**Геологический факультет**

Реферат на тему:

Геохимия титана и свинца

Выполнила студентка

4 курса геологического ф-та

Кафедры гидрогеологии

Чубарова Ирина

Санкт-Петербург 2008 год

Содержание

1. Титан – Ti

1.1 Общие сведения и история открытия элемента титана

1.2 Минералогия титана

1.3 Геохимия титана

2. Свинец – Pb

2.1 Общие сведения и история открытия элемента свинец

2.2 Минералогия свинца

2.3 Геохимия свинца

Список используемой литературы

1. Титан - Ti

1.1 Общие сведения и история открытия элемента титана

Титан открыт в конце XVIII в., когда поиски и анализы новых, еще не описанных в литературе минералов увлекали не только химиков и минералогов, но и ученых-любителей. Один из таких любителей, английский священник Грегор, нашел в своем приходе в долине Меначан в Корнуэлле черный песок, смешанный с тонким грязно-белым песком. Грегор растворил пробу песка в соляной кислоте; при этом из песка выделилось 46% железа. Оставшуюся часть пробы Грегор растворил в серной кислоте, причем почти все вещество перешло в раствор, за исключением 3,5% кремнезема. После упаривания сернокислотного раствора остался белый порошок в количестве 46% пробы. Грегор счел его особым видом извести, растворимой в избытке кислоты и осаждаемой едким кали. Продолжая исследования порошка, Грегор пришел к выводу, что он представляет собой соединение железа с каким-то неизвестным металлом. Посоветовавшись с своим другом, минералогом Хавкинсом, Грегор опубликовал в 1791 г. результаты своей работы, предложив назвать новый металл меначином (Menachine) от имени долины, в которой был найден черный песок. В соответствии с этим исходный минерал получил название менаконит. Клапрот познакомился с сообщением Грегора и независимо от него занялся анализом минерала, известного в то время под названием "красного венгерского шерла" (рутил). Вскоре ему удалось выделить из минерала окисел неизвестного металла, который он назвал титаном (Titan) по аналогии с титанами - древними мифическими обитателями земли. Клапрот намеренно избрал мифологическое название в противовес названиям элементов по их свойствам, как было предложено Лавуазье и Номенклатурной комиссией Парижской академии наук и что приводило к серьезным недоразумениям. Подозревая, что меначин Грегора и титан - один и тот же элемент, Клапрот произвел сравнительный анализ менаконита и рутила и установил идентичность обоих элементов. В России в конце XIX в. титан выделил из ильменита и подробно изучил с химической стороны Т.Е. Ловиц; при этом он отметил некоторые ошибки в определениях Клапрота. Электролитически чистый титан был получен в 1895 г. Муассаном. В русской литературе начала XIХ в. титан иногда называется титаний (Двигубский, 1824), там же через пять лет фигурирует название титан.

В периодической системе элементов титан входит в 4 группу металлов (циркон, гафний, ванадий , скандий, ниобий, тантал) с близкими по размерам атомными радиусами. В химических соединениях он проявляет валентность 2, 3, 4. Атомная масса титана 47,9, радиус иона Ti +4 0, 064 нм.

Титан существует в двух состояниях: аморфный — темно-серый порошок, плотность 3,392—3,395г/см3, и кристаллический, плотность 4,5 г/см3. Для кристаллического титана известны две модификации с точкой перехода при 885° (ниже 885° устойчивая гексагональная форма, выше — кубическая); t°пл. ок. 1680°; t кип. выше 3000°. Титан активно поглощает газы (водород, кислород, азот), которые делают его очень хрупким. Технический металл поддаётся горячей обработке давлением. Совершенно чистый металл может быть прокатан на холоду. На воздухе при обыкновенной температуре титан не изменяется, при накаливании образует смесь окиси Ti2O3 и нитрида TiN. В токе кислорода при красном калении окисляется до двуокиси TiO2. При высоких температурах реагирует с углеродом, кремнием, фосфором, серой и др. Устойчив к морской воде, азотной кислоте, влажному хлору, органическим кислотам и сильным щелочам. Растворяется в серной, соляной и плавиковой кислотах, лучше всего — в смеси HF и HNO3. Добавление к кислотам окислителя предохраняет металл от коррозии при комнатной температуре. В соединениях проявляет валентность 2, 3 и 4.

Наименее устойчивы производные Ti(2). Соединения Ti(3) устойчивы в растворе и являются сильными восстановителями. С кислородом титан даёт амфотерную двуокись титана, закись Ti0 и окись Ti2O3, имеющие основной характер, а также некоторые промежуточные окислы и перекись TiO3. Галогениды четырёхвалентного титана, за исключением TiCl4 — кристаллические тела, легкоплавкие и летучие в водном растворе гидрализованы, склонны к образованию комплексных соединений, из которых в технологии и аналитической практике имеет значение фтортитанат калия K2TiF6. Важное значение имеют карбид TiC и нитрид TiN— металлоподобные вещества, отличающиеся большой твёрдостью (карбид титан тверже карборунда), тугоплавкостью (TiC, t°пл. 3140°; TiN, t°пл. 3200°) и хорошей электропроводностью.

1.2 Минералогия титана

Основные минералы титанового сырья

В настоящее время известно 214 минералов титана, в которых он является одним из главных компонентов; из них 85 относятся к оксидным титановым минералам, около 100 составляют группу силикатов, два – нитрида, четыре – бората, один – карбонат, четыре – фосфата и три – арсената.

В породообразующих минералах титан концентрируется в основном в темноцветных силикатах. К минералам титана, образующим месторождения, относятся ильменит(FeTiO3)- (43,7—52,8 % TiO2), рутил(TiO2)-(94,2-99,0 %), анатаз-, лейкоксен-(56,3-96,4 %), сфен, лопарит-(38,3-41,0 %), сфен, титанит-(CaTi(SiO4)(O,OH,F)-(33,7-40,8 %), перовскит и другие, но главное промышленное значение имеют первые четыре минерала. Перспективным минералом титана является титаномагнетит. Он содержит TiO2 от нескольких до 305 и , как правило, примесь V2O5 . При плавке титаномагнетита получают чугун и титаносодержащий шлак (до 4% TiO2 ), который обычно рассматривается как отход. Наиболее перспективны высокотитанистые титаномагнетиты, содержащие более 16% TiO2

Промышленные типы месторождений

Промышленные типы месторождений титана представлены основными генетическими группами: магматогенными, метаморфогенными(коренными) и экзогенными(россыпными). Россыпные месторождения в мировой сырьевой базе титана занимают ведущее положение по запасам(52,3%), добыче (67 – 70%).

Метаморфизованные месторождения титана образуются при метаморфизме древних россыпей и коренных первично-магматических руд. Верхнепротерозойские метоморфизованные россыпи в пределах Башкирского поднятия приурочены к песчаникам зильмердакской свиты, где встречены прослои мощностью до 2.5 м, обогащенные ильменитом (до 250-400 кг/т) и цирконом (до 30 кг/т).

Высококачественные ильменит-магнетитовые массивные и вкрапленные ильменитовые руды образуются при региональном метаморфизме первично-магматических руд

Наиболее значительные магматические месторождения титана приурочены к крупным массивам анортозитовой формации площадью в сотни и тысячи квадратных километров. В России к ним принадлежат месторождения Восточного Саяна (Мало-Тагульское, Лысанское, Кручининское), в Канаде – Лак-Тио, в США – Тегавус.

Современные и погребенные титаноносные коры выветривания образуются на габбро–анортозитах (Волынский массив) и метаморфических породах (Украинский щит, Казахстан). При выносе щелочных элементов и образовании глинистых минералов группы каолинита в коре происходит накопление более стойких акцессорных минералов, в том числе ильменита и рутила. При этом зерна рудных минералов сохраняют первоначальную форму кристаллов, не окатаны. Мощность кор выветривания достигает нескольких десятков метров. Содержание ильменита может достигать нескольких сотен, а рутила – нескольких десятков килограммов на кубический метр.

Среди россыпных месторождений титана различаются две разновидности: прибрежно-морские и континентальные. Главными являются прибрежно-морские комплексные ильменит-рутил-цирконовые россыпи; меньшее значение имеют континентальные аллювиально-делювиальные россыпи ильменита. Из современных прибрежно-морских россыпей рутил и ильменит добывают в Западной Австралии, Индии, Шри-Ланке, Сьерра-Леоне, частично в Бразилии и США. Крупные запасы ильменитовых песков выявлены у северного побережья Гренландии, на восточном побережье Мадагаскара, вдоль берегов озера Малави на побережье Мозамбика и Новой Зеландии.

Большое промышленное значение в России, а также за рубежом, имеют морские (донные, пляжевые, дельтовые) россыпи комплексного циркон – рутил – ильменитового состава.

**Размеры месторождений по запасам TiO2, млн т**

|  |  |
| --- | --- |
| Месторождения | Размеры месторождений |
| Весьма крупные | Крупные | Средние | Мелкие |
| Коренные | >50 | 10-15 | 5-10 | <5,0 |
| Экзогенные:Россыпные | >10 | 5-10 | 1-5 | <1,0 |
| Коры выветривания | >15 | 5-15 | 1-5 | <1,0 |

Одним из источников титановых минералов и циркона являются месторождения строительных, формовочных и стекольных песков.

Определенные потенциальные возможности заключаются в техногенных образованиях. Так, в качестве техногенных месторождений рассматриваются отходы (хвосты) обогащения горно-добывающих и металлургических предприятий. Накапливаются хвосты переработки апатит-нефелиновых руд, содержащие титаномагнетит и сфен.

Природные и технологические типы руд.

Природные типы руд выделяются по минеральному составу: ильменитовые, лейкоксеновые, рутиловые, титаномагнетитовые, ильменит-магнетитовые (титаномагнетитовые), апатит-магнетит- ильменитовые и др.

В основу типизации природных (минеральных) типов руд в коренных месторождениях титана положено соотношение главных рудных минералов- ильменита, магнетита, апатита. Руды коренных месторождений подразделяются также по следующим признакам, влияющим на их технологические свойства:

По содержанию рудных минералов- бедновкрапленные (до 15%рудных минералов), умеренновкрапленные (15-30%), богатовкрапленные (30-80%) и сплошные руды(более 80%

По содержанию TiO2 в породе: 5-7%-бедные руды - на уровне бытовых содержаний, 7-10%- рядовые, 10-15% и выше-богатые;

По текстурным признакам - вкрапленные, сидеронитовые, пятнисто-вкрапленные, массивные;

По структурным признакам- крупно-, средне-, мелко- и тонкозернистые;

По составу петрогенной основы- анортозиты, габброиды, пироксениты;

По характеру ее изменения, е по степени замещения первичных минералов низкотемпературными- слабо измененные породы (замещено до 30% нерудных минералов, измененные 9 от30 до 50%), интенсивно измененные 9 более 50%0.

Приведенные выше особенности титановых руд позволяют выделить технологические типы по степени обогатимости: легко-, средне-, труднообогатимые.

Различают по характеру комплексности две группы титановых руд. В одних случаях ведущим (или одним из ведущих) элементом в комплексных месторождениях является титан, попутные же элементы играют второстепенную роль. Такое сырье добывается с целью получения титановой продукции и циркона. В другой группе руд ведущими компонентами является железо, фосфор, редкие земли, ниобий, тантал; титан из этого сырья извлекается попутно.

Разработка месторождений

Разработку месторождений титановых руд производят открытым, подземным и комбинированным способами.

Открытыми горными работами обрабатывают подавляющее большинство месторождений и особенно россыпей. При разработке применяют экскаваторный, бульдозерно- экскаваторный , дражный и гидромеханический способы. Сначала вскрывают почвенный слой, который складируют отдельно, а затем вскрывают пустые породы кровли.

Подземный способ. Разработки месторождений применяют в случае больших глубин залегания руд9 70м0, а также при меньших глубинах, когда технико-экономические и экологические показатели этого способа разработки являются предпочтительными.

Гидроскважинный способ добычи титановых руд может применятся для месторождений с сильно дезинтегрированными рудами крупностью более 50 м, чему практически полностью удовлетворяют россыпные месторождения, залегающие на любых глубинах. Из всех способов разработки месторождений он отличается простотой, высокой экономичностью и экологичностью.

Промышленная переработка сырья

Титановые руды являются, как правило, бедными сырьем и требуют предварительного обогащения перед дальнейшей переработкой и потреблением. При обогащении применяют практически все известные процессы.

Обогащение россыпей осуществляется обычно в 2 стадии. На первой стадии получают черновые коллективные концентраты. Вторая стадия (доводочная) предусматривает селекцию черного концентрата с применение магнитной и электрической сепарации.

Селекция электростатическими методами немагнитных минералов получила наибольшее распространение. Она использует различия в электрической проводимости минералов, по мере убывания которой указанные объекты располагаются в указанной последовательности : магнетит- ильменит- рутил- хромит- лейкоксен- гранат- монацит- турмалин- циркон- кварц.

Пески россыпных месторождений составляют более50% всех титановых руд и часто имеют многокомпанентный минеральный состав. Содержащаяся в них фракция тяжелых минералов в основном состоит из ильменита, рутила вместе с лейкоксеном и циркона, а также из алюмосиликатов – дистена, силлиманита, ставролита и турмалина.

Коренные титановые руды подразделяются на магнетит – ильменитовые, титано-ильменитовые разновидности. Магнетит- ильменитовые руды обогащаются по комбинированным схемам. Ильменит- гематитовые требуют, вследствие весьма тонкой вкрапленности, применения пирометаллургических процессов. Магнетитовый концентрат очищается от серы флотационным методом с получением магнетитового и сульфидного сырья.

Ильменит- магнетитовые и ильменит- гематитовые руды перерабатываются по пирометаллургической схеме с разложением твердых растворов титана и железа плавлением. Титановые руды практически всех промышленных типов являются комплексными. Попутными компонентами являются железо, ванадий, кобальт, медь, фосфор, цирконий, платина. Особенно высокую комплексность имеют россыпные месторождения.

При переработке коренных титановых руд попутно получают ванадий- магнетитовые, сульфидные концентраты и фосфорную кислоту.

Требования к титановым концентратам определяются их значением и дальнейшей технологией переработки. Они включают нормирование физических и химических свойств по минеральному составу, содержанию TiO2 , вредных элементов и растворимых соединений, влажности, крупности, состоянию поверхности.

Производство синтетического рутила. Ведется интенсивный поиск новых способов получения синтетического рутила , содержащего до 95-98% TiО2 при массовой доле его в исходных концентратах около 35-55% и в шлаках – более 70-80 %. Получаемый при этом синтетический рутил по реакционной способности превосходит природный вследствие высокой удельной поверхности, что весьма благоприятно сказывается на производстве пигментного диоксида и четыреххлористого титана.

Производство пигментного диоксида титана осуществляется 2 способами: сульфатным, основанным на разложении ильменитовых концентратов или специальных титановых шлаков серной кислотой, и хлорным, заключающемся в хлорировании природных рутиловых концентратах, синтетического рутила или титановых шлаков с последующей переработкой полученного тетрахлорида на оксид титана.

Производство титановой губки (губчатого титана) осуществляется из сырья, которым за рубежом является главным образом рутил, в странах СНГ- ильменитовые концентраты, расплавляемые шлаки.

Для производства металлического титана исходное рудное сырье переводится в тетрахлорид титана TiCl4 . Процесс производства последнего состоит из 5 основных пределов: подготовки сырья, хлорирования, конденсации продуктов хлорирования, очистки TiCl4 и переработки отходов.

Применение

Основные преимущества титана другим конструкционным метилами - сочетание лёгкости, прочности и коррозионной стойкости. Титановые сплавы по абсолютной, а тем более по удельной прочности (то есть прочности, отнесённой к плотности) превосходят большинство сплавов на основе др. металлов (например, железа или никеля) при температурах от -250 до 550 °C, а по коррозионности они сравнимы со сплавами благородных металлов .Однако как самостоятельный конструкционный материал титан применяться только в 50-е гг. 20 в. в связи с большими техническими трудностями его извлечения из руд и переработки .Основная часть титана расходуется на нужды авиационной и ракетной техники и морского судостроения Сплавы титана с железом, известные под названием "ферротитан" (20-50% Т.), в металлургии качественных сталей и специальных сплавов служат легирующей добавкой и раскислителем.

Технический титан идёт на изготовление ёмкостей, химических реакторов, трубопроводов, арматуры, насосов и др. изделий, работающих в агрессивных средах, например в химическом машиностроении. В гидрометаллургии цветных металлов применяется аппаратура из титана. Он служит для покрытия изделий из стали. Использование титана даёт во многих случаях большой технико-экономический эффект не только благодаря повышению срока службы оборудования, но и возможности интенсификации процессов (как, например, в гидрометаллургии никеля). Биологическая безвредность титана делает его превосходным материалом для изготовления оборудования для пищевой промышленности и в восстановительной хирургии. В условиях глубокого холода прочность титана повышается при сохранении хорошей пластичности, что позволяет применять его как конструкционный материал для криогенной техники. Титан хорошо поддаётся полировке, цветному анодированию и др. методам отделки поверхности и поэтому идёт на изготовление различных художественных изделий, в том числе и монументальной скульптуры. Примером может служить памятник в Москве, сооруженный в честь запуска первого искусственного спутника Земли. Из соединений титана практического значение имеют окислы галогениды титана, а также силициды титана, используемые в технике высоких температур; бориды титана и их сплавы, применяемые в качестве замедлителей в ядерных энергетических установках благодаря их тугоплавкости и большому сечению захвата нейтронов. Карбид титана, обладающий высокой твёрдостью, входит в состав инструментальных твёрдых сплавов, используемых для изготовления режущих инструментов и в качестве абразивного материала.

минералогия геохимия свинец титан

1.3 Геохимия титана

Титан по распространенности химических элементов в земной коре занимает девятое место. Среднее содержание титана в земной коре составляет, по А.П Виноградову, 0,45%.

В природе пять стабильных изотопов: 46Ti (7,95%), 47Ti (7,75%), 48Ti (73,45%), 49Ti (5,51%), 50Ti (5,34%).

Больше всего титана содержится в основных породах так называемой "базальтовой оболочки" (0,9%), меньше в породах "гранитной оболочки" (0,23%) и ещё меньше в ультраосновных породах (0,03%) и др. К горным породам, обогащенным титаном, относятся пегматиты основных пород, щелочные породы, сиениты и связанные с ними пегматиты и другие породы. В биосфере титан в основном рассеян. В морской воде его содержится 1-10-7%; Титин - слабый мигрант.

В природных условиях он встречается главным образом в четырехвалентном состоянии, что определяет повышенную устойчивость его кислородных соединений. Двухвалентный титан в породах встречается очень редко. Присутствие TiO +3 отмечено в силикатных минералах (пироксенах, амфиболах, биотите). Ильмените и в редком минерале- армоколите. Омилит- собственный минерал трехвалентного титана также встречается очень редко. Свободный титан в природе не наблюдается.

Титан относится к литофильным элементам - он не образует природных сульфидов и арсенидов, а также солей слабых кислот, так как сам является слабым основанием. Для гидротермальных образований титан мало характерен, в виде летучих галоидных и сернистых соединений (типа TiCl4 ) установлен до 5, 52 мг/л в природных конденсатах вулканических газов.

В условиях гипергенеза титан малоподвижен. В поверхностных условиях земной коры он в виде устойчивых минеральных разностей перемещается механически-водными потоками, частично ветром, а не в форме истинных растворов. В песках рутил и ильменит остаются практически неизменными. В глинах они обычно присутствуют в виде пелитовых частиц.

Титан в организме. Титан постоянно присутствует в тканях растений и животных. В наземных растениях его концентрация - около 10-4%, в морских - от 1,2 ×10-3 до 8 ×10-2%, в тканях наземных животных - менее 2 ×10-4%, морских - от 2 ×10-4 до 2 ×10-2%. Накапливается у позвоночных животных преимущественно в роговых образованиях, селезёнке, надпочечниках, щитовидной железе, плаценте; плохо всасывается из желудочно-кишечного тракта. У человека суточное поступление титана с продуктами питания и водой составляет 0,85 мг. Относительно малотоксичен.

2. Свинец - Pb

2.1 Общие сведения и история открытия элемента свинец

Свинец (англ. Lead, франц. Plomb, нем. Blei) известен с III - II тысячелетия до н.э. в Месопотамии, Египте и других древних странах, где из него изготовляли большие кирпичи (чушки), статуи богов и царей, печати и различные предметы быта. Из свинца делали бронзу, а также таблички для письма острым твердым предметом. В более позднее время римляне стали изготовлять из свинца трубы для водопроводов. В древности свинец сопоставлялся с планетой Сатурн и часто именовался сатурном. В средние века благодаря своему тяжелому весу свинец играл особую роль в алхимических операциях, ему приписывали способность легко превращаться в золото. Вплоть до XVII в. свинец нередко путали с оловом. На древнеславянских языках он именовался оловом; это название сохранилось в современном чешском языке (Olovo).Древнегреческое название свинца , вероятно, связано с какой-либо местностью. Некоторые филологи сопоставляют греческое название с латинским Plumbum и утверждают, что последнее слово образовалось из mlumbum. Другие указывают, что оба эти названия произошли от санскритского bahu-mala (очень грязный); в XVII в. различали Plumbum album (белый свинец, т. е. олово) и Plumbum nigrum (черный свинец). В алхимической литературе свинец имел множество названий, часть которых принадлежала к тайным. Греческое название алхимики иногда переводили как plumbago - свинцовая руда. Немецкое Blei обычно производят не от лат. Plumbum, несмотря на явное созвучие, а от древнегерманского blio (bliw) и связанного с ним литовского bleivas (свет, ясный), но это мало достоверно. С названием Blei связано англ. Lead и датское Lood.

Свинец (Plumbum) Рb — элемент IV группы 6-го периода периодической системы Д. И. Менделеева, номер 82, атомная масса 207,19.

Самородный свинец встречается редко, наиболее важный минерал — галенит (свинцовый блеск) PbS. Свинец — мягкий, ковкий и пластичный металл серого цвета. На воздухе быстро покрывается тонким слоем окиси, защищающим его от дальнейшего окисления. В электрохимическом ряду напряжений свинец стоит непосредственно перед водородом. Проявляет валентность 2+, а также 4+. Соединения четырехвалентного свинца значительно менее стойки. Разбавленная соляная и серная кислоты почти не действуют на свинец вследствие малой растворимости PbCl2 и PbS04. Легко растворяется в азотной кислоте. Свинец так же как и гидроокись его, растворяется в щелочах, при этом образуются плюмбит-ионы. Все растворимые соединения свинца ядовиты. С крепкой серной кислотой (при концентрации более 80%) свинец реагирует с образованием растворимого гидросульфата Pb(HSO4)2, а в горячей концентрированной соляной кислоте растворение сопровождается образованием комплексного хлорида H4PbCl6.

В присутствии кислорода свинец растворяется также в ряде органических кислот. При действии уксусной кислоты образуется легкорастворимый ацетат Pb(CH2COO)2 (старинное название – «свинцовый сахар»). Свинец заметно растворим также в муравьиной, лимонной и винной кислотах. Растворимость свинца в органических кислотах могло раньше приводить к отравлениям, если пищу готовили в посуде, луженной или паянной свинцовым припоем. Растворимые соли свинца (нитрат и ацетат) в воде гидролизуются:

Pb(NO3)2 + H2O Pb(OH)NO3 + HNO3

При нагревании свинец реагирует с кислородом, серой и галогенами. Так, в реакции с хлором образуется тетрахлорид PbCl4 – желтая жидкость, дымящая на воздухе из-за гидролиза, а при нагревании разлагающаяся на PbCl2 и Cl2. (Галогениды PbBr4 и PbI4 не существуют, так как Pb(IV) – сильный окислитель, который окислил бы бромид- и иодид-анионы.) Тонкоизмельченный свинец обладает пирофорными свойствами – вспыхивает на воздухе. При продолжительном нагревании расплавленного свинца он постепенно переходит сначала в желтый оксид PbO (свинцовый глет), а затем (при хорошем доступе воздуха) – в красный сурик Pb3O4 или 2PbO·PbO2. Это соединение можно рассматривать также как свинцовую соль ортосвинцовой кислоты Pb2[PbO4]. С помощью сильных окислителей, например, хлорной извести, соединения свинца(II) можно окислить до диоксида:

Pb(CH3COO)2 + Ca(ClO)Cl + H2O ® PbO2 + CaCl2 + 2CH3COOH.

Диоксид образуется также при обработке сурика азотной кислотой:

Pb3O4 + 4HNO3 ® PbO2 + 2Pb(NO3)2 + 2H2O.

Если сильно нагревать коричневый диоксид, то при температуре около 300° С он превратится в оранжевый Pb2O3 (PbO·PbO2), при 400°С – в красный Pb3O4, а выше 530° С – в желтый PbO (разложение сопровождается выделением кислорода).

Органические производные свинца – бесцветные очень ядовитые жидкости. Один из методов их синтеза – действие алкилгалогенидов на сплав свинца с натрием:

4C2H5Cl + 4PbNa ® (C2H5)4Pb + 4NaCl + 3Pb

Действием газообразного HCl можно отщеплять от тетразамещенных свинца один алкильный радикал за другим, заменяя их на хлор. Соединения R4Pb разлагаются при нагревании с образованием тонкой пленки чистого металла. Такое разложение тетраметилсвинца было использовано для определения времени жизни свободных радикалов.

2.2 Минералогия свинца

Минералы свинца

Минералов, содержащих в том или ином количестве свинец, более 150. Главнейшее же промышленное значение имеют лишь галенит и церуссит.

Галенит - самый распространенный минерал свинца. Его химическая формула PbS. В качестве примесей он часто содержит серебро, висмут, сурьму, мышьяк и некоторые другие элементы. Разновидности галенита — селенистый галенит (галенит с примесями селена), свинчак — сплошной тонкозернистый галенит.

Галенит является главнейшим первичным минералом свинца. В земной коре он чаще всего образуется при осаждении из горячих водных растворов (флюидов). На поверхности галенит под действием воздуха и воды разлагается (химически выветривается). В результате за счет галенита образуются другие минералы: карбонаты - церуссит и англезит, окислы - глет и сурик, фосфаты и аналогичные фосфатам химически природные арсенаты и ванадаты - пироморфит, ванадинит, миметезит и некоторые другие.

Церуссит (PbCO3.) после галенита является важнейшей свинцовой рудой. Минерал обычно встречается в виде сплошных, реже зернистых масс белого, грязно-серого или серого цвета. Церуссит — типичный экзогенный минерал, возникающий в зоне окисления свинцовых месторождений, причем здесь он образует псевдоморфозы по галениту, англезиту и другим свинцовым минералам. По церусситу известны псевдоморфозы пироморфита, глета (РbО).

Пироморфит Pb5[PO4]3Cl. Пироморфит — типичный экзогенный минерал, возникающий в зоне окисления свинцовых месторождений. Здесь он часто образует псевдоморфозы по галениту, причем замещение начинается во внутренних частях кристаллов. Наблюдаются также псевдоморфозы пироморфита по церусситу.

Англезит Pb[S04]. Англезит является типичным экзогенным минералом, возникающим за счет взаимодействия поверхностных растворов с первичными свинцовыми рудами, чаще всего с галенитом, по такой реакции:

PbS + 2O2= PbSO4.

Этот минерал присутствует главным образом в верхних горизонтах свинцовых месторождений. Известны очень редкие находки англезита гидротермального происхождения.

Бурнонит PbCuSbS3. Бурнонит возникает гидротермальным путем и наблюдается в полиметаллических жилах в тесной ассоциации с блеклыми рудами, галенитом, а также с сульфоантимонидами свинца — джемсонитом и буланжеритом. Часто он встречается на контакте тетраэдрита и галенита, где, вероятно, является реакционным образованием.

Джемсонит.

Джемсонит — редкий минерал. Он встречается в гидротермальных полиметаллических месторождениях в ассоциации с галенитом, кварцем и различными сульфоанти-монидами.

Промышленные месторождения свинца

1) Скарны.

2) Метосоматические залежи полиметаллических руд в эффузивноосадочных породах.

3) Пластовые месторождения в карбонатных толщах.

4) Пластообразные и линзообразные залежи колчеданных руд в эффузивах.

5) Кварцево-сульфидные жилы преимущественно в гранитоидах.

Извлечение и применение свинца

Для извлечения свинца из твердых материалов можно применять различные методы, в том числе и гидрометаллургические. Выбор метода переработки всегда обусловлен составом исходного материала. Так, для извлечения свинца из медно-свинцового материала применяют щелочной раствор гипохлорита, содержащий 80 – 100 г/л едкой щелочи и 10 – 40 г/л хлора. Недостатками указанного способа являются загрязнение раствора ионами хлора и сложность регенерации реагента. Известен также метод селективного отделения свинца от меди при равном их содержании в концентрате (≈ 11 – 12%). Обожженный медно-свинцовый материал выщелачивают раствором едкого натра при 70 – 100 оС. Однако в этих условиях в раствор переходит часть меди, и для ее удаления пульпу охлаждают до 20 – 40 оС и вводят в нее порошок металлического свинца. Материалы, содержащие мышьяк, серу и тяжелые цветные металлы, представляющие собой возгоны, пыли, шлаки и другие промышленные полупродукты, обрабатывают раствором кальцинированной соды при 35 – 45 оС и рН 7,5 – 8,0. Полученную пульпку фильтруют и из фильтрата выделяют сульфат натрия, а кек выщелачивают в темифатурном интервале 95 – 100оС с оборотным раствором, содержащим 90 – 100 г/л NaOH и не более 10 г/л Na2СО3. После фильтрования пульпы металлы выделяют карбонизацией углекислым газом. Процесс многостадиен, продолжителен, энергоемок и не дает восстановленного металла.

Известны также методы извлечения свинца из рудных материалов сплавлением их со щелочами при температуре 365 – 450оС. При этом свинец превращается в твердые плюмбиты. Далее сплавленный материал восстанавливают в электропечах, возможна также дополнительная продувка восстанавливающим газом

В средние века крыши церквей и дворцов нередко покрывали свинцовыми пластинами, устойчивыми к атмосферным влияниям. Когда появилось огнестрельное оружие, большие количества свинца пошли для изготовления пуль и дроби. Из соединений свинца с древних времен использовали свинцовый сурик Pb3O4 и основной карбонат свинца (свинцовые белила) в качестве красной и белой краски. Почти все картины старых мастеров писаны красками, приготовленными на основе свинцовых белил.

В настоящее время ядовитые свинцовые белила заменены более дорогими, но безвредными титановыми. Ограниченное применение (например, в качестве пигментов для художественных масляных красок) имеют пигменты, содержащих свинец: свинцовый крон лимонный 2PbCrO4·PbSO4, свинцовый крон желтый 13PbCrO4·PbSO4, красного цвета свинцово-молибдатный крон 7PbCrO4·PbSO4·PbMoO4.

До 45% свинца от общего потребления идет на производство электродов, аккумуляторов; до 20%-на изготовление проводов и кабелей и покрытий к ним; 5-20% С.-на производство тетраэтилсвинца. Свинец используют для изготовления футеровки, труб и аппаратуры в химической промышленности. Применяют сплавы свинца с Sn, Са, содержащие Sb, Cu, As, Cd. В строительстве свинец используют в качестве изоляции, уплотнителя швов, стыков, в том числе при создании сейсмостойких фундаментов. В военной технике свинец применяют для изготовления шрапнели и сердечников пуль. Экраны из свинца служат для защиты от радиоактивного и рентгеновского излучений.

2.3 Геохимия свинца

Природный свинец состоит из пяти стабильных изотопов: 202Рb (следы), 204Рb (1,5%), 206Рb (23,6%), 207Рb (22,6%) и 208Рb (52,3%). Последние три изотопа-конечные продукты радиоактивного распада соотв. U, Ас и Th. В природе образуются и радиоактивные изотопы: 209Рb, 210Рb, 211Рb, 212Рb, 214Рb.

Ионные радиусы:

Рb4+ 0,079 , 0,092

Рb2+ 0,112 , 0,133.

Содержание свинца в земной коре 1,6-10 3% по массе, в водах Мирового океана 0,03 мкг/л (41,1 млн. т), в речных водах 0,2-8,7 мкг/л.

По классификации Гольдшмидта свинец принадлежит к халькофильным элементам. Обладает 18-электронной оболочкой.

Кларки элемента в земной коре и Г/П разного состава.

Хондриты 2\*10-5, Ультраосновные породы 1\*10-5 , Средние породы 1,5\*10-3 ,Основные породы 8\*10-4 , Граниты 2\*10-3 ,Сиениты 1,2\*10-3 , Песчаник 7\*10-4 ,Глинистые сланцы 2\*10-3 ,Карбонатные породы 9\*10-4

Для Свинца главным фактором механической миграции, вероятно, является сорбция глинами.

Свинец – амфотерный элемент – катиогенный и аниогенный (в том числе образует комплексные анионы). Он участвует как окислитель и восстановитель не играющий существенной роли в окислительно-восстановительных реакциях (главным образом из-за низких кларков и малой способностью к концентрации).

Для Рb в сильнощелочных водах возможны комплексные анионы НРbО2-, а в термальных водах — тиосульфатные комплексы типа [Pb (S2O3)3]4-, [Pb (S2O3)]°, [Pb (S2O3)2]2-.

Перенос Рb происходит в основном в водных растворах в эндогенных условиях с участием S2 и Сl.

Только в зоне окисления свинцовых месторождений, где в воде повышается концентрация РЬ2+, может образоваться англезит (PbSO4), a PbS может возникнуть почти везде, где имеется ион S2-. Подтверждением этому служат находки галенита и сфалерита в угольных залежах, в которых трудно предположить высокие концентрации Рb2+ и Zn2+ в питающих водах.

Свинец является стабильным продуктом распада главных и естественных радиоактивных элементов в земной коре. Газообразные соединения свинца находятся только в глубоких частях земной коры (гидротермальных, метаморфических и магматических системах).Имеет среднюю интенсивность концентрации.

Анализ газово-жидких включений, изучение состава гидротермальных минералов, термодинамические расчеты свидетельствуют о большом разнообразии ионов гидротерм. Для свинца — РbСl+, PbF+, Pb (OH)+, [Pb (ОН)]3-, PbHS+, [Pb (HS)3]-, [Pb (S203)2]4

Гидротермальные системы – основной источник свинца.Интенсивность миграций свинца – слабая или средняя. Свинец – элемент среднего биологического захвата.

Типы геохимических барьеров свинца: сульфидный, щелочной, испарительный, сорбционный и термодинамический.

Свинец мигрирует в кислых и щелочных водах окислительной обстановки. Биофильность (биогенная миграция)- 6\*10-1

Техногенная миграция. Среди других отраслей наиболее неблагополучными по РЬ являются предприятия цветной металлургии (особенно по производству Pb, Zn, Си, А1 и др.), машиностроения, металлообработки, строительной, печатной, химической, электротехнической промышленности, коммунального хозяйства и т.д. Среди них в пылях предприятий первых шести отраслей промышленности коэффициенты концентрации Рb наиболее велики и составляют n\*100, в остальных п – n\*10. свинец один из элементов-загрязнителей «страшной троицы», в которую входят также Hg и Cd.

Наиболее значительно воздействие 210Рb для населения районов Крайнего Севера.

В почвах ПДК свинца составляет 20мг/кг, с учётом фона – 6мг/кг (растворимого) и 32 мг\кг (валового).

В зонах влияния высокосвинцовых производств (завод цветных металлов), по И.Л. Борисенко (1993 г.), РЬ в основном накапливается в почвах, так как имеет в них низкую подвижность. Воздух имеет эталон частоты по Pb 0,19-1,2 нг\м3.

В биосфере концентрации Рb в основном связаны с техногенезом, имеют четкую тенденцию к быстрому увеличению во времени - в современных почвах, атмосфере и водных источниках в районах промышленных и городских агломераций они на порядок выше. Опасность свинца для человека определяется его значительной токсичностью и способностью накапливаться в организме. Различные соединения свинца обладают разной токсичностью: малотоксичен стеарат свинца; токсичны соли неорганических кислот (хлорид свинца, сульфат свинца и другие).В организм человека большая часть свинца поступает с продуктами питания (от 40 до 70% в разных странах и по различным возрастным группам), а также с питьевой водой, атмосферным воздухом, при курении, при случайном попадании в пищевод кусочков свинецсодержащей краски или загрязненной свинцом почвы. В продовольственное сырье и пищевые продукты свинец может поступать из почвы, воды, воздуха, кормов сельскохозяйственных животных по ходу пищевой цепи. Кроме того, определенное значение имеет и возможность прямого загрязнения при производстве готовых изделий. Наиболее высокие уровни содержания свинца отмечаются в консервах в жестяной таре, рыбе свежей и мороженной, пшеничных отрубях, желатине, моллюсках и ракообразных. Высокое содержание свинца наблюдается в корнеплодах и других растительных продуктах, выращенных на землях вблизи промышленных районов и вдоль дорог.

Список использованной литературы

А. И. Перельман «Геохимия» Москва 1983г

В. В. Иванов Справочник

Металлургия титана, М., 1968

Горощенко Я. Г., Химия титана

Физико-химия и металлургия высокочистого свинца, М., 1991. М.П. Смирнов.