Тема 10. Тяжелые халькофилы
Ч. 5. As-Sb-Bi

	1a	2a	3a	4a	5a
4	Cu	Zn	Ga	Ge	As
5	Ag	Cd	In	Sn	Sb
6	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

Триада As – Sb – Bi: общие свойства

- Элементы триады – нечетные, поэтому имеют низкую распространенность и малое число стабильных изотопов.
- Элементы триады имеют общие валентности +3 и +5 (кроме Bi). В соединениях склонны к образованию ковалентных связей.
- В валентности +3 они более халькофильны, а в валентности +5 – более литофильны.
- Элементы триады очень минерагенные – из-за нескольких валентностей и отсутствия макроэлементов – «хозяев». Множество минералов – халькогенидов: сульфиды, сульфоарсениды, сульфоантимониды. Склонны к образованию мостиковых связей вида -As-As- и –As-S- (например, реальгар As_4S_4, арсенопирит FeAsS).
- Сульфосоли – группа (более 260) минералов, имеющих обобщенную формулу:

$(M^{I}_2S)_x \cdot (M^{II}S)_y \cdot (A_2S_3)_z$, где A – As, Sb, Bi, M^{I} – Cu, Ag, Tl, M^{II} – Pb, Fe, Zn, Cd, Mn

В позиции A возможен изоморфизм с Sn, Ge, V.

Свойства элементов триады As – Sb – Bi

Элемент	**As**	**Sb**	**Bi**
Атомный номер	33	51	83
Валентности	-3, **+3, +5**	0, **+3,** +5	**0, +3**
Радиус иона, Å	0,54 0.42	0.8	1.03
Координационное число	IV	V VI	VI
Распространенность, г/т			
- Земная кора	**1.7**	**0.2**	**0,3**
- ультра-осн. г. п.	1	0,1	0.005
- основные г. п.	2	0,2	0,05
- средние г. п.	2	0,2	0,07
- кислые г. п.	1.5	0,2	0,4
- осадочные г. п.	6.6	2	0,25
Вода океана, мг/кг	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-8}$
ПДК, питьевая вода, мг/кг	0,05	0,05	0.1
Число минералов	594	230	208
Добыча, т в год ***** - без США	**61 000 *** (триоксид)	**110 000 ***	**20 000 ***

Мышьяк

- Мышьяк – халькофильный микроэлемент в метеоритах. В Земной коре ведет себя как халькофил, а в окислительных средах на поверхности – как литофил.
- Мышьяк переходит в Земную кору при дифференциации мантии – в коре его распространенности выше на 1,5 порядка, чем в примитивной мантии.
- Мышьяк – моноизотопный элемент (^{75}As).
- В Земной коре As проявляет валентные состояния -3, +3 и +5. Для образования соединений с As^{-3} требуется очень восстановительная среда.
- Мышьяк – металлоид. As(III) и As(V) способны давать кислоты как с кислородом (соли - арсениты и арсенаты), так и с серой (тиоарсениты и тиоарсенаты). Многие кислородные соединения As обладают хорошей растворимостью, вследствие чего он хороший мигрант в природных водах. Особенность переноса в поверхностных водах – сильная сорбция на гидроксидах Fe.
- As дает в природе многочисленные соединения с органическим веществом (например, $As(CH_3)_3$ – триметиларсин), обладающие большой подвижностью. В их числе – промышленно производящиеся инсектициды, фунгициды и боевые ОВ.

Мышьяк

- Кристаллохимические радиусы ионов As^{3+} и As^{5+} (Ri=0.54 и 0,42 Å, соответственно) благоприятны для образования в кислородных соединениях трехгранных пирамид и тетраэдров. Параметры тетраэдра $[AsO_4]^{3+}$ близки к $[PO_4]^{3+}$, что предопределяет изоморфизм между P и As в кислородных соединениях (в апатите).
- В соединениях с металлами (арсенидах) и с металлами и серой (халькогенидах) мышьяк образует ковалентные связи, и, в том числе - связи вида -As-As- и –As-S- («гантели»). Это приводит к стехиометрии минералов, не раскладываемой по формальным правилам, например, в минерале реальгаре As_4S_4, атомы мышьяка образуют по три электронные связи, тогда как формальный расчет ведет к кажущейся валентности мышьяка +2, для него не характерной.
- Мышьяк – очень минерагенный элемент, для него известно почти 600 собственных минералов, относящихся к классам арсенатов (более ½), арсенидов, сульфоарсенидов и сульфосолей.

Мышьяк

- Наиболее распространенные минералы мышьяка:
- арсенопирит FeAsS
- никелин NiAs (запись формальная, так как Ni – двухвалентный, а As – трехвалентный)
- аурипигмент As_2S_3 и реальгар As_4S_4
- теннантит $Cu_{12}As_4S_{13}$ (сульфосоль, непрерывный ряд с Sb – тетраэдритом)
- энаргит Cu_3AsS_4 (не относится к сульфосолям, т.к. содержит As^{5+})
- скородит $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$.

- As^{3+} дает хороший изовалентный изоморфизм со Sb^{3+} и Bi^{3+}.

- Структуры сульфосолей имеют большие возможности изоморфизма металлов, из-за чего являются очень «удобными» для многих халькофильных элементов, в первую очередь – Cu, Ag, Pb, также Zn, Hg, Tl.

- Мышьяк систематически обнаруживается в качестве примеси в пирите, но способ его вхождения остается дискуссионным. Этот вопрос имеет практическое значение, поскольку примесь мышьяка коррелирует с золотоносностью пирита.

- В породообразующие силикаты As не входит.

Мышьяк

- В магматических процессах мышьяк активно проявляет себя при железо-сульфидной ликвации. В составе массивных сульфидных руд регулярно присутствует примесь As, в том числе – и с образованием собственных минералов (например, сперрилита – $PtAs_2$).
- Большое разнообразие мышьяковых минералов обнаруживается в гидротермальных месторождениях. Минералы As характерны для всех температурных классов, но разные! Для высокотемпературных гидротерм характерны арсенопирит и мышьяковистый пирит, для среднетемпературных – сульфосоли, для низкотемпературных – аурипигмент и реальгар.
- Мышьяк входит как характерный элемент, в несколько рудных формаций:
- золото-кварц-арсенопиритовую;
- пятиэлементную (с Co и Ni)
- As-Sb-Hg.
- По существу, все сульфидные гидротермальные руды содержат в небольшом количестве мышьяк.

Мышьяк

- При оценке масштабов участия As в гидротермальных процессах следует иметь в виду, что мышьяк в таких рудах является «избыточным» элементом. В современных экономических и горно-геологических условиях всё необходимое для мирового хозяйства количество мышьяка добывается попутно. Как следствие – для мышьяка не установлены кондиции на руды, и само понятие «мышьяковые руды» не определено.
- При выветривании сульфидные минералы мышьяка легко окисляются и переходят в арсенаты. Арсенаты присутствуют в зонах окисления, они хорошо сорбируются на гидроксидах Fe. Однако существенного концентрирования As при этом не происходит.
- В латеритных почвах накопление As и его вторичная мобилизация при изменении окислительно-восстановительных условий (например, вследствие подъема уровня грунтовых вод) может привести к загрязнению грунтовых вод мышьяком (Бангладеш и др. – см. ниже).
- В поверхностных водах As довольно хорошо мигрирует, в основном в составе взвеси. В осадочном процессе As рассеивается.

Мышьяк

- Мышьяк реагирует с живым веществом. Установлено микробиологическое метилирование соединений мышьяка, с образованием хорошо мигрирующих метилированных форм мышьяковой (As^{V}) и мышьяковистой (As^{III}) кислот.
- Биологические функции мышьяка неизвестны.
- Соединения мышьяка очень токсичны. Мышьяк блокирует фермент пируватдегидрогеназу, нарушая энергетическую систему клеток. Арсенат замещает ион фосфата во многих реакциях, в том числе при синтезе АТФ. Это вызывает разнообразные симптомы поражения организма. Установлено канцерогенное действие металлического мышьяка.
- Известны случаи массового отравления соединениями мышьяка.
- По мышьяку установлены ПДК для питьевой воды 50 мкг/л. Этот стандарт соответствовал принятому в США, но в 2001 г. EPA снизило норматив до 10 мкг/л.
- Волосы являются биоиндикатором хронического воздействия мышьяка из-за способности накапливать его в образующемся кератине.

[Методом нейтронной активации по сохраненной в музее пряди волос Наполеона было доказано, что его отравили малыми дозами мышьяковых солей.]

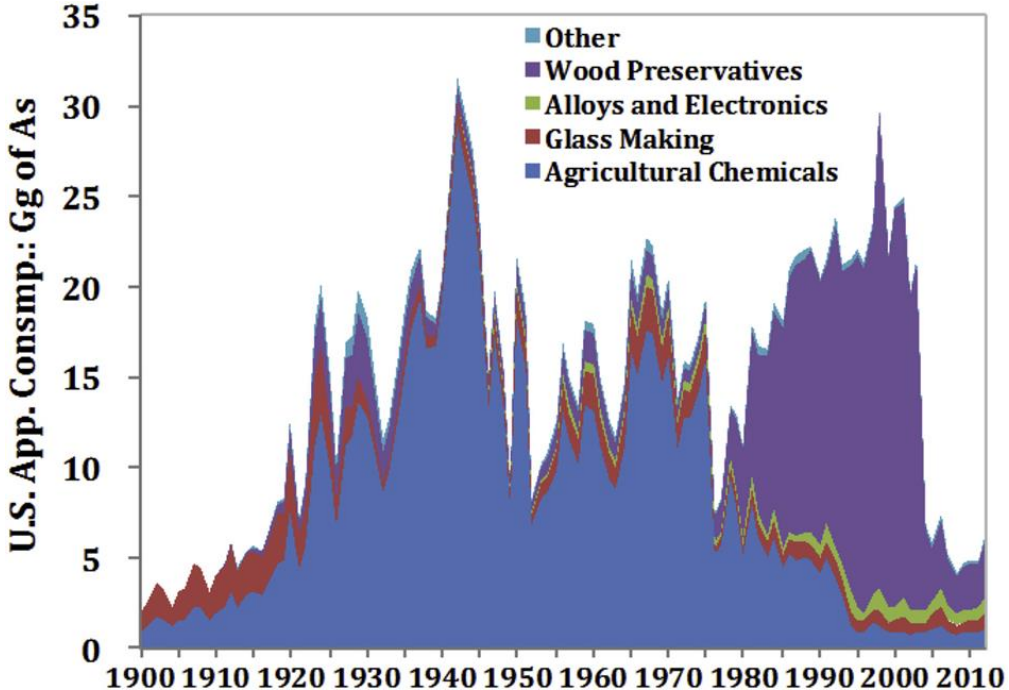
Мышьяк

- **Добыча.** Мышьяк извлекается попутно из медных, золотых, свинцовых и кобальтовых руд при их переработке. При этом из руд извлекается только небольшая часть присутствующего в них As.
- Из-за экологических ограничений объем добычи за последние 15 лет примерно постоянен и составляет сейчас около 60 тыс. т в год. Основные производители – Перу (46%), Китай (40%) и Марокко (11%).
- Рециклинг мышьяка практически отсутствует. В 1990-2010-е годы в России были уничтожены запасы ОВ, в том числе – мышьяк-содержащего люизита. При этом значительное количество As было переведено в менее опасную форму арсенита натрия.
- Техногенная эмиссия As в атмосферу и гидросферу в настоящее время сопоставима с природной. Основными источниками As являются выбросы от сжигания угля и производство меди.

Мышьяк

Использование.

- Основная доля использования мышьяка до сих пор – хром-арсенат меди – действующее вещество противогрибковой пропитки для древесины [запрещено в США и Евросоюзе для применения в потребительских товарах с 2004 г., но продолжает производиться на экспорт];
- - гербициды и инсектициды (резко сокращено в конце XX века);
- - арсенид галлия – полупроводниковый материал для солнечных батарей и телекоммуникаций;
- - в XX веке мышьяк использовался великими державами для производства боевых отравляющих веществ (люизита).



На рисунке показана динамика использования мышьяка в США в XX - начале XXI века (Gg = тыс.т). [По Chen et al., 2016.]

Мышьяк

Эколого-геохимические проблемы, связанные с мышьяком:

- Многие горнорудные производства потенциально опасны эмиссией мышьяка. В настоящее время из добываемых руд, в первую очередь – медных, свинцовых и кобальтовых, извлекается «с пользой» лишь небольшая часть содержащегося в них мышьяка. В этих и других горнорудных производствах основная доля извлеченного мышьяка уходит в отвалы и хвостохранилища.
- Металлургическая переработка руд цветных металлов (Cu, Zn, Pb) чревата эмиссией мышьяка в составе отходящих газов и пыли (это способ попутного получения As при переработке медных концентратов). Масштабы рассеяния зависят от доли улавливаемой золы, и были значительно снижены в конце XX века.
- Загрязнение мышьяковыми соединениями грунтовых вод при изменении их режима (Бангладеш, Вьетнам, Аргентина, юго-запад США и др.).

  Мышьяк сорбируется в тропических латеритных почвах на гидроксидах Fe. При подтоплении грунтовыми водами в почвах развивается восстановительная среда, гидроксиды Fe растворяются и высвобождают As. [обзор см. Kontny et al., 2021]

Сурьма

- Сурьма – халькофильный микроэлемент – металлоид.
- При дифференциации мантии сурьма существенно (в 40 раз) обогащает Земную кору.
- На поверхности Земли, при недостатке сульфидной серы сурьма проявляет литофильные (оксифильные) свойства, однако все геохимически интересные события в ее судьбе связаны с халькофильным поведением.
- У сурьмы два стабильных изотопа - ^{121}Sb (57.21 %) и ^{123}Sb (42.79 %). Есть отрывочные данные о фракционировании изотопов сурьмы в гидротермальных рудах в пределах 1,5 ‰ (Hoefs, 2018). В экологической геохимии изотопы сурьмы не используются.
- В Земной коре Sb находится в валентных состояниях 0 (самородная , редко), +3 и +5 (редко). В состоянии +3 сурьма – гидролизат, образует труднорастворимый оксид и сульфиды, в состоянии +5 - образует сурьмяную кислоту и соли – антимонаты.
- Формы переноса Sb в поверхностных водах плохо изучены. В высокотемпературных гидротермальных растворах Sb переносится в виде гидроксокомплексов Sb(III) и тиосоединений вида $HSb_2S_4^-$.

Сурьма

- Кристаллохимический радиус иона Sb^{3+} Ri=0,8 Å достаточно близок к радиусу As^{3+} (Ri=0.54 Å), и в сульфидах между ними проявляется изоморфизм.
- В сульфосолях Sb, как и As и Bi, образует комплексный анион вида $[SbS_3]_3^-$. Благодаря этому в сульфосолях наблюдается очень хороший изовалентный изоморфизм As-Sb-Bi с образованием непрерывных рядов.
- Сурьма – очень минерагенный микроэлемент, для нее известно более 200 собственных минералов, из которых более ½ принадлежат группе сульфосолей.
- Наиболее распространенный минерал сурьмы – *антимонит* Sb_2S_3. Объекты промышленной добычи – также минералы *бертьерит* $FeSb_2S_4$, и сульфосоли *тетраэдрит* $(Cu,Ag)_{12}Sb_4S_{13}$, *буланжерит* $Pb_5Sb_4S_{11}$ и др.
- Наибольшее разнообразие составов характерно для сульфосолей, в т.ч. для *блеклых руд*, в которых в значительной концентрации могут присутствовать такие халькофильные микроэлементы, как Ag, Cd, Hg, Tl.
- В породообразующие силикаты Sb не входит.

Сурьма

- Геохимия Sb в магматических процессах изучена недостаточно, в магматических расплавах Sb рассеивается. При железо-сульфидной ликвации Sb переходит в сульфидных расплав и накапливается к концу кристаллизации, однако промышленных концентраций при этом не возникает.
- Сурьма присутствует во многих формационных типах гидротермальных месторождений, но ее собственные месторождения образуют 4 рудные формации:
- кварц-золото-антимонитовые жильные (плутоногенные) – среднетемпературные ;
- эпитермальные золото-сурьмяные (жильные, Sb в виде сульфосолей);
- джаспероидная (гидротермально-осадочная, стратиформные залежи вкрапленных руд, Sb в виде антимонита) (крупнейшее в мире месторождение Сигуаньшань);
- As-Sb-Hg низкотемпературная (аурипигмент-реальгар-антимонит-киноварь).
- В процессах выветривания и осадкообразования Sb рассеивается.
- Концентрации Sb в гидросфере низкие, и гидрогеохимия ее слабо изучена.
- Сурьма присутствует в живых организмах, но биохимические функции ее неизвестны. Известна профессиональная токсичность соединений сурьмы.
- Для питьевой воды установлена ПДК сурьмы 50 мкг/л. В воде и почве она отнесена к 2-му классу опасности.

Сурьма

- **Добыча.** Добыча сурьмы сильно росла в период 1985-2011 г.г., и после этого значительно снизилась (в Китае: из-за перепроизводства - в 2015 г., и из-за пандемии – в 2020-2021 гг.). По данным на 2022 г. она составляет 110 тыс. т в год. Основные производители – по прежнему - Китай (55%), Россия (18%, вторичная), Таджикистан (15%). Значительное количество сурьмы (~15%) получают для вторичного использования при переработке свинцовых аккумуляторов.
- **Использование.** Противопожарные пропитки и покрытия – 40%; сплавы (с Pb – изготовление аккумуляторов, баббит – сплав с Cu и Sn - материал для подшипников скольжения) – 36%; керамика и стекло – 24%.
- По имеющимся оценкам суммарная антропогенная эмиссия Sb в атмосферу (1.6 тыс. т в год) сопоставима с эмиссией из природных источников (2.4 тыс. т в год). Основные антропогенные источники эмиссии – сжигание топлива и цветная металлургия.
- Существенных экологических проблем с сурьмой не связано.

Висмут

- Висмут – один из самых тяжелых элементов в природе. Его космическая распространенность мала (0,11 ppm). В метеоритах он концентрируется в сульфидной фазе, поэтому мантия Земли очень бедна висмутом (~0,007 ppm). Однако фракционирование мантии привело к относительному обогащению коры висмутом в 40 раз, и Земная кора содержит висмута даже больше, чем хондриты.
- Природный висмут – моноизотопный элемент (^{209}Bi). Короткоживущие изотопы с массами 210, 211, 212 и 214 входят в ряды распада U и Th. В природе их рождение и распад фиксируются только по наличию характеристического излучения.
- В Земной коре висмут присутствует в основном в валентном состоянии +3. Есть самородный Bi (валентность 0). Соединения Bi в валентности +5 в Земной коре неустойчивы.
- Висмут в Земной коре проявляет халькофильные и литофильные свойства.
- В водных растворах Bi имеет свойства амфотерного элемента, и в соединениях часто выступает как катион. Известны минералы - соли Bi с кислородными кислотами (карбонаты и др.). Формы переноса Bi в гидротермальных растворах не изучены.

Висмут

- Катион Bi^{3+} имеет большой кристаллохимический радиус (1,03 Å), превышающий радиусы As^{3+} и Sb^{3+}, и приближающийся к радиусу Pb^{2+} (Ri=1.29 Å). В результате висмут дает ограниченный изоморфизм с Sb и Pb.
- В сульфидных средах благодаря образованию комплексного аниона вида $[BiS_3]_3^-$. висмут проявляет изоморфизм в сульфосолях с As и Sb.
- Висмут – очень минерагенный микроэлемент, при низкой распространенности у него найдено более 200 его собственных минералов, однако большинство из них очень редкие. Более 2/3 из них относятся к халькогенидам.
- Наиболее распространенные в природе минералы висмута:

- самородный висмут;
- висмутин Bi_2S_3, галеновисмутин $PbBi_2S_4$;
- Bi-сульфосоли.

- Промышленно значимая примесь Bi (до нескольких %) часто обнаруживается в галените (предполагаемая схема изоморфизма: $2Pb^{2+} \leftrightarrow Ag^{+} + Bi^{3+}$). Значительная примесь Bi обычна в Sb-сульфосолях и блеклых рудах.

Висмут

- Геохимия Bi в магматических процессах изучена слабо. В магматических породах он накапливается в ходе дифференциации, и достигает относительного максимума в гранитах. При железо-сульфидной ликвации Bi переходит в сульфидную жидкость и накапливается при ее кристаллизации (в большей степени, чем As и Sb). Однако промышленного значения это не имеет.
- В гидротермальном процессе минералы висмута в качестве второстепенной примеси обнаруживаются во многих месторождениях. К собственно висмутовым относятся две рудные формации:

- пятиэлементная (Ni-Co-Bi-Ag-U) (жильные месторождения с самородным Bi и висмутином, связанные с гранитоидами; предположительно – гибридного происхождения);
- золото-висмутовые орогенные (жильные метаморфогенные, Bi в сульфосолях).

- Висмут в качестве попутного компонента добывается из месторождений Pb, Cu и W (грейзены и известковые скарны с висмутином). Попутная добыча из этих месторождений – главный источник висмута.

Висмут

- При выветривании и в осадочном процессе висмут рассеивается. Миграция его в гидросфере изучена очень слабо. В речном стоке он переносится во взвешенной форме.
- Роль Bi в биосфере неизвестна. Висмут и его соединения нетоксичны (что кажется странным для микроэлемента-халькофила).
- **Добыча.** Висмут извлекается попутно из свинцовых, а также вольфрамовых и медных руд при их переработке. Общий объем добычи примерно постоянен, и в настоящее время достиг 20 тыс. т в год. Основные производители - Китай (~80%) и Лаос (10%). Рециклинг висмута практически отсутствует.
- **Использование.** Сплавы на основе висмута (висмутовые латуни) стали использоваться, как нетоксичная замена свинца в системах водоснабжения. Примерно 1/3 потребления висмута – косметика, промышленность, лабораторное оборудование, фармацевтика (лекарство от диареи).
- Экологических проблем с висмутом не связано.