

БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АММОНИТОВ В ЮВЕЛИРНЫХ И ИНТЕРЬЕРНЫХ ИЗДЕЛИЯХ

Д.А. Петроченков

Российский государственный геологоразведочный
университет им. С. Орджоникидзе (РГГРУ)
ул. Миклухо-Маклая, 23, Москва, Россия, 117997

Детально изучен минеральный состав, и проведена оценка радиационных характеристик аммонитов, используемых в ювелирных и интерьерных изделиях. В аммонитах пиритового состава фиксируются высокие содержания As и Ni, превышающие установленные нормы. Аммониты апатит-кальцитового состава характеризуются повышенной удельной радиоактивностью ^{226}Ra и $A_{\text{эфф}}$, которые могут превысить нормативные значения по $A_{\text{эфф}}$. Электронно-микроскопическими исследованиями установлены оксид урана и монацит, содержащие радиоактивные элементы. Предлагается разработать нормативные документы, позволяющие оценить допустимые концентрации токсичных и радиоактивных веществ в ювелирной и сувенирной продукции.

Ключевые слова: экологическая оценка, аммониты, ювелирные изделия, токсичные и радиоактивные вещества.

Ювелирные и интерьерные изделия постоянно находятся в соприкосновении с человеком, что обуславливает повышенные требования к их экологическим характеристикам. В этой связи можно привести пример чаройта — популярного ювелирно-поделочного камня с яркой фиолетовой и сиреневой окраской. Чаройтовые агрегаты всегда в различных количествах содержат сопутствующие минералы. Одним из аксессуарных минералов является эканит $(\text{Ca},\text{Na})_2\text{ThK}[(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}]n\text{H}_2\text{O}$, содержащий торий, который создает повышенный радиоактивный фон [1]. В отдельных образцах такой фон может превышать допустимые нормы, что требует постоянного дозиметрического контроля и отбраковки материала.

Несмотря на долгую историческую известность, аммониты лишь с недавнего времени широко применяются в ювелирных изделиях (рис. 1), для оформления интерьеров и как поделочный материал сувенирной продукции (рис. 2). Этим обстоятельством объясняется их слабая минералогическая изученность и, как следствие, необходимость проведения экологической экспертизы [2]. В работе изучены

аммониты ювелирного качества из Ульяновской, Рязанской, Саратовской, Нижегородской, Ярославской, Костромской областей, Сев. Кавказа, а также Мадагаскара, Марокко, Канады, представленные как на мировом, так и на российском рынках.



Рис. 1. Аммониты в различных видах ювелирных изделий:

а — кольцо, серьги, кулон (раковины аммонитов); б — кулон из продольного среза пиритизированного аммонита

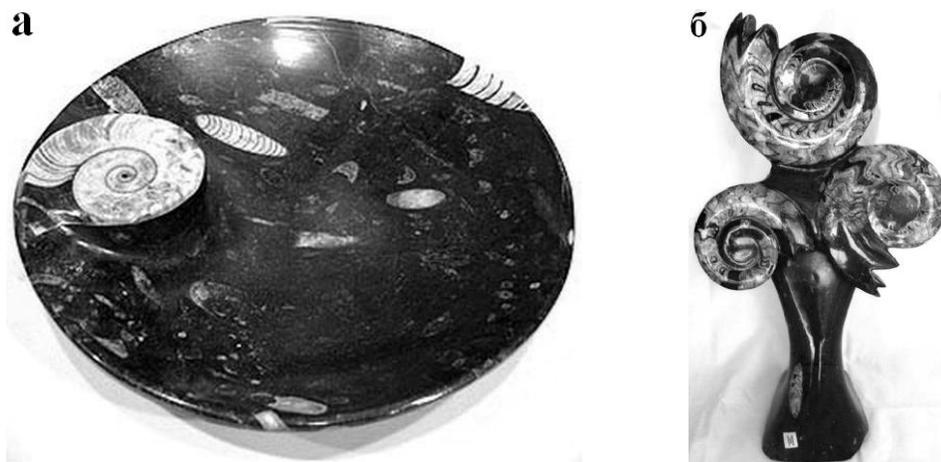


Рис. 2. Декоративная тарелка (а) и статуэтка (б) из породы с включениями аммонитов. Марокко

Аналитические и минералогические исследования аммонитов выполнены в лабораториях ФГУП ВИМС. Общий минеральный состав определялся рентгенографическим анализом на установке X^oPert PRO. Элементный состав и микронеоднородность образцов в локальных точках определялась на микроанализаторе Superprobe-8100 с энерго-дисперсионной приставкой Inca. Электронно-микроскопическое изучение образцов проведено на растровом электронном микроскопе Tesla BS-310 и просвечивающем электронном микроскопе Tesla BS-540. Радиационные характеристики аммонитов определены в лаборатории изотопных мето-

дов анализа, а содержания элементов определялись в аналитическом сертификационном испытательном центре.

Аммониты характеризуются разнообразным минеральным составом. По данным рентгенографического анализа основными минералами, образующими раковины аммонитов в зависимости от типа минерализации, являются кальцит, пирит, арагонит, апатит, сидерит, доломит. В мергеле, выполняющим жилые и разрушенные воздушные камеры, присутствуют также алюмосиликаты и кварц. В небольших количествах в отдельных пробах фиксируются марказит, а также большая группа минералов, связанных с окислением пирита: оксиды, гидроксиды и сульфаты железа. Перечисленные минералы широко распространены в природе и не являются вредными для человека.

Пробы аммонитов из различных регионов проанализированы на 73 элемента. Элементы, предусмотренные методикой, не были установлены, многие содержатся в незначительных количествах, не превышающих чувствительности метода. Из проанализированных элементов выделены представляющие наибольшую опасность для человека, а их содержания сопоставлены с установленными предельными допустимыми концентрациями для игрушек и почв (табл. 1). Отметим, что специальные нормативные документы для ювелирных изделий не утверждены.

Таблица 1

Содержание наиболее опасных для человека элементов в аммонитах ювелирного качества

Местонахождение аммонитов (область, страна)	Содержание элемента, мг/кг										
	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se	Cu	N	Zn
	60* (—)**	25 (10)	1000 (—)	75 (132)	60 (—)	90 (130)	60 (—)	500 (—)	— (132)	— (80)	— (220)
Ульяновская: Отложения готерива Верхней юры	< 1 0,18	4,3 10	30 73	< 1 < 1	8,1 7,3	9 5,5	< 0,1 < 0,1	< 2 < 2	< 1 5,7	12 20	65 33
Рязанская: Михайловское Никитинское	2,7 < 1	230 < 1	11 < 1	< 1 < 1	< 1 < 1	9,5 < 1	< 1 < 0,1	< 2 < 2	4,2 < 1	160 < 1	65 < 1
Саратовская	2,8	160	24	< 1	4,4	20	< 0,1	< 2	11	870	94
Нижегородская	0,23	14	520	< 1	16	11	< 0,1	< 2	13	42	130
Ярославская	< 1	< 1	300	< 1	< 1	< 1	< 0,1	< 2	< 1	30	< 1
Костромская	0,25	7,5	100	< 1	14	4,6	< 0,1	< 2	6,1	36	33
Сев. Кавказ	0,11	< 0,5	310	< 1	< 1	1,4	< 0,1	< 2	3,6	9,1	14
Мадагаскар	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 0,1	< 2	< 1	< 1	< 1
Марокко	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 0,1	< 2	< 1	< 1	< 1
Канада	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 0,1	< 2	< 1	< 1	< 1

* Игрушки. Общие требования безопасности и методы испытаний. Выделение вредных для здоровья ребенка элементов по Гост ИС 08 124-3-2001, редакция от 2006.06.01.

** Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве (валовое содержание). Гигиенические нормативы ГН 2.1.7. 2511-09.

Из таблицы видно, что содержание большинства элементов, представляющих опасность для человека, не превышает допустимые нормы. Однако в аммонитах Рязанской (п. Михайловское) и Саратовской (п. Дубки) областей фиксируются

высокие содержания As и Ni, значительно превышающие установленные нормы (см. табл. 1). Характерной чертой этих аммонитов является преимущественно пиритовый состав. Из второстепенных минералов в аммонитах установлены кальцит, арагонит, марказит, бассанит, ссомольнокит, в мергеле фиксируются также кварц и алюмосиликаты. По данным электронно-зондовых и электронно-микроскопических исследований, в пиритизированных аммонитах фиксируется большое количество акцессорных минералов: гипс, ферроксигит, ильменит, магнетит, ярозит, сидерит, апатит, органическое вещество, а также Pt, Se, Pd содержащие микровключения.

As и Ni, по данным локального рентгеноспектрального анализа, фиксируются в пирите, где их содержание достигает десятых долей процента. В пирите Ni может замещать атомы Fe и As — атомы S. Эти элементы, по-видимому, находятся и в марказите. Известна большая группа арсенатов, образующихся в экзогенных условиях. Ряд минералов из этой группы, возможно, будет выявлен в виде микровключений при дальнейшем изучении аммонитов. Реальную экологическую опасность представляют подвижные формы нахождения токсичных веществ с высокими миграционными возможностями, в результате чего они могут попадать в организм человека.

Недостатком пиритизированных аммонитов является быстрое окисление пирита. В результате поверхность раковины часто покрывается серой пленкой и пылевидным налетом, значительно ухудшающими внешний вид изделий. Причинами являются серобактерии, в результате жизнедеятельности которых образуется серная кислота, активно разрушающая пирит и кальцит (рис. 3). Отрицательную роль играет неустойчивая морфология кристаллов пирита, обусловленная сильно удлиненной формой (рис. 4). В результате на поверхности кристаллов в процессе выщелачивания возникают многочисленные поры, каверны (рис. 5). В отдельных образцах присутствует марказит, неустойчивый в зоне окисления. Продукты окисления и гидратации пирита фиксируются вновь образованными включениями бассанита, ссомольнокита, ферроксигита, ярозита, которые могут содержать и токсичные для человека вещества.

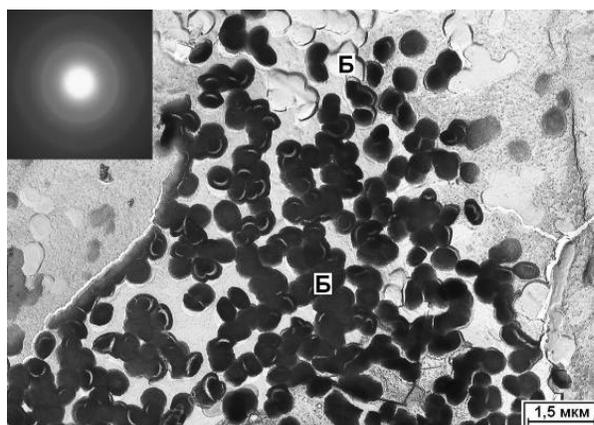


Рис. 3. Импрегнированные ферроксигитом бактерии (Б) на протравленной поверхности пирита и их микрофракционная картина

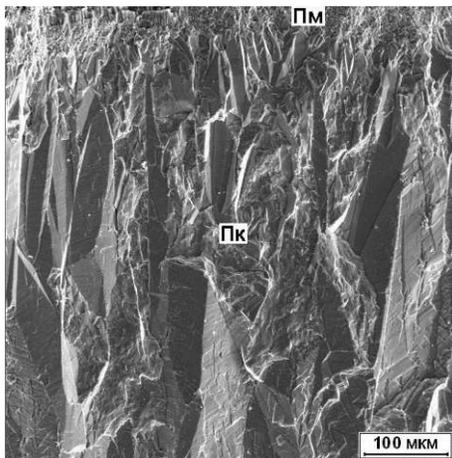


Рис. 4. Структура слоя крупнопризматического пирита (Пк) на контакте с мелкозернистым пиритом (Пм) в ОРЭ

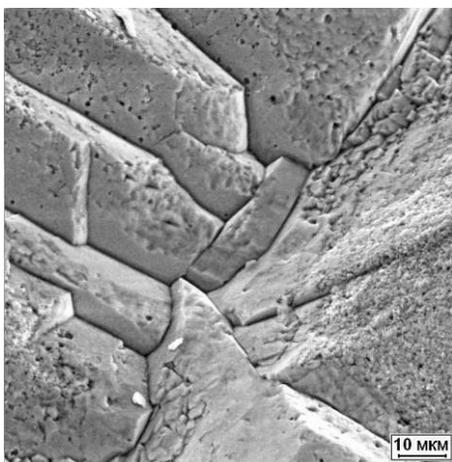


Рис. 5. Пористая поверхность кристаллов пирита в ОРЭ

Для замедления процессов разрушения пиритизированных аммонитов при их хранении следует избегать повышенной влажности и температуры, а после контакта с ними необходимо соблюдать общие гигиенические требования.

Результаты радиационных испытаний (табл. 2) показывают, что измеренные значения удельной суммарной активности альфа- и бета-излучающих радионуклидов ($A_{\Sigma\alpha}$, $A_{\Sigma\beta}$), удельной активности ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K , $A_{\text{эфф}}$ в большинстве проб не превышают вариаций естественного природного фона для нерадиоактивных горных пород и почв европейской части РФ и отвечают требованиям, установленным:

— для 1-го класса минерального сырья и продуктов его промышленной переработки: $A_{\text{эфф}} < 740$ Бк/кг, СП 2.6.1.798-99, п. 5.2, 5.3 — обращение с материалами в производственных условиях без каких-либо ограничений;

— 1-го класса строительных материалов (в том числе песков, известняка, глин): $A_{\text{эфф}} < 370$ Бк/кг, НРБ99/2009, п. 5.3.4; ГОСТ 30108-94, изд. 2007 прил. А —

допускается использование в строящихся и реконструируемых жилых и общественных зданиях. Удельная активность техногенного ^{137}Cs в исследованных образцах существенно ниже уровня типичных значений фона глобальных выпадений на земную поверхность (5—20 Бк/кг). Отметим относительно высокую удельную активность ^{226}Ra — 271 Бк/кг и $A_{\text{эфф}}$ — 295 Бк/кг в верхнеюрских аммонитах Ульяновской области, что несколько ниже допустимых норм. Поскольку объем проанализированного материала невелик, существует вероятность нахождения аммонитов и с радиационными характеристиками, превышающими установленные нормы.

Таблица 2

Результаты испытаний радиационных характеристик аммонитов

Местонахождение аммонитов (область, страна)	Удельная активность, Бк/кг (± абсолютная погрешность измерений, P = 0,95)						
	$A_{\Sigma\alpha}$	$A_{\Sigma\beta}$	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	^{137}Cs	$A_{\text{эфф}}$
Ульяновская: отложения Готерив Верхняя юра	$120_{\pm 50}$	$50_{\pm 20}$	$10,5_{\pm 3,5}$	$1,0_{\pm 0,6}$	≤ 15	< 1	$12_{\pm 4}$
	н/о*	н/о*	271 ± 12	< 5	49 ± 9	< 4	295
Рязанская: Михайловское Никитинское	$50_{\pm 30}$	$50_{\pm 30}$	$5_{\pm 3}$	$4_{\pm 3}$	≤ 40	< 1	≤ 20
	н/о*	н/о*	44 ± 5	10 ± 3	35 ± 10	< 3	69
Саратовская	—/—	—/—	13 ± 4	< 4	30 ± 6	< 6	25
Нижегородская	—/—	—/—	57 ± 8	< 5	77 ± 11	< 3	79
Ярославская	—/—	—/—	94 ± 7	11 ± 4	146 ± 15	< 4	136
Костромская	—/—	—/—	97 ± 9	7 ± 2	106 ± 16	< 6	129
Сев. Кавказ	—/—	—/—	10 ± 3	< 6	42 ± 8	< 5	25
Мадагаскар	—/—	—/—	16 ± 3	14 ± 3	80 ± 15	< 5	45
Марокко	—/—	—/—	72 ± 7	11 ± 2	45 ± 7	< 4	99
Канада	—/—	—/—	11 ± 3	9 ± 4	82 ± 18	< 4	41

* показатель не определяется.

Для верхнеюрских аммонитов Ульяновской области характерен апатит-кальцитовый состав. Из второстепенных минералов присутствует пирит, а в мергеле, выполняющем жилые камеры раковин, фиксируются кварц и алюмосиликаты. Микровключения представлены цирконом, рутилом, интерметаллическими соединениями, графитом, органическим веществом. По данным электронно-микроскопических исследований, в аммонитах установлены оксид урана (UO_2) и монацит ($\text{Ce, La, Y, Th}[\text{PO}_4]$), содержащие радиоактивные элементы.

Оксид урана выделен на колломорфной поверхности продуктов разрушения матрицы кальцита в виде округлых частиц размером около 1 мкм (рис. 6, 7). Вещество дает картину, отвечающую кубическому гранецентрированному кристаллу с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ и параметром элементарной ячейки 3,12 Å. В такой группе и с такими параметрами элементарной ячейки кристаллизуется целый ряд оксидов. Учитывая форму выделения, они были отнесены к оксиду урана. Микродисперсные выделения монацита встречены на сильно измененных участках матрицы кальцита (рис. 8, 9). Монацит ассоциирует здесь с графитом и пиритом.

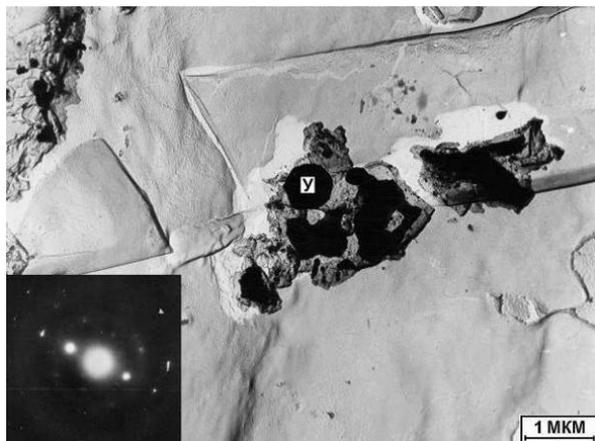


Рис. 6. Разрушенная поверхность кальцита с частицей оксида урана (У) и его микродифракционная картина

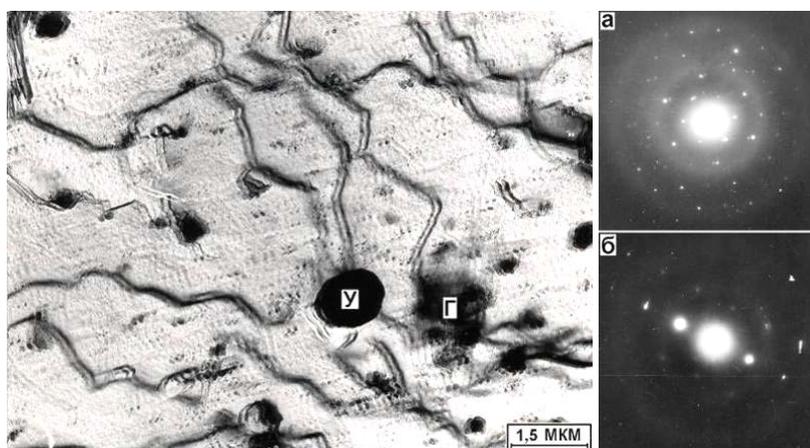


Рис. 7. Матрица кальцита с микровключениями гидрогетита (Г) и оксида урана (У). Микродифракционная картина гидрогетита (а), оксида урана (б)

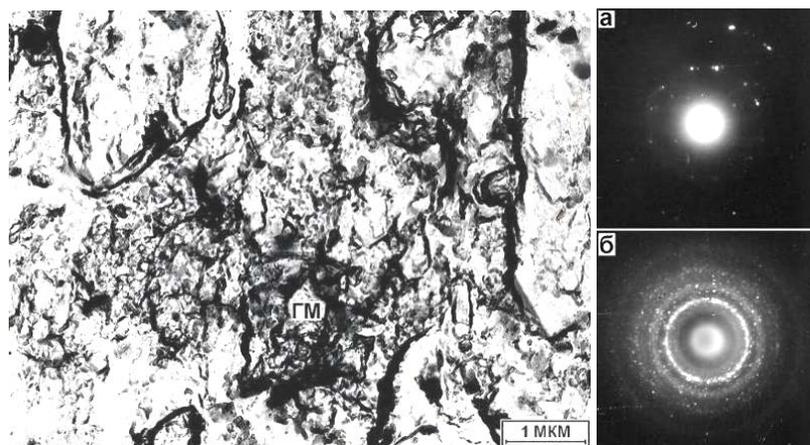


Рис. 8. Измененный участок матрицы кальцита с выделением графита (Г) и монацита (М). Микродифракционная картина графита (а) и монацита (б)

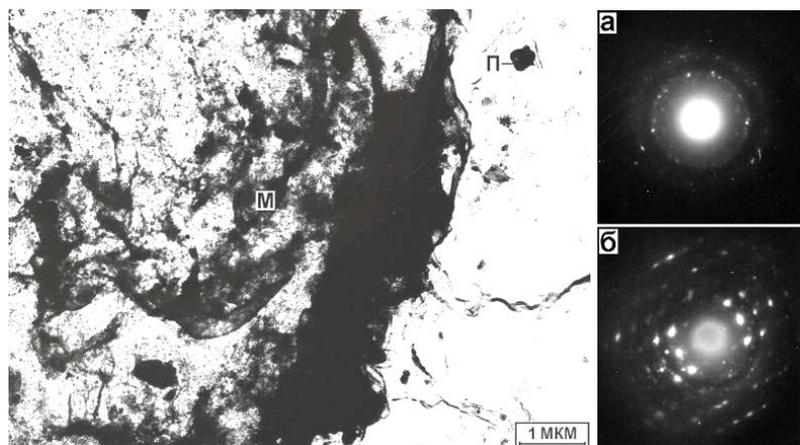


Рис. 9. Участок матрицы с включением пирита (П) и монацита (М).
Микродифракционная картина пирита (а) и монацита (б)

Верхнеюрские отложения Ульяновской области состоят из переслаивания песчаников, глин и битуминозных сланцев с конкрециями фосфоритов. Конкреции фосфоритов и особенно битуминозные сланцы могут являться концентратами радиоактивных элементов. Повышенные радиационные характеристики — ^{226}Ra , ^{40}K и $A_{\text{эф}}$ отмечаются и в аммонитах Ярославской и Костромской областей (см. табл. 2), имеющих близкий минеральный состав с верхнеюрскими аммонитами Ульяновской области. Эта группа аммонитов требует радиометрического контроля с возможной отбраковкой материала.

Выводы. Аммониты ювелирного и интерьерного качества поступают на российский рынок из различных регионов, характеризуются разнообразным минеральным составом. Проведенными исследованиями в большинстве аммонитов не установлены превышения нормируемых содержаний вредных примесей и радионуклидов. Подтверждением этого вывода является высокий спрос на изделия из аммонитов и отсутствие фактов отрицательного воздействия их на человека.

Выделяется группа аммонитов пиритового состава, в которой установлены высокие содержания As и Ni, превышающие установленные нормы для игрушек и почв. Аммониты пиритового состава легко окисляются с образованием порошкообразных налетов из сульфатов, оксидов и гидроксидов железа, которые наряду с ними могут содержать и подвижные формы токсичных элементов, способных попадать в организм человека. При контактах с аммонитами пиритового состава необходимо соблюдать общие требования гигиены.

В аммонитах апатит-кальцитового состава фиксируются повышенные радиационные характеристики: ^{226}Ra и $A_{\text{эф}}$, которые могут превышать допустимые нормы. Повышенный радиационный фон связан с минералами, содержащими радиоактивные элементы, из которых установлены оксид урана и монацит. Аммониты этой минеральной группы требуют радиометрического контроля.

Использование в ювелирных изделиях и сувенирной продукции большого количества материалов как природного, так и синтетического происхождения, применение широкого комплекса методов облагораживания, включающего нейтрон-

ное облучение в реакторах, требуют выделения потенциально опасных материалов и установления за ними постоянного экологического контроля. Целесообразным, на наш взгляд, является и разработка специализированных нормативных документов, позволяющих правильно оценить допустимые концентрации токсичных и радиационных веществ в ювелирных и сувенирных изделиях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Киевленко Е.Я., Чупров В.И., Драмшева Е.Е.* Декоративные коллекционные минералы. — М.: Недра, 1987.
- [2] *Петроченков Д.А., Натариус А.М.* Готеривские аммониты Ульяновской области, как поделочно-ювелирный материал // Вестник геммологии. — 2005. — № 1. — С. 23—28.

ECOLOGICAL ESTIMATION OF USING AMMONITES IN JEWELRY AND INTERIOR GOODS

D.A. Petrochenkov

Russian State Geological Prospecting University (RSGPU)
Miklukho-Maklaya str., 23, Moscow, Russia, 117997

Mineral composition has been studied in details, estimation of radiational characteristics of ammonites using in jewelry and interior goods has been conducted. High contents of As and Ni exceeding the established norms are fixed in ammonites of pyritic composition. Ammonites of apatite-and-calcite composition are characterized by heightened specific radioactivity ^{226}Ra and A_{eff} that may exceed the normative values according to A_{eff} . Uranium oxide and monazite containing radioactive elements have been determined by electronic-and-microscopic studies. We propose to work out normative documents that will allow to estimate permissible concentrations of toxic and radioactive substances in the jewelry and souvenir production.

Key words: ecological estimation, ammonite, jewelry goods, toxic and radioactive substance.