.

Киноварь наряду с ртутью может содержать большое количество селена, мышьяка, сурьмы, таллия.

Сфалерит, халькопирит, борнит, станнин, блеклые руды и некоторые другие сульфиды со сфалеритовым типом элементарной ячейки, кроме цинка, меди, олова, концентрируют в себе большие количества кадмия, ртути, свинца, таллия, сурьмы, мышьяка, селена и др. Блеклые руды являются основными носителями ртути во многих среднетемпературных гидротермальных месторождениях.

С точки зрения экологической опасности, привлекают внимание низкотемпературные ассоциации сульфидов и сульфосолей. На многих типах редкометалльных месторождений, а также на месторождениях золота, серебра и некоторых других эти ассоциации занимают ладрудное положение и не попадают в контур промышленного оруденения, в связи с чем при открытой обработке выбрасываются в отвал. В то же время низкотемпературные сульфиды и сульфосоли часто являются концентраторами таких высокотоксичных элементов, как ртуть, селен, мышьяк, свинец, таллий и другие, которые после извлечения минералов на поверхность активно вовлекаются в процессы миграции.

Повышенную опасность представляют сульфиды и как широко распространенные примеси в углях, торфах, строительных материалах, в частности известняках. При сжигании их или при термической переработке все токсичные компоненты, которые несут сульфиды, стремятся попасть в атмосферный воздух и затем в почвы и природные воды. Учитывая огромные объемы использования этих по-

лезных ископаемых, их можно считать одним из важнейших источников поступления халькофильных токсичных элементов в окружающую среду.

### 1.3.3. ОКСИДЫ И ГИДРОКСИДЫ

Повышенную опасность представляют прежде всего оксиды марганца (ПДК в атмосфере  $0,001 \text{ мг/м}^3$  - 2-й класс опасности), а также железа (ПДК в атмосфере  $0,04 \text{ мг/м}^3$  - 3-й класс опасности), поступающие в окружающую среду в значительных количествах не только на месторождениях марганца и железа, но и на месторождениях многих других полезных ископаемых, где они развиты в качестве попутных компонентов.

Пыль оксидов и гидроксидов марганца вызывает у рабочих марганцевых рудников маргантоксикоз. А у работников гематитовых рудников при большом стаже работы может развиваться сидеросиликатический фиброз легких и повышена вероятность заболевания раком легких. Однако основную опасность оксиды марганца и железа представляют в связи с большими масштабами их разработок и очень значительными масштабами загрязнения пылью прилегающих территорий, что приводит к большим поступлениям железа и марганца в окружающую среду.

Токсическими свойствами обладает и оксид кремния - одно из наиболее распространенных в природе соединений. Оксид кремния в виде кварца и других полиморфных модификаций входит в значительном количестве в большинство горных пород, развитых на месторождениях различных полезных ископаемых. Широко применяется  $\text{SiO}_2$  и непосредственно в различных областях промышленности - таких, как стекольная, керамическая, в технике - как пьезоэлектрик, в производстве искусственных сорбентов и т.д.

При различных видах работ на месторождениях полезных ископаемых образуется огромное количество тонкодисперсного кремнезема - кварцевой пыли, загрязняющей атмосферный воздух.

Проходя через дыхательные пути, загрязненный воздух освобождается от взвешенных в нем частиц. Пылинки попадают в легкие, осаждаются на слизистой дыхательных путей, проникают в лимфоузлы. Длительное ингаляционное воздействие кварцевой пыли при-

водит к патологическим явлениям непосредственно на местах отложения пылинок и, кроме того, к проявлению обдетоксического эффекта, связанного с возникновением кремниевой кислоты. Типичное заболевание, связанное с попаданием кварцевой пыли в организм, — силикоз. Наиболее интенсивное проявление силикоза — фиброз легочной ткани.

Интересно отметить, что из всех полиморфных модификаций кремнезема биологически инертным является лишь стивовит, отличающийся от других модификаций  $\text{SiO}_2$  октаэдрической позицией кремния в структуре минерала.

ПДК кварцевой пыли в воздухе —  $0,05 \text{ мг/м}^3$ , класс опасности — 3-й.

#### 1.3.4. СИЛИКАТЫ И АЛЮМОСИЛИКАТЫ

В последние годы особое внимание привлекают экологические аспекты освоения месторождений асбеста, среди всех разновидностей которого наибольшее значение имеет хризотил-асбест. Волокна асбеста могут внедряться в поверхностные ткани — эпидермис, что сопровождается местными патологическими изменениями. Кроме того, отлагаясь в дыхательных путях, асбест вызывает тяжелое их заболевание, которое так и называется асбестозом и проявляется в развитии фиброза легких, дистрофических изменений в бронхах и других патологий.

Доказана также роль асбеста в развитии раковых заболеваний. Уровни онкологической смертности зависят от продолжительности контакта с асбестом, от запыленности атмосферы и от содержания асбеста в шлг. ПДК асбеста в воздухе рабочей зоны —  $2,0 \text{ мг/м}^3$ . Класс опасности — 4-й.

Тальк способен расщепляться на тонкие гибкие пластинки, чешуйки, образующие пыль, в которой зачастую присутствуют также серпентин, хлорит и другие минералы. Повышенное количество талька в воздухе приводит к заболеванию верхних дыхательных путей — талькозу, а также способствует развитию раковых заболеваний. Однако риск заболевания на тальковых предприятиях меньше, чем на асбестовых. ПДК талька в воздухе рабочей зоны —  $4 \text{ мг/м}^3$ . Класс опасности — 4-й.

С л ю д и воздействуют на верхние дыхательные пути, вызывая пневмокониоз, хронический бронхит. При длительном контакте с кожей слюды могут вызвать дерматозы. ПДК в воздухе рабочей зоны -  $4 \text{ мг/м}^3$ , класс опасности - 4-й.

О л и в и н ы, как и другие силикаты, действуют на верхние дыхательные пути, легкие, однако относятся к наименее фиброгенным силикатам. ПДК оливина в воздухе рабочей зоны -  $6,0 \text{ мг/м}^3$ .

Н е ф е л и н, полевые шпаты и другие каркасные силикаты воздействуют на организм человека и животных, вызывая, как и другие силикаты, силикоз. Однако интенсивность воздействия на различные ткани гораздо ниже, чем у волокнистых чешуйчатых минералов.

### 1.3.5. Соли кислородных кислот

Минералы из этого класса соединений воздействуют на организм преимущественно в соответствии с характером катионной части. Однако у многих из них проявляются и специфические эффекты.

К а л ь ц и т в больших количествах в виде пыли известняка вызывает катары верхних дыхательных путей, бронхиты, эмфиземы легких. У рабочих, занятых на добыче и переработке известняков, наблюдается нарушение функций печени, гастриты, снижение кислотности желудочного сока.

Воздействие пыли б а р и т а вызывает гипертрофию перибронхиальной ткани и лимфатических узлов, протекающую, однако, без осложнений. ПДК барита в воздухе -  $0,1 \text{ мг/м}^3$ , класс опасности - 3-й.

Ц е л е с т и н не относится к самым опасным солям стронция, однако ингаляционное поступление его в организм приводит к появлению склероза стенок бронхов и сосудов и другим умеренно выраженным патологиям. ПДК целестина в воздухе рабочей зоны -  $6,0 \text{ мг/м}^3$ , класс опасности - 4-й.

Г и п с, а н г и д р и т в виде пыли в воздухе приводят к изменению слизистой оболочки верхних дыхательных путей, иногда появляются аллергии, астматические явления. Подобные яв-

ления наблюдаются при содержании гипса в воздухе в количестве 300-320 мг/м<sup>3</sup>.

Более токсичны сульфиды железа, меди. Так, сульфат железа - мелантерит  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , образуется в зонах вечной мерзлоты и других безводных условиях за счет окисления пирита и других железосодержащих сульфидов. В случае значительной насыщенности пыли в воздухе или попадания в организм с питьевой водой вызывает тошноту, рвоту, головокружение. ПДК в атмосферном воздухе - 0,007 мг/м<sup>3</sup>, 3-й класс опасности.

**Б о р а т ы** - относятся к сильнодействующим веществам политропного действия. Они вызывают гипогликемию, изменение состава крови. Общетоксическое действие проявляется при дозах 20-60 мг/кг.

**Ф о с ф а т ы** проявляют общетоксическое действие лишь при очень высоких дозах, которые в обычных условиях не достигаются. Токсичность **а п а т и т а** проявляется, главным образом, в связи с примесями фтора. Пыль апатита в воздухе может привести к развитию пневмокониоза (апатитоза). Он возникает через 2-5 лет после начала контакта с пылью апатита и развивается довольно медленно, без осложнений.

Токсические эффекты **арсенатов, ванадатов, хроматов, вольфраматов, молибдатов** зависят от условий перехода в окружающую среду соответствующих радикалов, содержащих токсичные элементы.

### 1.3.6. ГАЛОИДЫ

Степень опасности фторидов зависит от возможности перехода фтора в подвижное состояние и проявления его токсических свойств. В частности, наиболее распространенный минерал этой группы - флюорит  $CaF_2$ , является в обычных условиях достаточно устойчивым, однако при взаимодействии с серной кислотой может переходить в гипс, высвобождая фтор. Такие условия могут возникать на многочисленных месторождениях, где флюорат ассоциирует с сульфидами. При извлечении их на поверхность в гипергенных условиях

происходит окисление сульфидов, сопровождающееся появлением аниона  $SO_4^{2-}$ . В результате его взаимодействия с флюоритом высвобождается фтор, получающий возможность мигрировать в поверхностных водах. Учитывая высокую токсичность фтора и частую ассоциацию флюорита с сульфидами, подобное явление следует учитывать при прогнозировании экологической ситуации в результате разработки месторождений.

Г а л и т, с и л ь в и н при разработке месторождений приводят к резкому засолению почв и поверхностных вод. Появление значительных их концентраций в водах вызывает гибель пресноводных гидробионтов. Повышенное поступление галита в организм человека оказывает на него токсическое действие, проявляющееся в гипертонии. При ингаляционном воздействии пыли, содержащей галит и сильвин, резко повышается заболеваемость бронхитом, нарушение функции обонятельного анализатора. ПДК галита и сильвина в атмосферном воздухе — соответственно 0,15 и 0,1 мг/м<sup>3</sup>.

## 2. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ КАК ИСТОЧНИКИ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛОВ

Месторождения полезных ископаемых, сформировавшиеся естественным путем, являются звеньями природных экосистем. За длительные периоды геологического времени устанавливаются и развиваются определенные пути миграции химических компонентов, создаются естественным образом регулируемые системы взаимоотношений живой и неживой природы. Разведываемые и разрабатываемые месторождения полезных ископаемых, а также горно-рудные комплексы, сформированные на их базе, являются мощными очагами токсического воздействия на окружающую среду. Вовлечение в разведку и эксплуатацию огромных масс горных пород и руд приводит к резкому смещению равновесия во всех звеньях геохимических циклов. Извлекаемые на поверхность химические вещества в виде минералов и горных пород попадают в несвойственные для них физико-химические условия и дают начало новым геохимическим потокам, непривычным для природ-

ных экосистем. В зависимости от масштабов разработки, а также от ландшафтно-геохимических условий длительность существования этих потоков может быть различной, однако в большинстве случаев смещение обычного хода природных процессов является необратимым и для формирования новых безопасных экосистем требуется длительный период времени.

В настоящее время еще не разработана полноценная эколого-геохимическая классификация месторождений. Сделаны лишь первые попытки ее создания. Положение осложняется тем, что при наличии большого количества классификаций месторождений, разработанных на геолого-генетической основе, ощущается резкий дефицит сообщающих материалов, которые систематизировали бы минералого-геохимические данные не только по ведущим рудным компонентам, но и по ассоциациям примесных элементов, не играющих значительной роли в установлении промышленной важности месторождения, но зачастую как раз и определяющих эколого-геохимическую опасность его разработки.

Классификационными признаками при эколого-геохимической систематике месторождений должны быть, с одной стороны, закономерности распределения в объеме рудного тела, рудного поля, рудного узла ассоциаций токсичных элементов и минералов, а с другой стороны, ландшафтно-геохимические условия, определяющие факторы миграции и накопления этих вредных для окружающей среды компонентов после их извлечения на земную поверхность.

По первому признаку в самых общих чертах выделяются группы месторождений элементов, близких по геохимическим свойствам и формирующихся в исходных геодинамических условиях (В.В. Иванов, О.Е. Юшко-Захарова, 1991): сидерофильная, халькофильная, литофильная и промежуточные между ними, а также органофильная.

## 2.1. Сидерофильная группа

### 2.1.1. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Главными генетическими типами месторождений железа являются: магматические, скарновые, гидротермальные, осадочные и метаморфогенные (табл.1).

Таблица 1

Токсичные компоненты в месторождениях железа

Опасные компоненты	Тип месторождений				
	Магматические	Скарновые	Гидротермальные	Осадочные	Метаморфические
Химические элементы	Fe, V	Fe, Cu, Pb, S, As	Fe, Mn	Fe, V, As, Mn	Fe
Минералы	Амфиболы, хлорит, флогопит	Пирит, халькопирит, арсенопирит, силикаты	Карбонаты, гематит	Гидроксиды железа	Амфиболы, хлорит

Месторождения железа относятся к благополучным в экологическом плане. Обычно они не содержат в значительном количестве наиболее опасных токсических компонентов, однако масштабы разработок железа огромны. В результате образуются большие массы пылевидных фракций нерудных минералов, оказывающих негативное воздействие.

В качестве примеров различных месторождений, отнесенных условно к магматическому типу, можно остановиться на месторождениях Качканарских и Ковдорских руд.

Качканарский ГОК, работающий на базе Гусевогорского месторождения титаномагнетитовых руд, вырабатывает железованадиевый концентрат (рис.1). Главным рудным минералом является титаномагнетит, породообразующие минералы - пироксен, роговая обманка, оливин, серпентин и некоторые другие. Ежегодно выделяется около 1100 тыс.т хвостов сухой магнитной сепарации, представ-

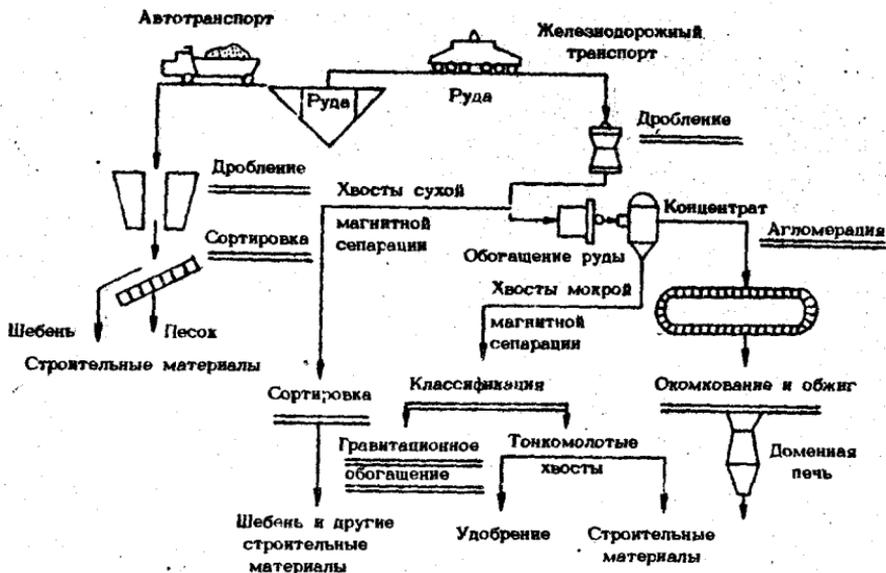


Рис.1. Принципиальная схема обогащения титаномagnetитовых руд на Качканарском ГОКе (по [11])

ленных пироксенитами, габбро, плагиоклазитами, а также миллионы тонн хвостов мокрой сепарации.

Ковдорский ГОК разрабатывает комплексное железорудное месторождение, в составе руд которого присутствуют магнетит, кальцит, доломит, апатит, оливин, флогопит и некоторые другие минералы. В соответствии с технологической схемой (рис.2) получают железный, апатитовый и гравитационный концентраты. По проекту комбинат ежегодно отправляет в отвал более 9 млн.т хвостов. Уже сейчас накоплены десятки миллионов тонн отходов.

Скарновые, гидротермальные, осадочные, метаморфические месторождения в ряде случаев содержат участки, обогащенные различными сульфидами, однако в связи с небольшими объемами они обычно не представляют особой опасности.

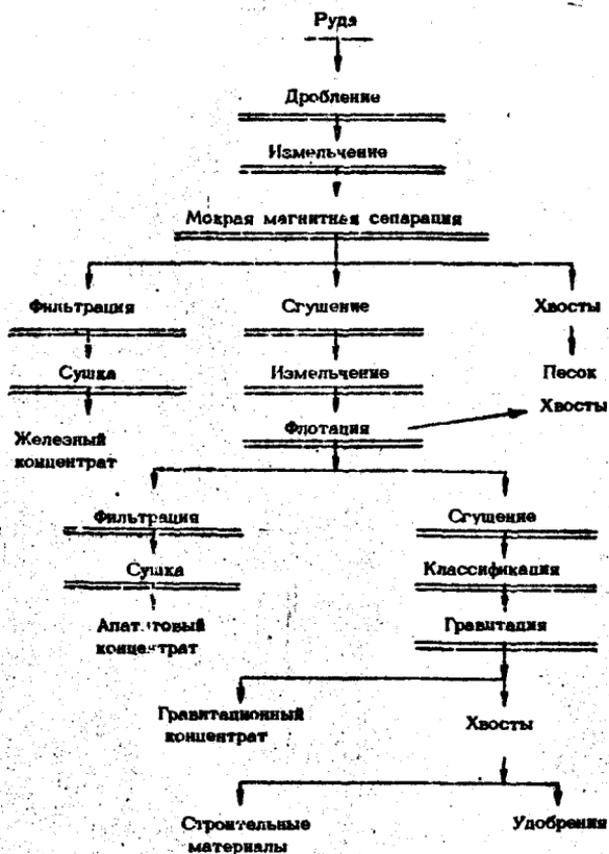


Рис.2. Технологическая схема обогащения комплексных руд Ковдорского месторождения (по [11])

Для уменьшения опасности загрязнения окружающей среды отходами нерудных минералов разработаны различные технологии их использования в качестве строительных материалов, а карбонатных пород — и для известкования почв. Однако до сих пор эти технологии почти не используются.

### 2.1.2. МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАРГАНЦА

С точки зрения экологии они являются наиболее благополучными. Основные запасы марганца сосредоточены в осадочных и вулканогенно-осадочных месторождениях. Руды представлены в основном оксидами и гидроксидами этого металла и обладают повышенной токсичностью.

Будучи хорошими сорбентами, марганцевые руды накапливают различные примесные компоненты, однако в целом их содержания невелики. В частности, на Никопольском месторождении никеля содержится 17-147 г/т, кобальта - менее 30 г/т, хрома - менее 15 г/т. В некоторых случаях, однако, марганцевые руды имеют значительные концентрации таллия. В частности, вулканогенно-осадочные месторождения Центрального Казахстана, Кавказа, а также железомарганцевые океанические конкреции содержат от 2 до 80 г/т таллия. Максимальные концентрации таллия в марганцевых рудах установлены на месторождении Дездеи в Казахстане. В отдельных штучных пробах содержания таллия достигали 0,16 %. Главным минералом-концентратом таллия в рудах является гидратированный перманганат - псиломелан, способный образовывать с таллием устойчивые хемосорбционные соединения [7].

Основную опасность представляют соединения марганца. На многих месторождениях у шахтеров и бурьльщиков скважин устанавливались мангантоксикоз. В связи с геохимическими особенностями марганца наиболее неблагоприятными следует считать месторождения, расположенные в тундровых и лесных ландшафтах, где этот элемент находится преимущественно в миграционноспособной и соответственно наиболее токсичной для растений и животных форме  $Mn^{2+}$ .

### 2.1.3. МЕСТОРОЖДЕНИЙ ХРОМА

Данные месторождения сосредоточены в ультрабазитовых массивах перидотитовой или габбро-корит-гарцбургитовой формации. Наряду с хромом, токсические свойства которого рассмотрены ранее, экологическую опасность представляют огромные массы серпентинизированных горных пород, которые извлекаются на земную поверхность

ность и поступают в отвалы. Как указывалось в предыдущих разделах, серпентин, особенно в виде хризотил-асбеста, является одним из самых опасных минералов в классе силикатов.

#### 2.1.4. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Данные месторождения приурочены к массивам ультраосновных-основных пород. Экологические проблемы их отработки были рассмотрены на примере Гусевгородского железотитанованадиевого месторождения. Отметим лишь дополнительно, что ванадий входит в состав акцессорной титаномagnetитовой минерализации, не попадающей в контуры рудных тел. После извлечения пород и поступления их в отвалы в случае кислых сред ванадий будет обладать ограниченной подвижностью и не представляет повышенной опасности. В щелочных средах он получает возможность мигрировать, переходя в растворимые и токсичные формы.

#### 2.1.5. МЕСТОРОЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ

Основное промышленное значение имеют магматические медно-никелевые месторождения и никеленосные силикатные коры выветривания.

Наиболее важные для нашей страны магматические медно-никелевые месторождения в экологическом плане наиболее опасны. Как известно, руды этих месторождений комплексные; кроме пентландита и халькопирита в их составе присутствует значительное количество пирротина и других сульфидов, магнетита, а также силикатных минералов: амфиболов, биотита, хлорита, талька, серпентина и других. Кроме никеля и меди в рудах учитываются запасы попутных компонентов 1-й группы - пирротина, 2-й группы - кобальта, селена, платины, палладия, золота, серебра, 3-й группы - рутения, родия, осмия, иридия, селена и теллура. При разработке и обогащении руд в отвалы и хвосты попадает значительное количество сульфидов, которые и представляют опасность как носители селена, меди, никеля, кобальта, железа. Районы добычи и производства ни-

келя являются техногенными биогеохимическими провинциями, где в радиусе нескольких десятков километров устанавливается резко повышенные содержания никеля, кобальта, меди, селена. Так, содержание никель в воздухе может составлять 0,5-0,6 мкг/м<sup>3</sup>; даже в водопроводной воде в ряде случаев концентрация никель достигает 0,2 мг/л. Особую опасность представляют не утилизируемые отходы серы и селена, которые формируют кислотные осадки, уничтожающие растительность, поэтому крупнейшие районы никелевого производства на Кольском полуострове, в районе Норильска, представляют собой весьма безрадостную картину.

Силикатные руды никель имеют большое значение в мире, но для России в производстве этого металла они играют второстепенную роль. Содержание никель в силикатных рудах - до 3 %, кобальта - 0,01-0,04 % и железа - 10-50 %. Выделяются силикатно-никелевые и никельсодержащие железные руды, причем оба типа руд не обогащаются и поступают непосредственно в металлургический передел. Загрязнение окружающей среды происходит на стадии извлечения руд. Большое количество бедных никелем участков силикатных кор выветривания поступает в отвал, затем подвергается эоловому и водному переносу и, таким образом, в районе формируется никелевая аномалия. Подобная картина наблюдается, например, в некоторых районах Урала.

#### 2.1.6. МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОБАЛЬТА

В настоящее время кобальт получают преимущественно полутно из медно-никелевых руд. Собственные месторождения кобальта относятся к гидротермальному типу и не играют значительной роли в производстве кобальта. Выделяют несколько типов кобальтовых месторождений, и все они являются концентраторами токсичных компонентов: кобальт-арсенидные (Дашкесан), арсенидно-никель-кобальтовые (Ховуаксинское), а также месторождения так называемой пятиэлементной формации (серебро, кобальт, никель, висмут, уран - Рудные Горы). На всех месторождениях выделяются несколько стадий минералообразования, которые формируют совмещенные либо разобщенные в пространстве ассоциации элементов. При извлечении

руд на поверхность и окислении минералов химические элементы, входящие в их состав, начинают проявлять присущие им токсические свойства в соответствии с конкретными условиями.

## 2.2. Халькофильная группа

### 2.2.1. Месторождения меди

Наибольшее промышленное значение имеют несколько типов месторождений меди: медно-порфировые, медистые песчанки, медно-колчеданные и сульфидные медно-никелевые [4].

Медно-порфировые месторождения по запасам меди занимают первое место. При содержаниях меди в несколько десятых долей процента руды такого типа имеют огромные объемы, причем в качестве попутных компонентов в них присутствуют молибден и золото (табл.2), которые в ряде случаев полностью окупают добычу меди. Распределение в рудах полезных компонентов преимущественно вкрапленное, и контуры рудных тел определяются по содержаниям ведущих элементов — меди и молибдена. При разработке такого типа месторождений формируются значительные объемы отходов и отходов после обогащения. При этом в отходы поступает и большое количество пород с рассеянной сульфидной минерализацией, несущей токсичные элементы. На большинстве месторождений проявлена определенная зональность распределения медной и молибденовой минерализации относительно штоков грачитоидов. Так, молибденовая минерализация обычно тяготеет к более глубоким горизонтам, однако иногда, в частности на месторождении Кальмакыр, они меняются местами. Из химических элементов, кроме меди и молибдена, наиболее опасными являются селен и сера (табл.3). Содержание селена в рудных минералах различных провинций варьирует, г/т: в халькопирите — от 70 до 170, в пирите — от 40 до 108, в молибдените — от 135 до 340. На разных этапах разработки руд и извлечении из них металлов теряется значительное количество попутных компонентов, в том числе и токсичных, которые поступают в окружающую среду. Большая часть селена и серы при разра-

Таблица 2

Попутные полезные компоненты в медных рудах [4]

Тип месторождений	Основной полезный компонент	Группа компонентов		
		первая	вторая	третья
Медно-порфировые	Медь	Золотосодержащие кварциты	Mo, Au, Ag, Sn, S	Bi, Se, Te
Медястые и сачьяки	Медь	Свинцовые, медно-свинцовые руды	Au, Ag, S, Zn, Pb, Bi, Co	Be, Ge, Se, Te
Медно-колчеданные	Медь	Серный колчедан, золотосодержащие кварциты	Zn, S, Au, Ag, Cd, Pb, Bi, Co, Sn	Se, In, Ge
Медно-никелевые	Медь, никель	Пирротитовые руды	Co, Au, Ag, платиноиды	Se, Te

Таблица 3

Токсичные компоненты в месторождениях меди

Опасные компоненты	Тип месторождений			
	Медно-порфировые	Медястые песчаники	Медно-колчеданные	Медно-никелевые
Химические элементы	Cu, Mo, Se, S, Cd	Cu, Zn, Pb, Se, As, Cd, Bi, Mo, Hg	Cu, Zn, Pb, S, Fe, Cd, Hg, Se, Co, As, Bi, Tl	Cu, Ni, S, Se, Co
Минералы	Полевые шпаты, кварц, сульфиды	Полевые шпаты, кварц, сульфиды	Галенит и другие сульфиды	Сульфиды, амфиболы, бромиды, хлорит, серпентин

ботке крупных медно-порфировых месторождений в бывшем СССР поступало в атмосферный воздух при обжиге сульфидов или накапливалось в отвалах вместе с сульфидными.

Необходимо отметить также кадмий, содержание которого в халькопирите из этих месторождений 20-119 мкг при среднем 60 г/т. В относительно редком здесь офалерите концентрация кадмия достигает 1800 г/т [7].

На месторождениях медистых песчаников, которые составляют более 26 % от мировых запасов меди, рудные минералы представлены халькопиритом, халькозином или борнитом. Попутными компонентами являются галенит, сфалерит, пирит и некоторые другие минералы. По простиранию и падению пластов часто отмечается наличие минеральной зональности, которая заключается в смене медных руд медно-свинцовыми, а затем медно-цинковыми.

Содержания селена в рудах типа медистых песчаников и сланцев обычно самые низкие среди месторождений меди и составляют 0,2-0,3 г/т. В некоторых зарубежных месторождениях, в частности в Германии и Польше, они иногда достигают 11-19 г/т. Повышенные концентрации кадмия приурочены к зонам, обогащенным свинцово-цинковой минерализацией. Так, в сфалерите Дзезказгана содержание кадмия составляет до 9000 г/т, в халькопирите - до  $n \cdot 10^2$  г/т, в галените и пирите - до 500 г/т [7].

Медно-колчеданные руды содержат обширный набор попутных компонентов (см. табл.2), причем в отдельных месторождениях характер оруденения может изменяться по простиранию и падению пластов. Выделяются медно-колчеданные месторождения, главными полезными компонентами в которых являются медь, цинк и сера, а также колчеданно-полуметаллические, в которых медь имеет обычно подчиненное значение, но наряду с цинком добывается и свинец.

На медно-колчеданных месторождениях выделяются медистые, медно-цинковые и серно-колчеданные руды. В условиях, когда основное внимание уделяется меди и некоторым попутным компонентам, значительное количество сульфидов, и прежде всего пирита, поступает в отвал и хвостохранилища.

Экологическая ситуация осложняется и тем, что значительные запасы металлов, часто превосходящие запасы в рудных телах, находятся во вмещающих породах (рис.3). Поэтому при эксплуатации медно-колчеданных месторождений в окружающую среду поступает большое количество токсичных веществ [8].

Опасным является поступление в окружающую среду серы в виде  $SO_2$  - за счет окисления сульфидов. В результате этого процесса районы разработки медно-колчеданных месторождений, например на Урале, напоминают лунный пейзаж.

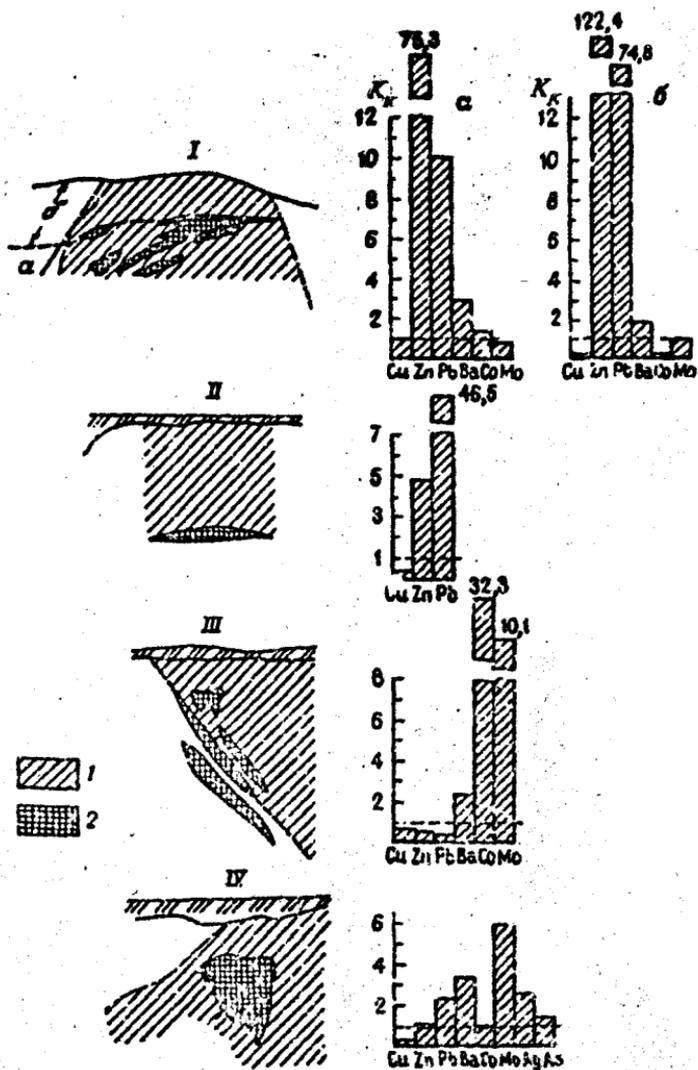


Рис. 3. Соотношение  $K_k$  запасов металлов в первичных геоморфических ореолах Медвежьинского (I), Лениногорского (II), Гайского (III) и Озерного (IV) месторождений по отношению к запасам в рудных телах [17]

Зоны: а - подрубная; б - нерубная  
 1 - площадь ореола, в пределах которой подсчитывались запасы; 2 - рудное тело

Содержание кадмия в рудах зависит от доли в них сфалерита и в целом колеблется от 10 до 670 г/т. Максимальные концентрации кадмия приурочены к пирит-сфалеритовой и халькопирит-сфалеритовой ассоциациям. В сфалерите из уральских месторождений, например, содержание кадмия варьирует от 32 до 5100 г/т. В этот интервал содержаний попадают и данные, опубликованные по другим рудным провинциям. В халькопирите кадмия меньше - до 450 г/т [7].

В некоторых случаях в рудах отмечается и повышенное содержание галлия, однако для рудных минералов медно-колчеданных месторождений этот элемент в целом не характерен, и обычно его содержания не превышают первых десятков граммов на тонну. Наиболее высокие концентрации галлия фиксируются в колломорфных пирит-марказитовых агрегатах (до 500 г/т). Одним из наиболее опасных элементов является селен, содержания которого варьируют даже в однотипных рудах одной провинции. Иногда наблюдается изменение содержания этого элемента и по падению рудных тел. Так, на Ново-Шемурском месторождении (Урал) содержание его с глубиной увеличивается в несколько раз. Носителями селена обычно являются галенит и пирит; обычные содержания этого элемента в них составляют  $n(10-10^2)$  г/т.

До сих пор слабо изучена ртутоносность колчеданных месторождений, хотя в рудах очень часто устанавливаются содержания этого металла до первых десятков граммов на тонну.

Распределение различных компонентов медно-колчеданных руд Урала по продуктам их обогащения [20] показывает (табл.4), что большая часть токсичных компонентов попадает в пиритный концентрат, который используется очень ограниченно, и в хвосты. В частности, известно, что суммарное извлечение ртути из руд этих месторождений составляет всего 2,1 % [20].

М е д н о - н и к е л з в и е месторождения уже рассматривались при анализе месторождений никеля. Отметим лишь, что обогащенные медью месторождения наиболее насыщены различными токсичными компонентами. В частности, содержание селена в них составляет 2-130 г/т; при этом селеном обогащены месторождения, сформированные в наиболее спокойной платформенной обстановке (Сибирская платформа, Качадский шит). В ряду медных минералов

Таблица 4

Распределение компонентов по продуктам обогащения руд  
медно-колчеданных месторождений, %

Компонент	Среднее со- держание в руде	Концентрат			Хвосты
		медный	цинковый	паритный	
Медь	2,2	84,0	2,5	11,0	2,5
Сера	31,6	15,0	3,0	57,5	24,5
Барит	6,4	1,5	8,0	74,5	16,0
Цинк	2,2	17,5	62,8	15,5	4,5
Свинец	0,6	30,5	7,5	49,5	3,5
Кобальт	0,03	6,5	1,5	76,5	13,5
Висмут	0,003	25,5	3,0	56,0	15,5
Ртуть	0,0027	22,0	7,8	68,0	2,2
Сурьма	0,01	27,5	4,5	66,0	2,0
Кадмий	0,0100	10,5	56,3	25,3	8,0
Селен	0,00577	12,0	4,5	71,5	12,0
Теллур	0,0038	16,0	4,0	68,5	11,5
Индий	0,0006	29,3	27,0	31,7	12,0
Таллий	0,00072	13,0	5,0	74,0	3,0
Галлий	0,00137	11,0	13,0	64,0	12,0
Германий	0,0003	15,5	19,1	35,9	23,1

содержание селена повышено у тех из них, которые характеризуются наиболее высоким отношением меди к сере.

#### 2.2.2. МЕСТОРОЖДЕНИЯ СВИНЦА И ЦИНКА

Месторождения свинца и цинка часто называют полиметаллическими, так как в их состав кроме двух главных металлов обычно входят многочисленные халькофильные элементы. Среди разнообразных типов свинцово-цинкового оруденения наибольшее значение имеют колчеданные, скарные, метасоматические в карбонатных и терригенных породах ("субгеосинклинальные", по В.А.Первого).

Таблица 5

## Классификация попутных компонентов свинцово-цинковых месторождений [4]

Тип месторождений	Группа компонентов		
	первая	вторая	третья
Колчеданные	-	Cu, Sn, Cd, Sb, S, Au, Ag, Hg, As, Ni, Co	In, Tl, Se, Te, Ga
Субгеосинклиналильные	-	Cu, Ba, Cl, Bi, S, Au, Ag	In, Tl, Ga, Se, Te
Скарловые	Флюоритовые руды	Cu, Sn, W, Cd, S, Au, Ag	In, Tl, Ga, Se, Te

Примечание. Основными полезными компонентами являются свинец и цинк.

Все они характеризуются широким вариациями содержаний ведущих и попутных компонентов (табл.5). В экологическом отношении свинцово-цинковые месторождения весьма неблагоприятны, так как являются концентраторами токсичных халькофильных элементов, а также барита, флюорита и других минералов-носителей вредных для окружающей среды компонентов. Спасность освоения этих месторождений связана прежде всего с очень большими объемами извлекаемых из земную поверхность сульфидов. При подсчете запасов и эксплуатации учитываются лишь наиболее богатые участки оруденелых горизонтов, блоков земной коры. В то же время на всех полиметаллических месторождениях сульфиды развиты весьма широко и при любых условиях значительное их количество попадает в отвал. Весьма значительны потери главных рудных элементов, в частности цветных металлов, и на последующих стадиях переработки руд [4], %:

Этап	Добыча	Обогащение	Металлургия
Медная отрасль	20	60	20
Свинцово-цинковая отрасль	30	57	13

Кроме главных элементов - свинца, цинка и серы, вкрайне редко привлекают медь, селен, таллий, кадмий, ртуть как наиболее опасные загрязнители окружающей среды.

В табл.6-9 представлено среднее распределение компонентов по продуктам обогащения наиболее важных в промышленном отношении полиметаллических месторождений [20].

Таблица 6

Распределение компонентов по продуктам обогащения руд колчеданно-полиметаллических месторождений, %

Компонент	Среднее содержание в руде	Концентрат					Хвосты
		свинцовый	цинковый	медный	пиритный	баритный	
Свинец	1,2	74,1	4,3	2,5	0,1	0,2	18,6
Цинк	3,7	4,5	79,8	3,6	0,2	0,1	11,7
Медь	1,5	5,6	3,6	77,9	0,3	0,2	11,5
Сера	15,0	30,4	40,2	17,8	11,5	-	0,1
Барит	25,9	0,2	0,7	0,2	-	56,1	42,8
Висмут	0,006	24,5	10,3	2,4	1,3	-	61,5
Сурьма	0,037	37,0	10,4	39,0	-	-	13,6
Ртуть	0,0001	1,1	78,8	2,5	5,0	-	12,6
Кадмий	0,0120	6,1	73,0	2,8	6,4	-	11,7
Селен	0,00163	47,3	17,4	6,7	13,8	-	14,8
Теллур	0,00059	20,2	14,2	5,1	8,6	-	51,7
Индий	0,0001	4,0	26,6	6,2	10,2	-	53,0
Таллий	0,00018	2,6	2,1	1,0	28,6	-	65,7
Галлий	0,0006	3,3	11,7	0,9	8,6	-	75,0
Германий	0,00004	1,7	14,8	1,9	13,0	-	68,6

Медь в свинцово-цинковых месторождениях представлена собственными минералами - халькопиритом, борнитом, ковеллитом, халькозинном и другими. В качестве медного продукта обогащения она извлекается только при эксплуатации колчеданно-полиметаллических месторождений; в остальных случаях поступает в свинцовый, цинковый концентраты и в хвосты.

Таблица 7

Распределение компонентов по продуктам обогащения руд  
стратиформных свинцово-цинковых месторождений, %

Компонент	Среднее содержание в руде	Концентрат				Хвосты
		свинцовый	цинковый	лигнитный (продукт)	баритовый	
Самец	4,8	80,4	4,5	5,7	87,6	1,8
Цинк	5,9	4,5	61,6	2,4	4,5	27,0
Медь	0,86	40,2	8,6	11,9	17,6	21,7
Сера	2,54	30,8	19,1	Не опр.	Не опр.	50,1
Барит	33,2	0,4	0,2	10,2	60,5	28,1
Сурьма	0,0055	21,2	30,7	12,3	7,5	28,3
Ртуть	0,0026	20,4	68,2	5,0	1,1	5,3
Кадмий	0,0087	8,8	51,0	2,5	8,9	28,8
Селен	0,0002	3,7	3,1	Не опр.	Не опр.	99,2
Теллур	0,00006	25,0	8,3	"	"	66,7
Висмут	0,00009	7,4	66,8	6,3	18,4	6,1
Таллий	0,00067	30,2	11,0	30,5	17,4	10,9
Галлий	0,0002	3,3	34,4	13,5	21,7	27,1
Германий	0,00005	8,9	10,2	13,0	21,4	16,5

Таблица 8

Распределение компонентов по продуктам обогащения руд  
жильных свинцово-цинковых месторождений, %

Компонент	Среднее содержание в руде	Концентрат		Хвосты
		свинцовый	цинковый	
Самец	2,1	80,4	4,8	14,8
Цинк	3,9	3,7	70,2	20,1
Медь	0,68	9,3	9,9	80,6
Сера	16,64	30,8	16,5	30,9
Флюорит	27,4	80,8 <sup>x</sup>	-	19,2
Олово	0,024	3,3	3,6	93,1

<sup>x</sup> По флюоритовой концентрату.

Компонент	Среднее содержание в руде	Концентрат		Хвосты
		свинцовый	цинковый	
Молибден	0,024	19,9 <sup>x</sup>	-	80,1
Висмут	0,09	64,7	7,7	27,6
Кадмий	0,01148	6,4	72,7	20,9
Селен	0,00052	53,0	14,0	33,0
Теллур	0,00009	7,5	2,5	90,0
Индий	0,00079	7,6	69,7	22,7
Таллий	0,00112	30,0	10,0	60,0
Галлий	0,00124	1,0	5,0	94,0
Германий	0,00026	6,0	10,0	84,0

<sup>x</sup> В молибденовый продукт.

Таблица 9

Распределение компонентов по продуктам обогащения руд скарновых свинцово-цинковых месторождений, %

Компонент	Среднее содержание в руде	Концентрат		Хвосты
		свинцовый	цинковый	
Свинец	3,2	82,0	4,3	13,7
Цинк	4,1	4,5	82,3	13,2
Медь	0,22	12,3	72,9	14,8
Сера	29,0	9,6	18,3	72,1
Висмут	0,012	67,3	6,4	26,3
Сурьма	0,008	24,5	31,2	44,3
Кадмий	0,00407	8,4	78,5	13,1
Селен	0,00045	9,0	5,0	86,0
Теллур	0,00022	29,0	8,0	63,0
Индий	0,00039	1,4	61,0	37,6
Таллий	0,00059	8,0	3,0	89,0
Галлий	0,00076	0,8	10,5	89,0
Германий	0,00098	3,0	10,0	87,0

Селен в колчеданно-полиметаллических месторождениях присутствует в значительных количествах в том случае, если они обогащены медью. Одним из главных селеносодержащих минералов является галенит. Максимальные концентрации селена отмечаются в галените из медно-свинцово-цинковых руд (в среднем 739 г/т), минимальное — в галените из барит-свинцово-цинковых руд (в среднем 54 г/т). В пирите и халькопирите селена несколько меньше: для свинцово-цинковых руд соответственно 90 и 150 г/т, для барит-свинцово-цинковых руд — 10 и 8 г/т.

Кадмий преимущественно коррелирует с цинком, входя в решетку сфалерита (обычно 0,2–0,3 %); в других рудных минералах кадмий присутствует всегда, но в несколько меньших количествах (50–500 г/т).

Различные свинцово-цинковые месторождения характеризуются и большими запасами таллия. В стратиформных месторождениях, развитых как в карбонатных, так и в силикатных породах, таллий концентрируется преимущественно в дисульфидах железа (120–150 г/т), несколько меньше его в сфалерите (10–80 г/т), галенит характеризуется низкими содержаниями таллия (7–9 г/т). Наиболее высокие концентрации таллия отмечаются в колломорфных пирит-марказитовых агрегатах. В скарнах и на месторождениях, расположенных среди изверженных пород, содержание таллия в сульфидах, как правило, относительно низкое, по сравнению со стратиформным полиметаллическим оруденением, особенно в карбонатных породах.

Ртуть устанавливается в рудах в большинстве свинцово-цинковых месторождений, иногда составляя до нескольких сотен граммов на тонну (Атасуйский район Казахстана). Обычно ртуть рассеяна в сульфидных минералах, и лишь в единичных случаях выявляются мелкие зернышки киноварь и швартцит. Обычным концентратом ртути является сфалерит, содержащий  $10^2$ – $10^3$  г/т, в других сульфидах ее содержание на порядок меньше. Если на месторождении присутствуют блеклые руды, они тоже становятся концентратами ртути. Отмечается зависимость содержания ртути в рудах от наличия в них барита. Распределение ртути по продуктам обогащения приведено в табл. 6, 7. Можно отметить, что при металлургической переработке ртуть извлекается только из цинкового кон-

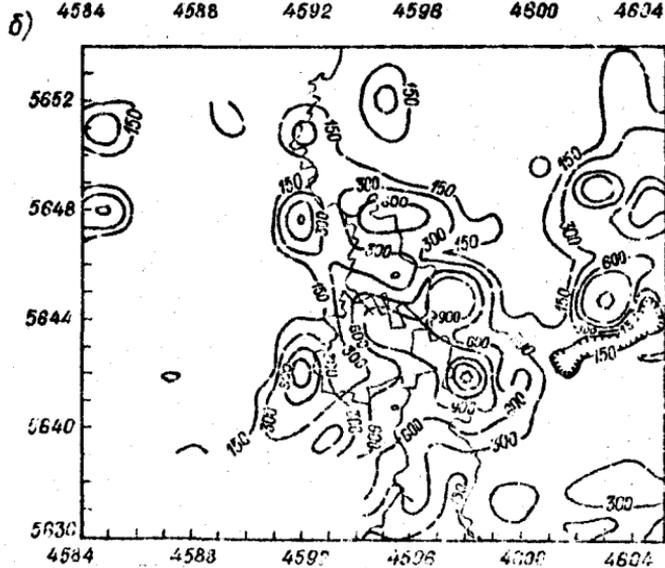
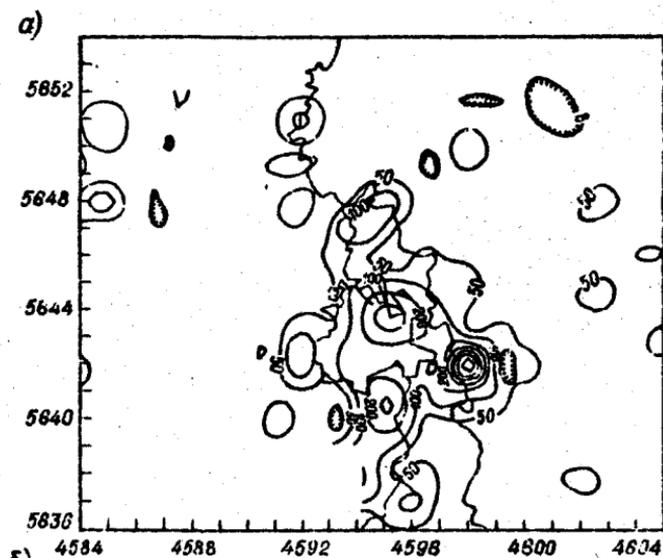


Рис. 4. Распределение в граммах на тонну меди (а) и свинца (б) в почвах района г. Фрайберга (Германия) [25]

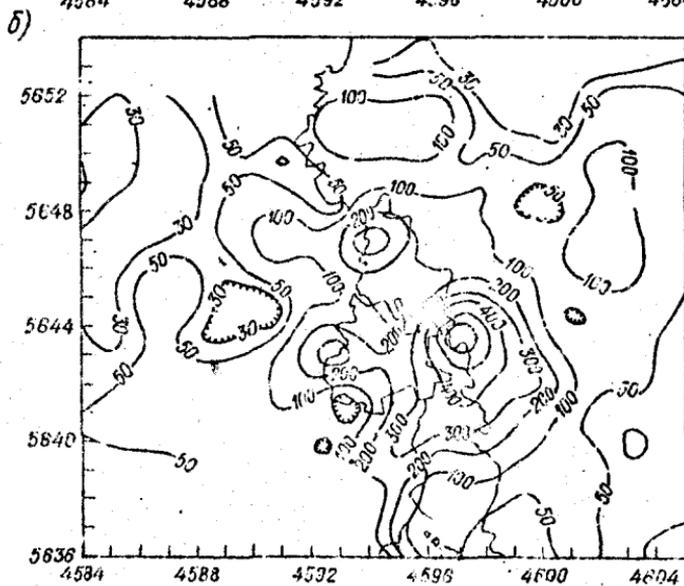
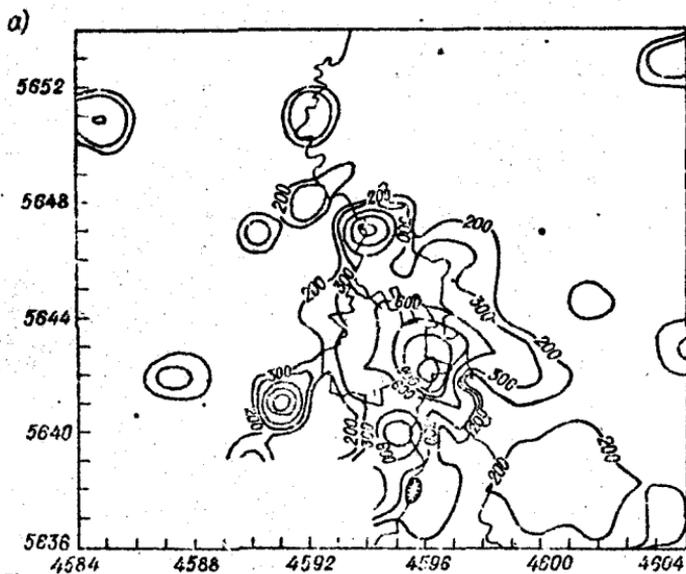


Рис. 5. Распределение в граммах на тонну шпика (а) и мыльяка (б) в почвах района г. Фрайберга (Германия) [25]

центра при производстве серной кислоты, поэтому общее извлечение ртути из свинцово-цинковых руд составляет только 19-21 % [21]. Остальная ее часть на разных этапах переработки руд поступает в окружающую среду.

Накопление металлов в окружающей среде при длительной эксплуатации свинцово-цинковых месторождений рассмотрим по геохимическим картам одного из самых древних горно-рудных районов Европы - окрестностей города Фрайберга (Саксония). Как видно из рис. 4, 5, за несколько столетий разработки месторождений в этом районе сформировалась техногенная геохимическая аномалия свинца, цинка, меди, мышьяка и других металлов.

### 2.2.3. МЕСТОРОЖДЕНИЯ РУТУТИ

В настоящее время выделяется несколько типов ртутных месторождений, которые объединяются в две формации: 1) ртутную, 2) опалитовую ртутную с субформациями - ртутной, сурьмяно-ртутной, мышьяково-ртутной и мышьяково-сурьмяно-ртутной [21]. Основную экологическую опасность несет, конечно, сама ртуть, однако кроме нее в этих же месторождениях сконцентрированы сера, мышьяк, селен, сурьма, фтор, барий, иногда свинец, таллий, цинк, медь. Таким образом, ртутные месторождения являются крайне экологически опасными.

Для руд ртутной формации характерны следующие минералы: киноварь, антимонит, реальгар, аурипигмент, кварц, кальцит, доломит, флюорит, барит, пирит, марказит, арсенипирит, метациннабарит и некоторые другие. Наиболее характерными метасоматическими преобразованиями вмещающих карбонатных и алмосиликатных пород являются окварцевание и окремнение (образование джаспероидов), аргиллизация, лиственитизация.

Обычно ртутная или сурьмяно-ртутная минерализация разобщена в пространстве с мышьяковой, и при открытой отработке месторождений последняя полностью поступает в отвал. Месторождения ртути эксплуатируются непосредственно на ртуть, попутно частично извлекается сурьма, флюорит. В ряде случаев при обжиге киноварного концентрата в огарок переходят свинец, серебро, цинк,

медь, которые могут быть затем извлечены на свинцовом заводе.

Загрязнение окружающей среды на месторождениях ртути происходит очень интенсивно. Любое нарушение естественного залегания пород, содержащих киноварь, реальгар и аурипигмент, антимонит, приводит к очень активной их миграции в природных водах. Например, во всех водах в районе Хайдаркана в 70-х годах устанавливалась ртуть в отдельных пробах в количестве до 0,2 %.

Киноварь в ряде случаев является концентратом селена. Особенно это характерно для Ферганской провинции. Среднее содержание селена в киновари составляет 1312 г/т в антимонит-киноварном типе руд и 578 г/т — в киноварном [20].

Широкое развитие флюорита на месторождениях данного типа приводит к интенсивной миграции фтора в природных водах.

Месторождения листовитового типа, также отходящие к ртутной формации, отличаются от других типов тем, что рудами в данном случае являются минерализованные апосерпентинитовые листовиты. Морфология рудных тел очень сложная, и при эксплуатации месторождений извлекается и поступает в отходы значительное количество алюмосиликатных пород. К опасным компонентам в данном случае добавляются серпентин, хлорит и другие чешуйчатые минералы.

Опалитовая ртутная вулканогенная формация пока не является значительным промышленным источником ртути, однако запасы этого металла во многих месторождениях, относящихся к этой формации, весьма существенны. Месторождения опалитовой формации широко развиты в Тихоокеанском поясе.

Минеральный состав — более разнообразный, чем в ртутной формации. В большей степени здесь проявлены сульфиды и сульфосали, среди которых появляются аргентит, пирит, серебристо-золото, серебро, сфалерит, халькопирит. Из нерудных минералов развиты опал, самородная сера, каолинит, алунит, барит, цеолиты и др. Месторождения залегают среди молодых вулканогенных пород и сформировались в близповерхностных условиях. К экологическим проблемам, характерным для ртутной формации, добавляются связанные с наличием в рудах большого количества примесей меди, свинца, молибдена, в ряде случаев таллия.

#### 2.2.4. МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУРЬМЫ

Сурьмяное оруденение представлено двумя типами: субсогласными и секущими толщами вмещающих пород рудными телами с антимонитом в качестве главного минерала.

Субсогласные месторождения, приуроченные обычно к кровле известняков на границе их со сланцами, подобны ртутному формационному типу. Часто они расположены в непосредственной близости друг от друга (например, Кадамджай и Хайдаркан), и между крайними, антимонитовым и киноварным, типами оруденения возможны переходные члены. С точки зрения экологической минералогии и геохимии они также близки. Можно лишь отметить, что содержание селена в рудах в целом и в антимоните в частности несколько меньше, чем в ртутных месторождениях, однако в большей степени проявлены другие халькофильные элементы: свинец, медь, висмут, мышьяк, сера, цинк. Особое внимание в данном случае обращается на ртуть, так как рудные тела оконтуриваются по содержанию сурьмы, в то время как ртуть имеет более широкий ореол обогащения горных пород.

Месторождения с секущими, жильными, рудными телами приурочены к мощным тектоническим зонам среди алмосиликатных пород. Наиболее крупным объектом такого типа является месторождение Сарылах в Якутии. Оно представлено крупной кварц-антимонитовой жилой мощностью до 3,5 м. В составе руд преобладают кварц и антимонит; кроме того, наблюдаются участки с густой вкрапленностью пирита и арсенопирита. Вмещающие песчаники и алевролиты интенсивно окварцованы, серицитизированы и, кроме того, содержат обильную сульфидную вкрапленность (пирит, антимонит, арсенопирит). В рудах месторождения установлено золото, существенно повышающее ценность руд.

Опасность представляет, с одной стороны, большое количество сульфидов, извлекаемых на поверхность, из которых используется только антимонит, а с другой стороны, пыль антимонита, формирующая техногенные сурьмяные аномалии в местах добычи, обогащения и транспортировки. Кроме того, при разработке и обогащении руд такого типа возникает большое количество кварцевой и алмосиликатной пыли, также загрязняющих окружающую среду.

## 2.3. Литофильная группа

### 2.3.1. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

В настоящее время промышленное значение имеют скарновые, штокверковые и жильные месторождения (табл.10). На месторождениях вольфрама проблема комплексного использования руд и околорудных пород наиболее тесно связана с экологическими проблемами. Практически во всех типах месторождений промышленная вольфрамовая минерализация (вольфрамит или шеелит) выделялась на ранних стадиях минералообразования. Последующие минеральные парагенезисы, среди которых много сульфидов и других минералов, несущих токсичные компоненты, накладывались на вольфрамовую минерализацию и формировали более широкий ореол распространения, обогащая участки пород вне контура вольфрамовых руд. На вольфрамовых месторождениях оконтуривание рудных тел проводится обычно исходя из содержания вольфрама, и при эксплуатации в отвалы поступают большие объемы горных пород, насыщенных сульфидами и другими токсичными минералами.

Таблица 10

Геолого-промышленная классификация месторождений вольфрама [10]

Генетическая группа	Геолого-промышленный класс	Тип месторождений	Полезные компоненты		Примеры месторождений
			главные	попутные	
Контактово-метасоматические	Скарновые	Молибденит-шеелитовые	W (Mo)	Cu, Bi	Тырнауз, Ингичке, Яхтон
	Скарново-грейзеновые	Сульфидно-шеелитовые	W	Cu, Bi	„Восток-2“, Лермонтовское
Гидротермальные	Жильные	Касситерит-вольфрамитовые	W, Sn	As	Иультин, Светлое, Кара-Оба I
		Молибденит-вольфрамитовые	W(Mo)	Bi, Zn	Хрлтосон, Бум-Горхон, Калгута, Букуке, Белуха

Генетическая группа	Геолого-промышленный класс	Тип месторождений	Полезные компоненты		Примеры месторождений
			главные	попутные	
Гидротермальные	Штокверковые	Золото-шеелит-аятимонитовые	W	Зn, Hg, Au	Баулдер-Каунти, Голконда, Отаго
		Молибденит-вольфрамитовые	W	Mo, Sn, Bi	Инкур, Спокойнинское, Кара-Оба II
		Молибденит-вольфрамит-шеелитовые	W	Mo, Bi	Есгутинское, Верхнекайрактинское
		Шеелит-вольфрамит-молибденитовые	Mo(W)	Sn, Bi	Коктеколь, Джаннетт, Буглая
Стратиформные	Скарноидные	Сульфидно-шеелитовые	W	-	Баян, Карзак, Фазильмай, Снежное
	Кварцитовые	Сульфидно (вольфрамит)-шеелитовые	W	-	Кти-Тиберда, Чонкой
Осадочные	Россыши	Редкометалльные	W, Sn	-	Нультин, Полярное, Омчикандя

Скарновне и скарново-грейзеновые месторождения вольфрама в качестве главного минерального компонента несут шеелит. Кроме него в рудах наблюдается большое количество молибденовой, ванадиевой, медной минерализации, а также весьма широко распространены арсениpirit и сульфиды железа. Из нерудных минералов на месторождениях широко развиты пироксен, амфиболы, различные слюды, гранат, везувиян, флюорит и некоторые другие. Из схемы переработки скарнових шеелитовых руд (рис. 6) видно, что значительная часть сульфидов извлекается в сульфидный концентрат. Однако и при подобной переработке руд часть сульфидов попадает в хвосты. В отвалы поступает и значительное количество шпротина, широко развитого на месторождениях скарнового типа.

Сульфиды несут различные токсичные компоненты. В частности, по данным А.И. Гордукалова и Н.Е. Зыкиной (1991), содержание

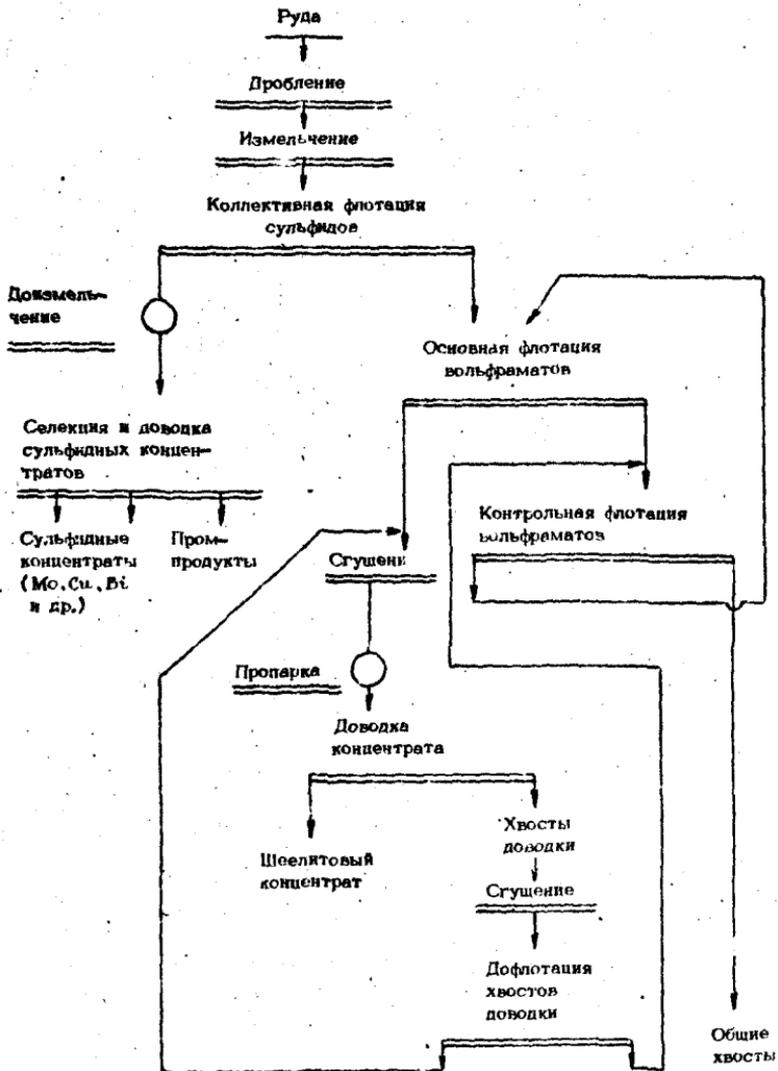


Рис. 6. Технологическая схема переработки скарновых шеелитовых руд (по [10])

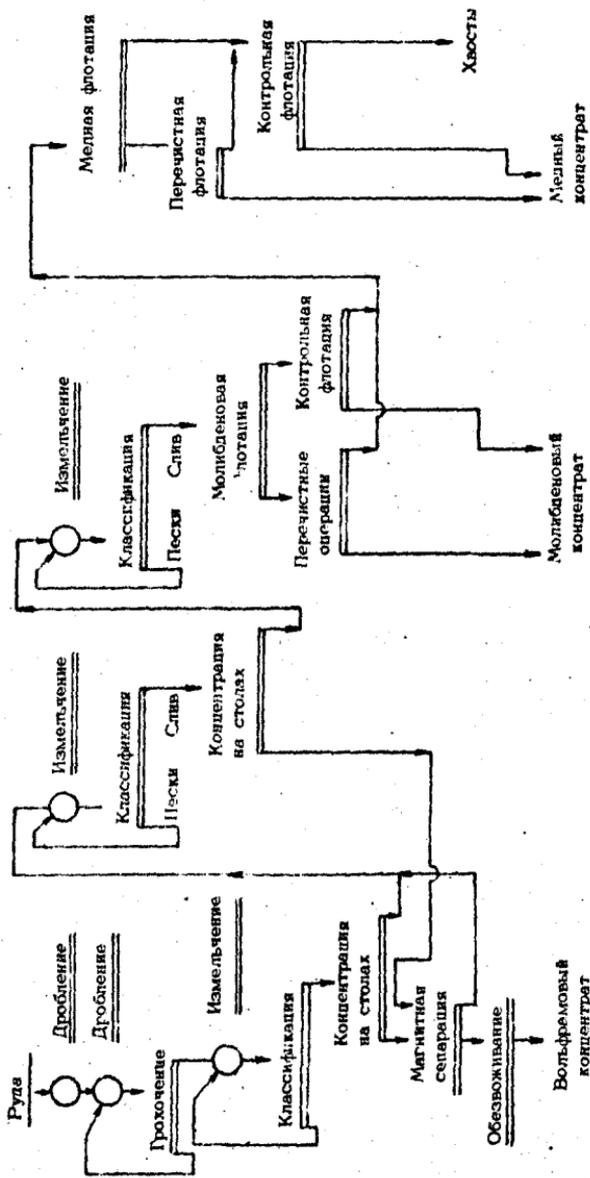


Рис. 7. Принципиальная схема обогащения комплексных вольфрамодержащих гуд (по [10])

кобальта и никеля в пирротинах Лермонтовского месторождения составляет соответственно 321,5 и 99,5 г/т. В сфалеритах обнаруживается в среднем 8200 г/т кадмия. В арсенопирите, который полностью подлежит захоронению, содержание кобальта - 1316 г/т, а никеля - 168 г/т. При разработке месторождений в отвалы и хвосты поступает также много алюмосиликатов и в ряде случаев флюорита.

Кильные и штокерские месторождения

вольфрамитовых руд в качестве попутной минерализации часто содержат молибден, висмут, бериллий, олово. Кроме того, на многих месторождениях наблюдается значительное количество различных сульфидов и сульфосолей. В качестве обычного компонента руд всегда отмечается большое количество шприта, который полностью

поступает в отходы при эксплуатации. На месторождениях описываемого типа из нерудных минералов важнейшим является кварц, кроме того, много следов флюорита, которые в больших объемах поступают в окружающую среду (рис. 7).

Разрабатываемые вольфрамовые месторождения загрязняют окружающую среду не только различными попутными компонентами, но и главным элементом руд - вольфрамом. В результате недостаточно полного извлечения из руд вольфрам поступает в хвостохранилища, где окисляется, в результате вольфрам переходит в миграционноспособную форму и переносится поверхностными водами, постепенно накапливаясь в процессе сорбции в донных осадках.

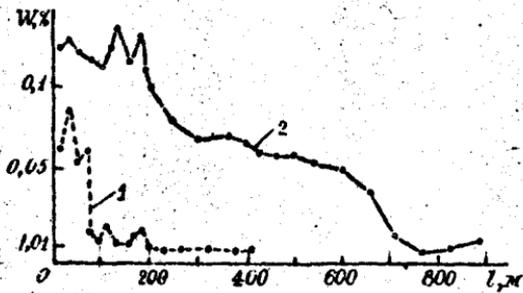


Рис. 8. Содержание вольфрама в почвах (1) и золе полина (2) района, прилегающего к горно-обогатительной фабрике

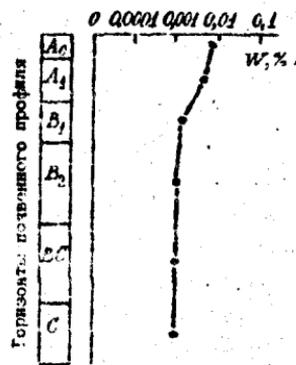
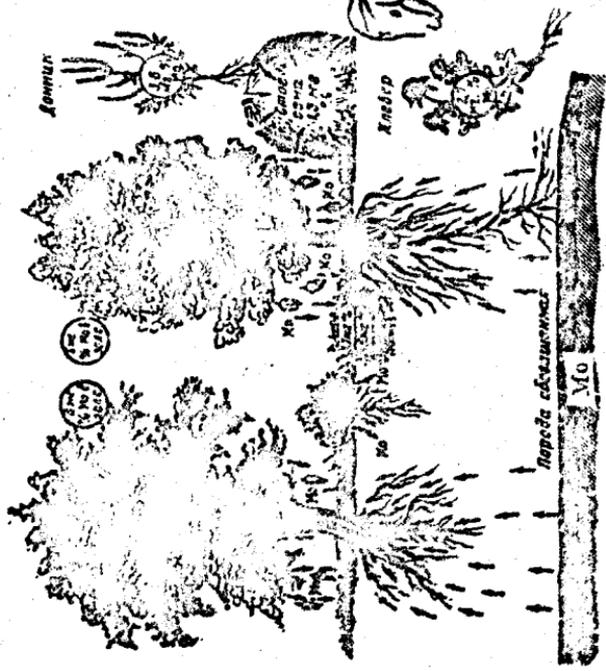


Рис. 9. Распределение вольфрама в почвенном разрезе района техногенной аномалии



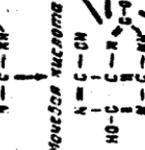
«Благодаря активности хромитовых пород, в организме животного в %»

1%	печень
0.5%	кровь, почки, молоко
0.3%	мышцы

Обогащение Mo тканей животного происходит и в печени — органе активной окислительной деятельности (печень — орган окислительной деятельности — орган Mo)



Повышенные содержания мочевой кислоты (в 12-уровне, до 10.2 мг % в крови)



Повышенные в суставе соли мочевой кислоты (горизонт мочевидная структура)

Выделение мочевой кислоты почками увеличивается на 75%

Рис. 10. Биогеохимическая пищевая почка в условиях мелиорированной геохимической провинции (Анкаван, Армения) (по [12])

Проведенные исследования показали также, что в районах, прилегающих к действующим горно-обогатительным комбинатам, существуют ярко выраженные аномалии содержаний вольфрама в почвах и растениях (рис.8). Экспериментальные исследования выявили и эволюцию форм нахождения вольфрама в почвах. Поступая в них в виде пыли вольфраминита, затем вольфрам обнаруживается уже среди органических соединений, поскольку 10-20 % его оказывается связанным с гумусовыми кислотами [18]. В отличие от литогеохимических аномалий, образовавшихся естественным путем над рудными телами, у которых вольфрамом обогащены нижние почвенные горизонты, в случае техногенных аномалий вольфрам накапливается в верхнем, гумусированном горизонте (рис.9).

Месторождения данного типа часто являются комплексными и содержат большое количество молибдена, который даже при внедрении соответствующей технологии извлекается лишь на 67,7 % [16]. В результате возникают молибденовые литогеохимические и биогеохимические аномалии, принципиальная схема миграции молибдена в которых показана на рис.10.

### 2.3.2. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОЛОВА

В настоящее время выделяется два формационных типа оловорудных месторождений - кварцево-касситеритовый и касситерит-силикатно-сульфидный. Они, в свою очередь, подразделяются на несколько промышленных типов. Так, по В.А.Ларичкину (1935), выделяются следующие промышленные типы месторождений олова: кварцевый, грейзеновый, скарновый, силикатный, сульфидный и оловоносные россыпи.

Месторождения кварцево-касситеритовой формации приурочены обычно к участкам интенсивной грейзенизации. При этом в одних случаях оруденение локализовано среди полевошпатовых или мусковитовых грейзенов, в других - среди темнослюдистых, так называемых "цветитов". На ранних этапах рудообразования в виде жил или прожилково-вкрапленной минерализации в грейзенах развивалась кварц-вольфрамит-касситерито-

вая минеральная ассоциация, часто со следами, топазом, флюоритом и более поздним арсенопиритом или леллингитом. Позднее формировались турмалиновые, хлоритовые метасоматиты с сульфидами. Общее содержание сульфидов в рудах данного типа месторождений обычно не превышает 10 %, однако они развиты более широко, чем касситеритовая минерализация, и при разведке и эксплуатации месторождений активно накапливаются в отвалах. Следует учесть также, что касситерит, как и вольфрамит, тяготеет к глубоким горизонтам месторождений, в то время как сульфиды, насыщенные токсичными халькофильными компонентами, локализуются преимущественно в верхних участках рудоносных зон (рис. II). В связи с этим, особенно при открытой отработке, значительная масса сульфидной минерализации поступает в отвал.

И- опасных попутных компонентов в данном случае необходимо иметь в виду мышьяк, а также бериллий и молибден. Мышьяк повсеместно встречается в рудах кварцево-касситеритовых месторождений и является вредной примесью в рудах. Концентрат арсенопирита обычно подлежит захоронению, но реально значительное количество этого минерала поступает в отвалы и хвостохранилища. Бериллий на месторождениях олова не является постоянным попутным компонентом, однако в некоторых случаях обогащает отдельные блоки руды, попадая затем в хвосты. Молибден тоже не является промышленным компонентом оловянных руд, однако почти всегда присутствует в повышенных количествах на глубоких горизонтах месторождений.

Месторождения к а с с и т е р и т - с и л и к а т н о - с у л ь ф и д н о й ф о р м а ц и и приурочены к зонам турмалинитовых или хлоритовых метасоматитов. Они отличаются от предыдущего типа тем, что касситерит выделялся после формирования турмалинитов, непосредственно предшествуя массовому образованию сульфидов, первым из которых кристаллизовался арсенопирит, а затем - цирконит, халькопирит, станнин, сфалерит, галенит, различные сульфосоли свинца и меди. Сульфидная минерализация развита гораздо шире, чем касситерит (рис. I2, I3), и, естественно, сульфиды активно поступают в отвалы при открытой отработке оруденения.

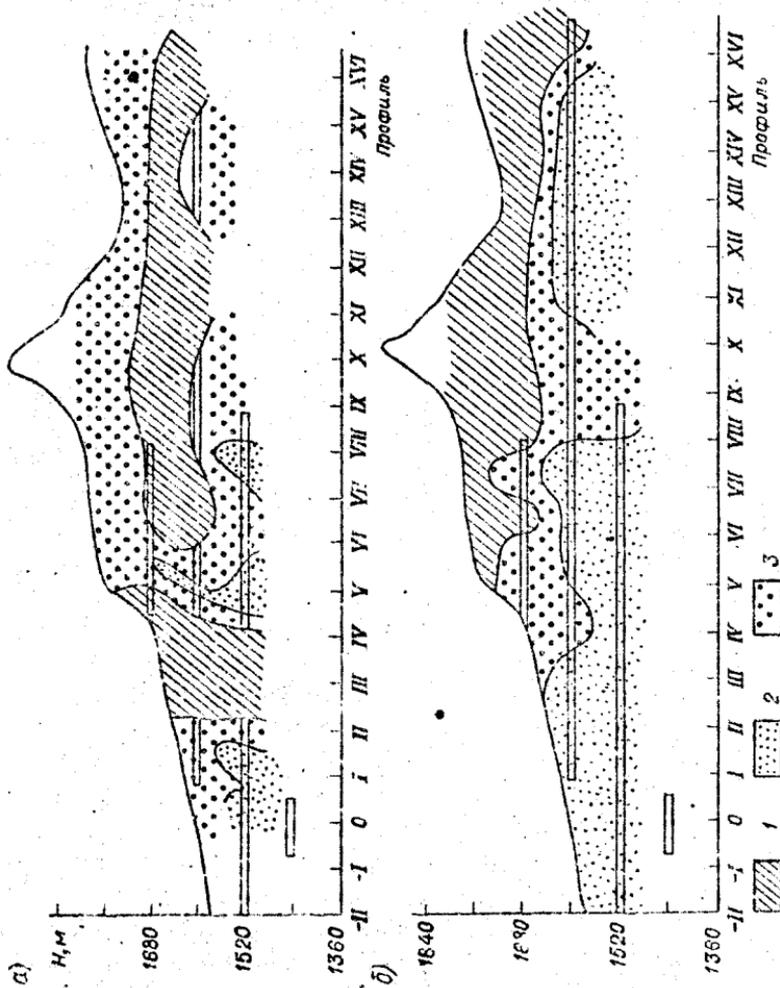


Рис.11. Распределение касситерита (а), пирита и сфалерита (б) на вертикальной пр. экли  
 рудного тела Гравурмианского месторождения  
 1-3 - содержания: 1 - максимальные; 2 - средние; 3 - минимальные

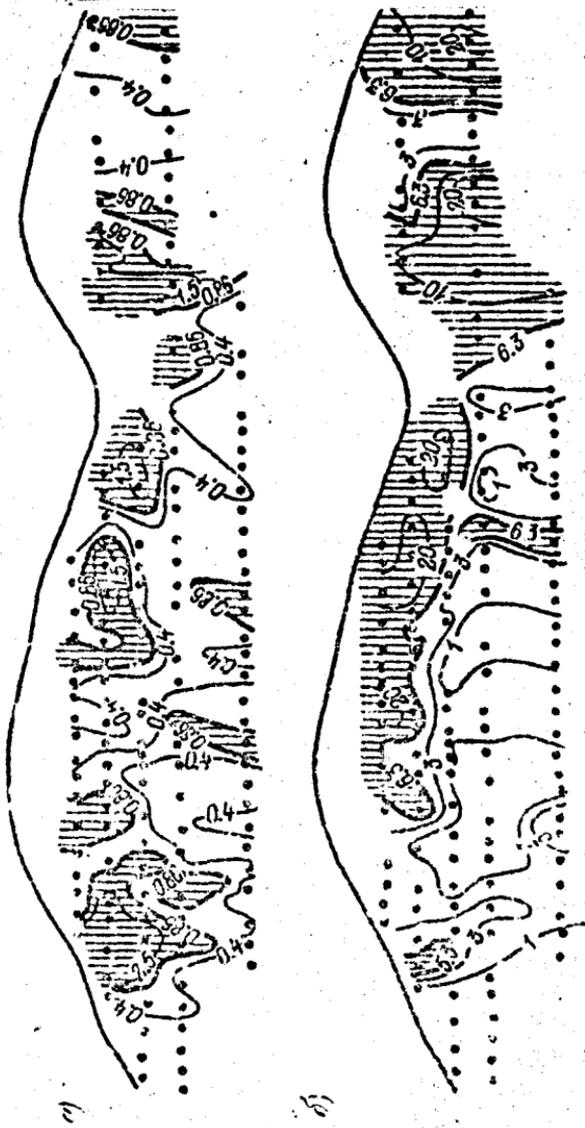


Рис. 12. Распределение касситерита (а) и сульфидов (б) на вертикальной проекции рудной зоны (по [9])

СЧМК - места взятия проб, значения отражают содержание данного минерала в рудах в процентах

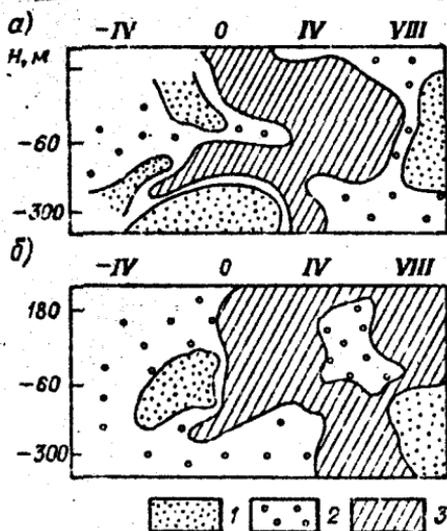


Рис.13. Распределение олова (а) и свинца (б) на вертикальной проекции рудного тела зоны Соболиной  
1-3 - содержания: 1 - минимальные; 2 - средние; 3 - максимальные

По технологическим показателям оловянные руды подразделяются на крупно-, средне-, мелко- и тонковкрапленные с выделением малосульфидных и многосульфидных подтипов [9]. В нашей стране только касситерит пока используется как источник олова. Станнин, даже в тех случаях, когда развит в больших количествах, специально не извлекается и поступает либо в халькопиритовый концентрат, либо уходит в хвосты.

В результате детального исследования закономерностей формирования техногенных биогеохимических аномалий при разведке и эксплуатации оловянных месторождений на примере Комсомольского района (Дальний

Восток) были выделены следующие их типы, по-видимому, характерные и для других горно-рудных районов:

1. Природные биогеохимические аномалии над рудными телами, которые приурочены к линейным зонам турмалинизации среди осадочных и вулканогенных пород. Рудная минерализация представлена касситеритом, вольфрамитом, халькопиритом, арсенопиритом, станнином, галенитом и другими сульфидами. В рудных образованиях над рудными телами установлены повышенные содержания свинца и олова, при этом наиболее высокими концентрациями характеризуется глубокие горизонты С и  $V_2$ , залегающие на коренных породах (рис.14). В различных частях елт аянской, лиственничной, кедрового стланика, произрастающих над оруденением, обнаружены повышенные, по сравнению с обычными содержаниями, характер-

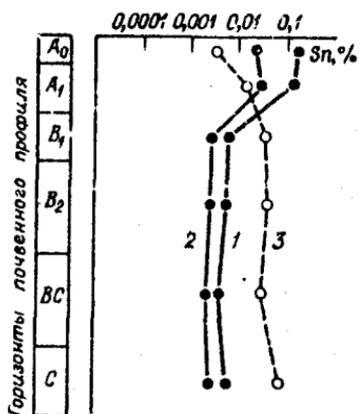


Рис.14. Распределение олова в районе хвостохранилища (1), вблизи от автодорога (2), над рудным телом (3)

ными для золы растений, количества свинца и олова. Однако площади биогеохимических аномалий соответствуют площадям выхода на поверхность рудных тел и не превышают первых сотен квадратных метров.

II. Техногенные геохимические аномалии в районах проведения геолого-разведочных работ. В результате опробования донных отложений вдоль водотоков, развитых в районе проходки горных выработок, установлено, что последние являются источником техногенного геохимического воздействия, поставляя в гидросеть воды, зараженные оловом, свинцом, мышьяком и другими элементами. Ниже от места впадения штольневых

вод в естественную гидросеть формируются длинные (более 0,5 км) "шлейфы" загрязненных донных осадков. Опробование растений показало, однако, что биогеохимическая аномалия вдоль берегов таких водотоков не сформирована. Следовательно, техногенное воздействие в данном случае оказывается лишь на системы гидробионтов.

III. Техногенные геохимические аномалии в районах хранения отходов обогатительных фабрик. В результате ветрового разноса минералов на склонах долин ручьев, которые используются в качестве мест хранения остатков рудной массы после извлечения из нее наиболее важного полезного минерала, верхний горизонт почв обогащается свинцом, оловом, вольфрамом и некоторыми другими элементами. Средние содержания свинца в верхнем почвенном горизонте составляют 0,025 %, олова - 0,057 %, вольфрама - 0,014 %, что резко превышает содержание этих элементов в незагрязненных почвах. При этом наиболее высокие концентрации металлов наблюдаются в верхних горизонтах A<sub>0</sub>, A<sub>1</sub> и A<sub>2</sub>; нижние горизонты характеризуются значительно меньшими содержаниями (рис.14). Следовательно, техногенному воздействию подвергается слой почвы

мощностью около 0,2 м, где и накапливается основная масса металлов. Площадь аномалии около хвостохранилища составляет более 1,0 км<sup>2</sup>, а в случае пологого рельефа, очевидно, будет наблюдаться ее увеличение.

На загрязненных почвах в районе хвостохранилища произрастают растения, резко обогащенные свинцом, оловом и другими металлами (табл. II). В частности, уровни их содержаний в изученных пробах ели амурской во много раз превышают обычные фоновые содержания. Исследование золы с помощью рентгеновского микроанализатора показало отсутствие в пробах собственных минеральных фаз, с которыми можно было связать высокие концентрации металлов. Следовательно, элементы-загрязнители находятся в растениях не в виде минеральной пыли на поверхности их органов, а входят в ткани, участвуя таким образом в биологическом круговороте.

С целью определения форм нахождения олова и свинца в почвах участка, прилегающего к хранилищу отходов предприятия, были проведены опыты по селективному выщелачиванию элементов из почв с помощью различных агентов. Почвы, разделенные на фракции 1-0,5; 0,5-0,25; и менее 0,25 мм, подвергались последовательно обработке дистиллированной водой, раствором BaCl<sub>2</sub>, спиртобензольным раствором, раствором пиррофосфата натрия, ацетатно-буферным раствором и соляной кислотой. После проведения каждой из вытяжек растворы фильтровались и выпаривались досуха; остаток подвергался количественному спектральному анализу. В результате установлено, что олово и свинец в почвах находятся в основном в сульфидах и гидроксидах железа. Однако значительное количество этих металлов установлено и в пиррофосфатных вытяжках, что свидетельствует о наличии в почвах органических соединений олова и свинца.

Таким образом, выявлено, что олово и свинец, попадающие в почву в виде мелких частиц минералов, частично переходят здесь в органические соединения и затем поступают в растения, формируя биогеохимическую аномалию.

Таблица 11

Средние содержания элементов в золе хвои и ветвей ели по данным количественного анализа, г/т

Место отбора проб	Количество проб	Свинец	Олово	Цинк	Медь
<b>Х в о я</b>					
Хвостохранилище	34	$\frac{27-820^x}{398}$	$\frac{105-800}{371}$	$\frac{60-1300}{243}$	$\frac{52-520}{212}$
Район проведения разведочных работ	3	$\frac{13-67}{35}$	$\frac{11-12}{12}$	$\frac{120-220}{163}$	$\frac{45-104}{72}$
Контрольный участок	3	$\frac{12-43}{25}$	$\frac{5-11}{6}$	$\frac{110-140}{133}$	$\frac{60-175}{104}$
<b>В е т в я и</b>					
Хвостохранилище	34	$\frac{700-6500}{2875}$	$\frac{920-6400}{2838}$	$\frac{100-2700}{1227}$	$\frac{125-1800}{349}$
Район проведения разведочных работ	3	$\frac{46-153}{89}$	$\frac{32-70}{54}$	$\frac{500-2000}{1060}$	$\frac{111-185}{135}$
Контрольный участок	3	$\frac{170-230}{210}$	$\frac{50-90}{74}$	$\frac{12-1100}{550}$	$\frac{220-415}{317}$

<sup>x</sup> В числителе - предельные колебания содержания элементов, в знаменателе - их средние значения.

### 2.3.3. РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Данные месторождения характеризуются большим разнообразием генетических типов (табл.12). Большинство из них не содержат наиболее опасных токсичных элементов и минералов (табл.13). Однако в приведенных таблицах не указаны уран и торий, которые присутствуют в тех или иных количествах во всех месторождениях.

Таблица 12

Главнейшие типы месторождений и руд редких металлов [22]

Тип месторождений	Характерные типы тантало-ниобиевых и редкоземельных руд	Полезные компоненты		Рудные минералы	Нерудные и рудообразующие минералы
		основные	путучие		
1. Редкометалльные пегматиты	Сподоуменные	Li, Ta, Sn	Be, Nb	Сподомен, колумбит, танталит, касситерит, берилл	Альбит, кварц
	Берилл-танталитовые	Ta	Be, Li, (Ca) <sup>x</sup>	Колумбит-танталит, берилл, сподомен, поллуцит	Микроклин, альбит, касситерит
	Петалит-танталитовые	Петалит, Ta, Li, Cs	Sn, Be, Rb, (Ga)	Петалит, танталит, воджонит, марганец-танталит, минеролит, поллуцит, лепидолит, сподомен, берилл	Микроклин, альбит, кварц
2. Лигнит-фтористые (топаз-лигнитовые) граниты	Микролит-танталитовый	Ta	Li, Nb, Sn	Колумбит-танталит, микроклин-микролит, стронцит (иногда амблигонит), литионит, касситерит	Альбит, микроклин, топаз, мусковит, вольтеррит, сфалерит
	Апатит-пироклоритовые	Nb	P	Пироклор, апатит, анурит, лусцит	Кальцит, доломит, флогопит
3. Карбонаты щелочных элементов ультраосновных пород	Гатчеттолитовые	Ta, Nb	P	Гатчеттолит, апатит, кальцит, цирконит	Кальцит, доломит, форстерит, флогопит
	Апатит-гатчеттолит, бадделит-магнетитовые	Ta, Nb, Zr, Fe	P	Гатчеттолит, цирконит, бадделит, кальцит, магнетит, зиннит	Форстерит, кальцит, тетраферрафлогопит, хитридит

<sup>x</sup> В скобках указаны элементы, встречающиеся лишь в некоторых рудах этого типа.

Тип месторождений	Характерные типы танталонийбиевых и редкоземельных руд	Полезные компоненты		Рудные минералы	Нерудные и рудообразующие минералы
		основные	попутные		
А. Карбонатные зоны фенитизации	Ширкелит-пироклоровые или пироклоровые	Nb	P, Zr	Пироклор, апатит, циркон	Кальцит, доломит
	Щерфегусонит-пироклоровые	Nb	Радиоактивные элементы	Щерфегусонит, пироклор, гатчетолит, ашинит	Доломит, кальцит
Б. Редкоземельные карбонаты	Паразит-бастнезитовые	TR	(Nb)	Бастнезит, паразит, синхизит, цироклор, гематит	Альбит, бейт, кальцит, доломит, стронцинит
4. Приразломные кварц-полевошпатовые метасоматиты	-	-	-	-	-
А. Щелочные кварц-полевошпатовые метасоматиты	Гагаринит-пироклор-криолит-пироклоровые	Ta, Nb, TR	Криолит, Zr	Пироклор, гагаринит, иттриофлюорит, циркон	Кварц, микроклин, альбит, рибекит, эгирин, арфведсонит, авгит, биотит, магнетит
	Гейтгельвиновые	Be	-	Гейтгельвин, фенакит, берtrandит	Кварц, микроклин, рибекит, криолит
Б. Субщелочные апогранитные кварц-полевошпатовые метасоматиты	Гагаринит-пироклор-колумбитовые	Ta, Nb	Y, Zr, Li, (Sn)	Колумбит, гагаринит, циркон, пироклор, полилитионит (касситерит)	Кварц, альбит, микроклин, рибекит, криолит
Б. Расслоенные массивы агпантовых нефелиновых сиенитов (щелочных пород)	Лопаритовые	Ta, Nb, TR, Y, Ce	P	Лопарит, апатит	Нефелин, микроклин, эгирин

Тип месторождения	Характерные типы тантало-ниобиевых и редкоземельных руд	Полезные компоненты		Рудные минералы	Нерудные и рудообразующие минералы
		основные	попутные		
6. Грейзеновые и кварцево-жильные гидротермальные образования	Вольфрамит-молибденит-берилловые	Mo, W	Be, (Sn), Bi	Берилл, берtrandит, вольфрамит, молибденит, висмутит (касситерит)	Кварц, мусковит, топаз, флюорит, сфалерит
7. Плутоногенные гидротермально-метасоматические образования, близкие к грейзеновым	Берtrandит-фенакит-флюоритовые	Be	TR	Фенакит, берtrandит, берилл, бастнезит	Флюорит, кальцит, торит, ортит, сульфиды, барит, халцедон
	Иттросинклизит-монацит-ксенотимовые	TR	Zr, Mo, Sn	Ксенотим, монацит, иттросинклизит, бастнезит, флюорит, иттрофлюорит, малакон, ферриторит, молибденит, касситерит	Кварц, флюорит, хлориты, роговая обменка, актинолит, биотит, сидерит, гематит, галенит, сфалерит
8. Коры выветривания	Колумбитовые	Ta, Nb	Sn, Zr	Колумбит, касситерит, шркен	Каолинит, кварц, оксиды железа, гидрослюда
А. Коры выветривания на редкометальных гранитах, метасоматитах, и пегматитах, на карбонатитах	Танталитовые микролитовые	Ta	Sn	Танталит, микролит, касситерит	Каолинит, кварц, оксиды железа
	Пироксеновые монацитовые	Nb	TR, P	Пироксен, монацит	Оксиды железа
Б. Коры выветривания метаморфических пород	Иттрорабдофанит-чермитовый	TR, Y, Ce, Y	Ti	Иттрорабдофанит, чермит, рутил, зльменит	Гидроксиды железа, хлориты, гидрослюда, вольстит, флюорит, микроклин
9. Прибрежно-морские титаноцирконовые россыпи с монацитом	Монацит-рутил-цирконо-ильменитовые (лейкоксеновые)	Zr, TR, Ce	Ti	Монацит, циркон, ильменит, лейкоксен, рутил	Кварц, силицилит, ставролит, хромшпинеллиды, магнетит

Тип месторождения	Характерные типы тантало-ниобиевых и редкоземельных руд	Полезные компоненты		Рудные минералы	Нерудные и рудообразующие минералы
		основные	попутные		
10. Осалочные сульфидно-фосфорные ураново-редкометалльные (биогенные)	Органогенно-фосфатные	U, TR, Ce, Sc	-	Костный детрит (фосфат кальция)	Гидрослюда и другие минералы глины

Таблица 13

Характеристика комплексности руд ниобия и тантала [21]

Типы руд	Типы рудных месторождений (по А.И. Гинзбургу, 1981)	Количество полезных ископаемых	Основной элемент и форма его нахождения	Попутные элементы и формы их нахождения	
				в основном рудном минерале	в попутных минералах
Ниобий-танталовые	Редкометалльные пегматиты	8	Ta: танталит, иксиолит, микролит, воажинит, касситерит	Nb, Sn	Nb: касситерит; Be: берилл, фенакит; Li: сподумен, слюды (лепидолит); Rb: шинвальдит, мусковит); Rb, Cs, Ga, Tl: микроклин, слюды
	Редкометалльные граниты	6	Ta: танталит, колумбит, микролит-стриверит	Nb, Sn	Sn: касситерит, стриверит; Li: слюды (шинвальдит, лепидолит); Rb, Cs: слюды, микроклин
Тантало-ниобиевые	Полевошпатовые метасоматиты	12	Nb: колумбит, пирохлор	Ta	Zr: циркон; HF: циркон; Li: слюды (лепидолит и др.); Pb, Cs: микроклин; TR, Y: циркон, пирохлор, гагаринит; Pb: галенит; Zn: сфалерит; F: криолит

Типы руд	Типы рудных месторождений (по А.И. Гинсбургу, 1981)	Количество полезных ископаемых	Основной элемент в форма его нахождения	Попутные элементы и формы их нахождения	
				в основном рудном минерале	в попутных минералах
Нобиевые	Карбонатиты	4	Nb: пирохлор, колумбит, ферсмит, лусит, вальменит	-	P: апатит; TR: апатит, кальцит; Sr: кальцит
	Коры выветривания карбонатитов	4	Nb: пирохлор, колумбит, ферсмит, вальменорутил	-	P: апатит, франколит; TR: апатит, пирохлор; Sr: апатит, пирохлор

денных редкоземельных элементов: циркония, ниобия, тантала, - и представляют собой несомненную экологическую опасность. Из остальных элементов обращает на себя внимание бериллий. Во многих типах месторождений он встречается в относительно неустойчивых минеральных формах (гентгельвин, гальвин, бертрандит и др.) и распределен в рудах очень неравномерно. В связи с этими обстоятельствами при разведке и эксплуатации рудных тел на другие металлы бериллий может переходить в миграционноспособные формы и попадать в окружающую среду.

В калиевых породообразующих минералах редкометалльных гранитов, пегматитов и грейзенов может, кроме того, содержаться значительное количество таллия. В частности, среднее содержание этого металла в редкометалльных пегматитах - 17 г/т [7]. В апогранитных метасоматитах и вкзоконтактных слюдистых грейзенах его содержание достигает 26 г/т. Носителями таллия могут являться слюды (до 48 г/т) или полевые шпаты (в амизоните - до 44 г/т). При поступлении этих алюмосиликатных минералов в хранилища отходов после обогащения руд к дальнейшему выветриванию таллий высвобождается из решеток минералов-носителей, но

Доставляемая полиметаллическая продукция в колечную товарную группу [20], %

Компонент	Тип месторождения									
	Самородно-цинковые	Медно-цинково-свинцовые	Медно-порфировые	Медяные песчаные	Медно-никелевые	Молибденовые	Вольфрам-хромовые	Оловянные	Бокситовые	Апатит-цефалитовые
Медь	87,6	0,1	0,1	0,1	93,5	42,7	42,4	64,6	-	-
Свинец	0,1	21,0	-	44,0	-	-	-	40,7	-	-
Цинк	0,1	72,3	-	-	-	-	-	53,2	-	-
Вольфрам	60,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Висмут	60,7	4,1	-	-	-	-	22,3	8,7	-	-
Молибден	19,6	-	-	-	-	0,1	67,7	-	-	-
Олово	26,1	-	-	-	-	-	70,0	0,1	-	-
Флюорит	80,8	-	-	-	-	-	-	25,8	-	-
Кобальт	-	-	-	-	44,7	-	-	-	-	-
Сульфиды	29,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ртуть	21,5	2,3	-	-	-	-	-	-	-	-
Серебро	65,1	56,3	30,0	57,1	18,6	26,7	-	-	-	-
Вольфрам	-	-	-	-	-	-	0,1	30,4	-	-

К. О.К. - остаточный компонент.



быстро сорбируется вторичными глинистыми минералами. Однако при этом некоторое его количество может мигрировать в природных водах.

В рудах и околорудных образованиях редкометалльных месторождений часто присутствует значительное количество минералов фтора. Кроме флюорита, который является характерным почти для всех типов месторождений, в ряде случаев наблюдается криолит, кридит, фторапатит и другие минералы, концентрирующие фтор. Разнообразные слюды, проявленные на месторождениях, также содержат обычно от  $10^{-1}$  до  $1\%$  фтора. В связи с этим в районах размещения и разработки редкометалльных месторождений в природных водах устанавливаются аномалии содержания фтора.

Заканчивая рассмотрение рудных месторождений, отметим, что одним из реальных путей уменьшения вредного воздействия извлекаемых при эксплуатации месторождений минералов и руд на различные объекты окружающей среды является увеличение полноты извлечения попутных компонентов в товарную продукцию. В настоящее время, как следует из табл.14, большая часть этих компонентов, в числе которых многие весьма токсичные, поступает в циклы геохимической миграции, тем самым нарушая их естественное развитие.

## 2.4. Органофильная группа

### 2.4.1. Месторождения торфа

Торфяники в соответствии с характером водно-минерального питания [15] делятся на три типа: а) верховые, питание которых осуществляется атмосферными осадками; б) переходные, куда поступают воды атмосферных осадков, поверхностные и грунтовые; в) низинные, отличающиеся обильным водно-минеральным питанием. Из табл.15 следует, что низинные торфяники содержат значительно больше микроэлементов, среди которых немало и токсичных, чем верховые.

Накопление элементов в торфяниках происходит преимущественно за счет поступления химических элементов в зону торфооб-

Таблица 15

Содержание малых элементов в торфяниках разных типов [15]

Элемент	Содержание в сухом торфе, г/т		
	чердовом	переходном	низинном
Ванадий	5	7	24
Хром	2	4	18
Кобальт	3	2	9
Никель	5	7	30
Цинк	1	1	5
Медь	3	7	19
Скандий	0,2	0,4	1,5
Титан	107	71	358
Бериллий	0,1	0,1	0,5
Галлий	0,3	0,5	1,5
Молибден	0,01	0,3	1,2
Свинец	1,0	0,7	1,2
Олово	0,01	0,01	0,2
Германий	0,2	0,3	2
Барий	66	118	207
Стронций	26	40	90
Цирконий	4	6	19
Лантан	2	3	10
Церий	4	2,3	38
Иттербий	0,1	0,1	0,3
Ниобий	0,001	0,1	0,2
Марганец	52	52	131
Натрий	0,5	1	6
Фосфор	226	201	397
Сумма	508	516	1365

разования из областей сноса. Поэтому повсеместно отмечается связь содержаний химических элементов в торфяниках с геохимической специализацией горных пород района.

В соответствии с тем, что химические компоненты из области сноса попадают в торфяники как в виде тонкодисперсного материала, так и в ионной форме, при продвижении вод по торфяным залежам происходит сортировка химических компонентов: мигрировавшие во взвеси осаждаются у кромки торфяника, а водно-растворимые максимально удаляются от кромки болота.

#### 2.4.2. МЕСТОРОЖДЕНИЯ УГЛЯ

В целом угли, как и другие каустобиолиты, характеризуются высоким содержанием многих микроэлементов. В табл.16 приведены данные по средним содержаниям некоторых токсичных минералов в углях бывшего СССР.

Таблица 16

Средние содержания микроэлементов в различных марках угля, г/т

Элемент	Бурый уголь		Камешный уголь		Среднее
	Б1	Б2-Б3	Д-Г	Г-ОС	
Литий	-	1	..	7,6	4,3
Бериллий	0,6	2,5	1,4	2,0	1,6
Вор	-	105	-	43	74
Скандий	0,9	3,7	1,7	6,7	3,3
Титан	1090	737	450	783	765
Ванадий	23	35	19	28	24
Хром	58	16	3,5	11	22
Марганец	39	124	70	133	91
Кобальт	3,0	1,9	4,0	5,6	4,4
Никель	8,5	12	13	12	11
Медь	3,9	13	4,5	22	11
Цинк	5,0	43	28	66	36

Элемент	Бурый уголь		Каменный уголь		Среднее
	Б1	Б2-Б3	Д-Г	Г-ОС	
Галлий	10	8,3	8,5	11	9,5
Германий	0,7	33	3,9	1,4	9,7
Мышьяк	10	12	16	9,2	12
Стронций	-	95	-	170	132
Иттрий	2,5	9,0	4,5	4,9	0,0
Цирконий	90	35	47	46	54
Никобий	1,4	2,6	0,2	4,0	2,1
Молибден	1,8	6,3	9,2	2,3	4,9
Серебро	0,6	0,4	0,2	0,2	0,4
Олово	1,3	1,0	3,2	0,8	1,6
Барий	-	1109	-	204	657
Лантан	0,6	9,3	1,0	7,3	4,6
Цезий	-	11	-	-	11
Иттербий	-	2,1	-	1,0	1,5
Вольфрам	-	2,8	-	-	2,8
Ртуть	0,02	0,02	-	0,005	0,1
Свинец	2	9,6	4,5	20	9,0
Сумма	252,05	367,9	218,2	385,9	306,1

Концентраторами и носителями окисных примесей в углях могут быть как органические, так и минеральные вещества. В частности, концентраторами ртути, цинка, свинца, кадмия, марганца, хрома, никеля, кобальта, фтора, селена, урана часто являются высокоминерализованные фракции угольного вещества (с плотностью 1,6 г/см<sup>3</sup>). Органическое вещество концентрирует бериллий, вольфрам, в ряде случаев селен, стронций, мышьяк, кадмий, сурьму, ванадий, уран, молибден. Сульфидные минералы углей могут быть концентраторами цинка, кадмия, ртути, молибдена, селена, сурьмы, меди, мышьяка, свинца.

Средние содержания микроэлементов в углях месторождений в бассейнов разглятах геоструктурных типов [15], г/т

Геоструктурный тип	Бериллий	Кобальт	Ванадий	Медь	Молибден	Вольфрам	Свинец	Олов	Никель	Цинк
Платформы:										
древняя	5,1	12,6	15,8	1,6	2,8	-	9,0	0,6	19,4	4,1
активная	5,1	12,6	15,8	1,6	2,8	-	9,0	0,6	13,4	4,1
устойчивая	2,5	12,2	17,3	1,7	2,4	-	21,6	1,4	9,6	45,5
Внешний прогиб	7,2	9,6	12,3	-	2,9	0,2	-	1,9	11,4	7,8
Среднее	3,8	12,4	15,1	1,1	2,6	0,03	10,3	1,2	13,5	19,0
Преходный	7,0	10,1	40,8	4,3	1,2	-	3,3	1,0	22,5	43,3
Субплатформенный	2,1	8,4	58,3	51,2	3,9	-	11,1	0,7	50,2	29,6
Субгеосинклинальный	3,9	9,5	137,7	51,9	2,4	29,7	43,0	1,3	28,5	113,4
Геосинклинальный	6,8	8,0	47,1	14,0	3,5	7,2	12,8	1,1	45,9	76,3
Мслоник подвижных платформ	4,9	12,3	114,2	24,3	2,3	3,4	27,6	8,6	44,5	22,4

Содержание микроэлементов в углях определяется целым рядом факторов, одним из ведущих при этом является привнос элементов из области питания и, таким образом, геохимическая специализация региона. В табл.17 приведены данные о содержании токсичных элементов в различных типах углей. При значительных колебаниях значений повышенные содержания многих элементов характерны для субгеосинклинального типа и типа молодых подвижных платформ.

В подземных и шахтных водах различных угольных месторождений в ряде случаев установлено превышение ПДК по бериллию, марганцу, никелю, стронцию, цинку, барию, кадмию, кобальту, хрому, фтору, молибдену, селену, ванадию [15].

#### 2.4.3. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Месторождения связаны с различными морскими, лагунными и континентальными формациями. В связи с этим содержания микроэлементов в них, в том числе и токсичных, колеблются в очень широких пределах. Средние фоновые (в числителе) и локально-высокие (в знаменателе) содержания микроэлементов в горючих сланцах следующие, г/т [15]:

Литий . . . . .	10/50	Галлий . . . . .	10/50
Бериллий . . . . .	0,1/5	Германий . . . . .	1,5/6
Бер . . . . .	50/-	Мышьяк . . . . .	30/-
Фосфор . . . . .	5000/15000	Селен . . . . .	-/10
Хлор . . . . .	-	Рубидий . . . . .	30/-
Скандий . . . . .	10(?)/-	Стронций . . . . .	50/500
Титан . . . . .	1500(?) /5000	Иттрий . . . . .	10/100
Ванадий . . . . .	100/500	Цирконий . . . . .	50/100
Хром . . . . .	50/500	Ниобий . . . . .	-/50
Марганец . . . . .	500/5000	Молибден . . . . .	50/1000
Кобальт . . . . .	10/50	Серебро . . . . .	0,2/5
Никель . . . . .	20/100	Кадмий . . . . .	-/50
Медь . . . . .	10/100	Олово . . . . .	5/10
Цинк . . . . .	30(?) /1000	Сурьма . . . . .	10(?) /-

Цезий .....	30/-	Вольфрам .....	-/10
Барий .....	100/5000	Рений .....	0,5/-
Лантан .....	5(?) /50	Золото .....	0,03/-
Церий .....	-/500	Ртуть .....	0,5/2
Иттербий ...	-/50	Смесь .....	10/100
Гафний .....	-/5	Висмут .....	1(?) /1

Для сланцев отмечается весьма высокая роль биогенного накопления многих химических элементов, в частности молибдена, ванадия, кобальта. Локально-высокие концентрации молибдена, ванадия, урана, свинца, цинка, меди и других элементов имеют как сингенетичное, так и эпигенетичное происхождение. Резко повышенные содержания связаны преимущественно с концентрацией элементов с переменной валентностью на восстановительных и сероводородных барьерах.

При разведке месторождений угля и сланцев намечаются следующие задачи изучения токсичных компонентов [15]: 1) выявление токсичных компонентов в углях (горючих сланцах), вмещающих породы, подземных и шахтных водах; 2) оконтуривание площади распространения углей (горючих сланцев) с резко повышенными содержаниями токсичных компонентов; 3) оценка устойчивости состава вод с содержанием вредных компонентов выше ПДК; 4) изучение закономерностей распределения токсичных компонентов в углях (горючих сланцах), воздухе, водах в объеме, достаточном для разработки мероприятий по предотвращению загрязнения.

В случае выявления на поисковой стадии повышенных концентраций токсичных элементов в углях (горючих сланцах) при детальной разведке производится их специальное опробование с целью как оконтуривания участков с высоким содержанием токсичных компонентов, так и изучения форм нахождения этих компонентов, их происхождения и возможных тенденций в поведении токсикантов при последующей переработке угля (горючих сланцев).

## 2.5. Оценка воздействия на окружающую среду при разработке проектов освоения месторождений

Материалы, изложенные в предыдущих разделах, свидетельствуют о том, что разрабатываемые и эксплуатируемые месторождения полезных ископаемых представляют собой источники мощного загрязнения окружающей среды токсичными элементами. Наиболее рациональным с точки зрения сохранения среды обитания человека было бы, очевидно, внедрение новых технологий, направленных на уменьшение потерь полезных компонентов при эксплуатации месторождений и вовлечение в повторную переработку огромных масс отходов горно-рудного производства. Это позволило бы уменьшить необходимость освоения все новых и новых объектов и, соответственно, загрязнения все больших пространств. Однако приходится считаться с реальными и констатировать, что разведка и эксплуатация вновь обнаруживаемых или ранее консервированных месторождений будут продолжаться, и в этих условиях основной задачей различных направлений экологии должно быть научно обоснованное прогнозирование развития экологической ситуации с целью предотвращения губительных для природы последствий неграмотного с ней обращения.

Оценка воздействия на окружающую среду (ОВОС) проектируемых предприятий - новый вид деятельности, который пока регламентируется лишь несколькими нормативными документами. Пока отсутствует разработанная методологическая база для проведения ОВОС предприятий горно-рудного комплекса и в значительной степени подобные работы основываются на опыте и интуиции исполнителей. Тем не менее уже сделаны первые шаги в создании такого рода методологии [24].

Процедура оценки воздействия на окружающую среду состоит из нескольких этапов:

1-й этап. Разработка концепции намечаемой деятельности, в результате чего в местные органы власти подается "Уведомление о намерениях".

2-й этап. Определение воздействий на окружающую среду, при котором проводится технологический анализ проектных

предложений, обоснование целей, средств, сроков и места размещения производства, а также анализируется воздействие на различные элементы окружающей среды. По результатам проведения работ данного этапа готовится "Заявление о воздействии на окружающую среду", в котором обосновываются прогнозируемые изменения воды, воздуха, почвы, животного и растительного мира, недр и т.д.

3-й этап. Выявление экологических, социальных, экономических последствий реализации намечаемой деятельности на данной территории. Оно проводится на основании экспертизы материалов, представленных в "Заявлении о воздействии на окружающую среду" и общественных слушаний.

4-й этап. Корректировка проекта на основе анализа экологических последствий его реализации. Разрабатываются дополнительные меры, направленные на предотвращение отрицательных экологических, социальных, экономических последствий, возможных в случае реализации проекта.

5-й этап. Подготавливаются окончательные материалы, содержащие результаты исследований об экологических последствиях и комплексе мер, гарантирующих выполнение требований экологической безопасности. В результате подготавливается "Заявление об экологических последствиях", которое является отчетом разработчиков проекта о проделанной работе по ОВОС намечаемого к осуществлению предприятия и представляется в органы государственной экологической экспертизы в составе проектной документации.

С точки зрения экологической геохимии наиболее важным является 2-й этап ОВОС, который представляет собой систематическую обоснованную оценку экологических аспектов проекта. Оценка включает: а) обоснование необходимости реализации намечаемой деятельности, б) анализ альтернативных решений в случае отказа от реализации намечаемой деятельности, в) обоснование места и времени реализации проекта, г) анализ ресурсной обеспеченности, д) технологический анализ проектных предложений, е) анализ природных условий и антропогенной нагрузки на территории размещения предприятия, ж) анализ социально-экономических и хозяйственных аспектов использования территории, з) основные

характеристики воздействия на компоненты окружающей среды от планируемых источников такого воздействия.

Анализ природных условий (пункт "е") включает характеристику: 1) климатических, 2) почвенных, 3) геологических и инженерно-геологических, 4) гидрогеологических, 5) гидрологических, 6) геохимических, 7) биологических факторов.

В результате составляется серия карт районирования территории, которые подразделяются на: инженерно-геологические, гидрогеологические, геохимические, геоморфологические, растительного покрова и т.д. Кроме того, подготавливается карта интегральной оценки воздействия на окружающую среду имеющихся источников техногенной нагрузки.

В процессе подготовки "Заявления о воздействии на окружающую среду" анализируется информация о возможных источниках и видах воздействия. Источниками воздействия могут быть как отдельные объекты предприятия, так и другие предприятия, связанные по роду деятельности со строительством основного предприятия. Наконец, вторичными источниками воздействия являются отвалы, хвостохранилища и т.д.

В качестве примера можно рассмотреть проанализированные, с точки зрения объема выбросов и концентрации различных веществ в них, источники воздействия на окружающую среду проектируемого Петропавловского карьера по добыче и переработке известняков на Урале. Техничко-экологические расчеты при проведении предпроектной оценки воздействия на окружающую среду учитывали следующие источники:

#### I. На площадке карьера

1) бурение скважин; 2) взрывание скважинных зарядов; 3) погрузка горной массы в автосамосвалы; 4) отвалообразование от вскрышных пород; 5) сдувание частиц пыли с поверхности отвалов вскрышных пород; 6) работа дробильного агрегата на площадке карьера;

#### II. На производственной автодороге

7) транспортирование известняка автосамосвалами по трассе автодороги;

### III. На площадке дробильно-сортировочной фабрики

8) промежуточный склад известняка; 9) склад готовой продукции под эстакадами (сдувание частиц пыли); 10) резервный склад готовой продукции (сдувание частиц пыли); 11) погрузка готовой продукции в вагоны; 12) узлы крупного и среднего дробления и сортировки технологических линий; 13) работа котельной на площадке дробильно-сортировочной фабрики.

На основании мощности перечисленных источников и ПДК для выбрасываемых веществ рассчитывалась санитарно-защитная зона карьера и другие его характеристики.

Виды воздействия на окружающую среду обычно классифицируются по следующим признакам: а) что привносится в окружающую среду; б) что изымается из окружающей среды. Кроме того, оцениваются специфические виды воздействия, такие, например, как ионизирующее излучение, шум и т.д.

Вокруг каждого источника воздействия формируются зоны техногенного влияния, которые зависят от вида и характера воздействия, географического расположения объекта, ландшафтных и климатических условий, геохимической обстановки.

В настоящее время не всегда возможна корректная количественная оценка воздействия. Обычно расчетные характеристики используют простейшую информацию об интенсивности и удельной мощности поступления загрязняющих веществ в единицу времени и на единицу площади, о периодичности воздействия, его продолжительности и характере. В тех случаях, когда невозможна количественная оценка воздействия, дается только качественная его характеристика.

С точки зрения геохимического анализа любой точечный источник влияет на все компоненты ландшафта: воздух, воды, почвы, живое вещество, так как они взаимосвязаны геохимическими круговоротами вещества. Хотя в настоящее время воздействие оценивается лишь на отдельные компоненты окружающей среды и на основе формальных и часто слабо обоснованных показателей, необходимо стремиться к целостному, системному подходу, учитывающему многообразные факторы миграции и трансформации химических элементов в ландшафтах. Составными частями такого системного подхода яв-

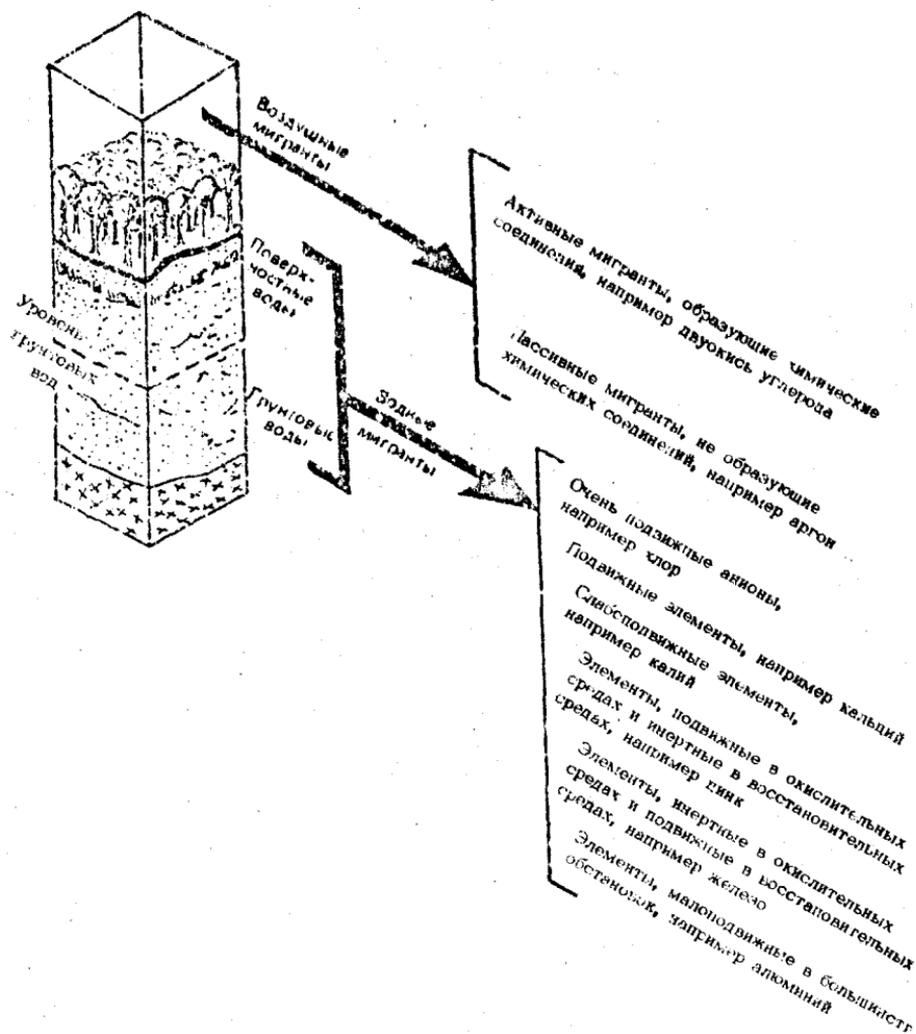


Рис.15. Ландшафтная призма, иллюстрирующая характерные особенности миграции в атмосфере и природных водах (с использованием классификации мигрирующих ионов по А.И.Перельману [20])

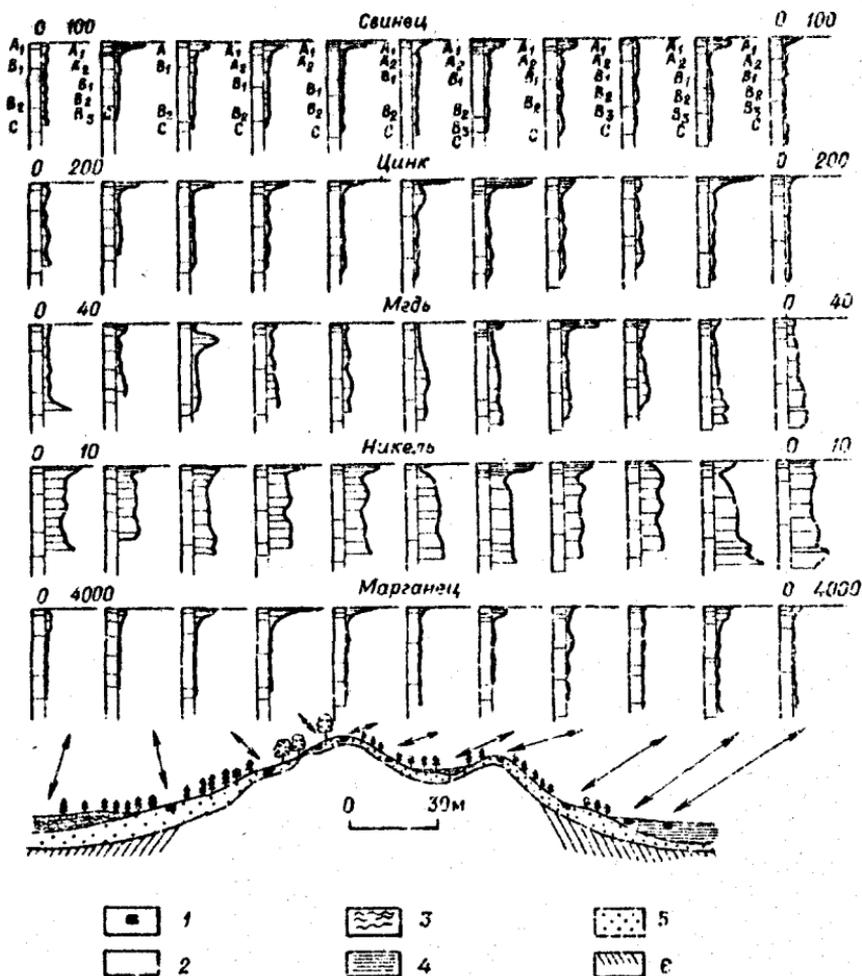


Рис.16. Вертикальные профили содержания микроэлементов в почвах одного из районов провинции Онтарио, Канада [23]  
 1 - почвенные шурфы; 2 - очень тонкий песок; 3 - слоистый песок и гравий;  
 4 - алевролит и тонкий песок; 5 - суглинисто-песчаная морена; 6 - коренная порода

Относительная подвижность элементов в сульфурной окислительной среде [17]

Относительная подвижность	Окислительная среда				восстановительная
	окислительная	кислая	нейтральная до щелочной		
Очень высокая	Cl, I, Br, S, E	Cl, I, Br, S, P.	Cl, I, Br, S, B, Mc, V, U, Se, Re	Cl, I, Br, S, B, Mc, V, U, Se, Re	Cl, I, Br
Высокая	Mo, V, U, Se, Re, Cu, Na, Mg, Z, Sr, Fe, Zn	Mo, V, U, Se, Re, Ca, Na, Mg, F, Sr, Ba, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au		Ca, Na, Mg, F, Sr, Re	Ca, Na, Mg, F, Sr, Ba
Средняя	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, As, Cd	As, Cd		As, Cd	-
Низкая	Si, P, K, Pb, Bi, Ba, Fe, Bi, Sb, Sn, Cs, Tl, Li	Si, P, K, Pb, Li, Pb, Ba, Be, Bi, Sb, Ge, Cs, Tl, Fe, Mn		Si, P, K, Pb, Li, Pb, Ba, Fe, Bi, Sb, Ge, Cs, Tl, Fe, Mn	Si, P, K, Fe, Mn
Очень низкая	Fe, Mn, Al, Ti, Ta, Pt, Cr, Zr, Th, TR	Al, Ti, Sn, Pt, Cr, Zr, Th, TR		Al, Ti, Sn, Te, Cr, Zr, Th, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, TR	Al, Ti, Sn, Ta, Pt, Cr, Zr, Th, TR, S, B, Mo, V, U, Se, Re, Zn, Co, Cu, Ni, Hg, Ag, Au, As, Ca, Pb, Li, Pb, Ba, Be, Bi, Sb, Ge, Cs, Tl

## Основные виды и результаты воздействия горного производства на биосферу [17]

Элемент биосферы	Вид воздействия	Результаты негативного воздействия
Водный бассейн - Воды подземные  Воды поверхностные	Осушение месторождения. Сброс сточных вод в дренажных вод. Осушение в перенос поверхностных водоемов и водотоков  Сброс сточных и дренажных вод. Изменение химизма вод	Уменьшение запасов подземных грунтовых и поверхностных вод. Нарушение гидрогеологических и гидрологических режимов водного бассейна. Загрязнение водного бассейна сточными водами. Ухудшение качества вод в результате неблагоприятных изменений гидрохимических, экологических режимов поверхностных и подземных вод
Воздушный бассейн	Организованные и неорганизованные выбросы в атмосферу пыли и газов	Загрязнение (запыление и загазовывание) атмосферы
Земли, почвы	Проходка горных выработок. Сооружение гидроузлов, хвосто- и водохранилищ. Строительство промышленных и гражданских зданий и сооружений. Прокладка дорог и других видов коммуникаций. Изменение состояния грунтовых и поверхностных вод. Осаждение пыли в химических соединениях вследствие выбросов в атмосферу. Изменение химизма почв	Деформация земной поверхности. Нарушение почвенного покрова. Сокращение площади продуктивных угодий различного назначения. Ухудшение качества почвы. Изменение облика территории
Флора и фауна	Эрозивные процессы. Промышленное и гражданское строительство. Вырубка лесов. Нарушение почвенного покрова. Изменение состояния грунтовых и поверхностных вод. Запыление и загазовывание атмосферы. Производственные и бытовые шумы	Ухудшение условий обитания лесной, степной и водной флоры и фауны. Миграция и сокращение численности диких животных. Угнетение и сокращение видов высорастущих растений. Сокращение продуктивности животноводства, рыбного и лесного хозяйства

ляются данные об условиях миграции химических элементов в различных элементах ландшафтов (рис.15).

Модели миграции химических компонентов в ландшафтах различного типа могут быть весьма сложными и зависеть от целого ряда факторов. Например, одним из простейших факторов миграции и накопления элементов является профиль ландшафта, но даже он оказывает очень существенное влияние на распределение элементов. В примере, приведенном на рис.16, показаны миграционноспособные формы химических элементов, установленные на основании экспериментов с кислотными вытяжками. Вертикальные профили содержания каждого из элементов имеют специфические особенности, связанные с размещением шурфов по элементам рельефа. Так, для никеля характерно накопление с глубиной в участках с повышенной мощностью рыхлых отложений; для марганца - изменение в соответствии с изменением характера растительности и т.д.

Что касается подвижности химических элементов в различных средах, то в настоящее время часто можно дать лишь качественную интегральную ее оценку применительно к конкретным условиям (табл.18), что и используется при составлении эколого-геохимического прогноза.

В заключение необходимо отметить, что воздействие горно-рудного производства на окружающую среду весьма многообразно (табл.19) и данные экологической минералогии и геохимии месторождений полезных ископаемых - науки, которая находится еще в состоянии начального этапа развития, -- должны послужить не только для весьма печальной констатации фактов ухудшения экологической ситуации и прогнозирования ее в будущем, но и для разработки системы мер, направленных на минимизацию негативных последствий стремления человеческого общества использовать природные ресурсы для своего развития.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бичаевский В.А. Геохимические аспекты токсичности элементов // I Всесоюз. совещ. "Геохимия техногенеза" / Ин-т геохимии и слалит. химии СО АН СССР. Иркутск, 1985. Т. 1. 144 с.
2. Вернадский В.И. Очерки геохимии // Изб. соч. М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 1. 696 с.
3. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии. М.: Наука, 1980. 320 с.
4. Виноградов В.И. Комплексное использование сырья цветной металлургии. М.: Недра, 1987. 78 с.
5. Вредные химические вещества: Справочник. Л.: Химия, 1988. 512 с.
6. Гавриленко В.В., Конопелько Д.Л. Некоторые закономерности формирования техногенных геохимических аномалий в районе оловорудного горно-обогатительного комбината // Вопр. экологии и охраны природы. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. Вып. 2. С. 83-90.
7. Геологический справочник по сидерофильным и халькофильным редким металлам / В.В.Иванов, О.Е.Клико-Захарова, Л.Ф.Борисенко, Л.Н.Овчинников, М.: Недра, 1989. 462 с.
8. Емельяев Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск: Изд-во Ур. ун-та, 1981. 288 с.
9. Иванов О.П., Кушнаренок Ю.С., Маршукова Л.К. Технологическая минералогия опоминчат руд. Л.: Наука, 1989. 208 с.
10. Изюитко В.М. Технологическая минералогия вольфрамовых руд. Л.: Наука, 1989. 252 с.
11. Использование попутных продуктов обогащения железных руд в строительстве на Севере / В.В.Прокофьев, В.И.Эженев, А.И.Сулаев, Н.Я.Тремин. Л.: Стройиздат, 1980. 176 с.
12. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 299 с.
13. Лукашев К.И., Падковская И.К. Биосфера и биохимические процессы. Минск. Наука и техника, 1973. 239 с.
14. Металлогения и геохимия углеродистых и силиконосодержащих толщ СССР / В.Р.Клид, Г.А.Волково, Е.И.Гурвич и др. М.: Наука, 1987. 239 с.

15. Металлогения и геохимия угленосных и сланцевосодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения / В.Р.Клер, В.Ф.Ненахова, Ф.Я.Сапрыкин и др. М.: Наука, 1988. 256 с.

16. Миронова В.Г., Гавриленко В.В. Вольфрам, олово и свинец в почвах горно-рудного района // Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1991. С. 71-77.

17. Овчинников Л.Н. Прикладная геохимия. М.: Недра, 1990. 248 с.

18. Панова Е.Г., Гавриленко В.В. К биогеохимии вольфрама // Вопр. экологии и охраны природы. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. Вып. 3. С. 53-60.

19. Панова Е.Г., Басина Л.В. О накоплении вольфрама в организме животных и человека // Вопр. экологии и охраны природы. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. Вып. 3. С. 42-45.

20. Разведка и оценка комплексных месторождений цветных металлов / А.М.Сечьяца, В.В.Иванов, В.Н.Иванов и др. М.: Недра, 1990. 117 с.

21. Рудные месторождения СССР. М.: Недра, 1974. Т. 2. 391 с.

22. Сидоренко Г.А., Александрова И.Т., Петрова Н.В. Технологическая минералогия редкометалльных руд. СПб: Наука, 1992. 236 с.

23. Фортескую Дж. Геохимия окружающей среды. М.: Прогресс, 1985. 360 с.

24. Экологические аспекты экспертизы изобретения: Справочник / Н.Г.Рыбальский, О.Л.Жаветов, А.Е.Ульянова, Н.П.Шепелев / Всесоюз. гос. ин-т патент. исслед. М., 1989. 447 с.

25. Einschätzung der Schwermetallbelastung der Böden im Freiberg Raum / В. Voland, U. Schlenker, T. Hoppe, I. Metzner, A. Kluge, W. Klamm, G. Bentsch. G. Freiberg. Bergakademie. 1991. 16p.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение . . . . .	3
1. Воздействие минералов и химических элементов на живую природу . . . . .	5
1.1. Экологическая минералогия и экологическая геохимия . . . . .	5
1.2. Геохимические аспекты токсичности химических элементов . . . . .	9
1.2.1. I группа Периодической системы (медь) . . . . .	11
1.2.2. II группа Периодической системы (бериллий, стронций, барий, цинк, кадмий, ртуть) . . . . .	13
1.2.3. III группа Периодической системы (галлий, уран) . . . . .	27
1.2.4. IV группа Периодической системы (олово, свинец) . . . . .	33
1.2.5. V группа Периодической системы (мышьяк, сурьма, висмут, ванадий) . . . . .	41
1.2.6. VI группа Периодической системы (сера, селен, хром, молибден, вольфрам, фтор, марганец, железо, кобальт) . . . . .	51
1.3. Минералы и живая природа . . . . .	78
1.3.1. Самородные элементы . . . . .	80
1.3.2. Сульфиды и их аналоги . . . . .	80
1.3.3. Оксиды и гидроксиды . . . . .	82
1.3.4. Силикаты и алюмосиликаты . . . . .	83
1.3.5. Соли кислородных кислот . . . . .	84
1.3.6. Галеноиды . . . . .	85
2. Месторождения полезных ископаемых как источники токсичных элементов и минералов . . . . .	86
2.1. Сидерофильная группа . . . . .	88
2.1.1. Месторождения железа . . . . .	88
2.1.2. Месторождения марганца . . . . .	91
2.1.3. Месторождения хрома . . . . .	91
2.1.4. Месторождения титана и ванадия . . . . .	92
2.1.5. Месторождения никеля . . . . .	92
2.1.6. Месторождения кобальта . . . . .	93

2.2. Халькофильная группа . . . . .	84
2.2.1. Месторождения меди . . . . .	84
2.2.2. Месторождения свинца и цинка . . . . .	99
2.2.3. Месторождения ртути . . . . .	107
2.2.4. Месторождения сурьмы . . . . .	109
2.3. Литофильная группа . . . . .	110
2.3.1. Месторождения вольфрама . . . . .	110
2.3.2. Месторождения олова . . . . .	116
2.3.3. Редкометалльные месторождения . . . . .	123
2.4. Органифильная группа . . . . .	131
2.4.1. Месторождения торфа . . . . .	131
2.4.2. Месторождения угля . . . . .	133
2.4.3. Месторождения горючих сланцев . . . . .	137
2.5. Оценка воздействия на окружающую среду при разработке проектов освоения месторождений . . . . .	138
Библиографический список . . . . .	147

**Владимир Васильевич Гавриленко**

**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ**

Учебное пособие

Редактор И.В.Неверова  
Технический редактор Р.И.Кравцова  
Корректор Т.С.Товбина

Лицензия ЛР № 020355 от 27.12.91

Сдано в набор 03.10.93. Подписано в печать 30.12.93.

Формат 60 x 84/16. Бум. газетная. Печать офсетная.

Усл.печ.л. 8,7. Усл.кр.-отт. 8,7. Уч.-изд.л. 8,5.

Тираж 500 экз. Заказ 605. С 88

Санкт-Петербургский государственный горный институт им.Г.В.Плеханова  
Ротапринт Санкт-Петербургского государственного горного института  
Адрес института и ротапринта: 199026 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2

**В. В. ГАВРИЛЕНКО**



**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ  
И ГЕОХИМИЯ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ**

**1993**