Тема 5. Группа серы

Элементы группы серы

	I A 1	II A 2		III B 3	IV B 4	V B 5	VI B 6	VII B 7	VIII B 8	VIII B 9	VIII B 10	I B 11	II B 12	III A 13	IV A 14	V A 15	VI A 16	VII A 17	VIII A 18
1	1,00794 1 H ВОДОРОД																		4,00260 2 He ГЕЛИЙ
2	6,941 3 Li ЛИТИЙ	9,01218 4 Be БЕРИЛЛИЙ												10,811 5 B БОР	12,0107 6 C УГЛЕРОД	14,0067 7 N АЗОТ	15,9994 8 O КИСЛОРОД	18,9984 9 F ФТОР	20,1797 10 Ne НЕОН
3	22,9898 11 Na НАТРИЙ	24,3050 12 Mg МАГНИЙ												26,9815 13 Al АЛЮМИНИЙ	28,0855 14 Si КРЕМНИЙ	30,9738 15 P ФОСФОР	32,065 16 S СЕРА	35,453 17 Cl ХЛОР	39,948 18 Ar АРГОН
4	39,0983 19 K КАЛИЙ	40,078 20 Ca КАЛЬЦИЙ		44,9559 21 Sc СКАНДИЙ	47,867 22 Ti ТИТАН	50,9415 23 V ВАНАДИЙ	51,9961 24 Cr ХРОМ	54,9380 25 Mn МАРГАНЕЦ	55,845 26 Fe ЖЕЛЕЗО	58,9332 27 Co КОБАЛЬТ	58,6934 28 Ni НИКЕЛЬ	63,546 29 Cu МЕДЬ	65,38 30 Zn ЦИНК	69,723 31 Ga ГАЛЛИЙ	72,63 32 Ge ГЕРМАНИЙ	74,9216 33 As МЫШЬЯК	78,96 34 Se СЕЛЕН	79,904 35 Br БРОМ	83,798 36 Kr КРИПТОН
5	85,4678 37 Rb РУБИДИЙ	87,62 38 Sr СТРОНЦИЙ		88,9058 39 Y ИТТРИЙ	91,224 40 Zr ЦИРКОНИЙ	92,9064 41 Nb НИОБИЙ	95,96 42 Mo МОЛИБДЕН	[98] 43 Tc ТЕХНЕЦИЙ	101,07 44 Ru РУТЕНИЙ	102,905 45 Rh РОДИЙ	106,42 46 Pd ПАЛЛАДИЙ	107,868 47 Ag СЕРЕБРО	112,411 48 Cd КАДМИЙ	114,818 49 In ИНДИЙ	118,710 50 Sn ОЛОВО	121,760 51 Sb СУРЬМА	127,60 52 Te ТЕЛЛУР	126,904 53 I ИОД	131,293 54 Xe КСЕНОН
6	132,905 55 Cs ЦЕЗИЙ	137,327 56 Ba БАРИЙ	*	174,967 71 Lu ЛЮТЕЦИЙ	178,49 72 Hf ГАФНИЙ	180,948 73 Ta ТАНТАЛ	183,84 74 W ВОЛЬФРАМ	186,207 75 Re РЕНИЙ	190,23 76 Os ОСМИЙ	192,217 77 Ir ИРИДИЙ	195,084 78 Pt ПЛАТИНА	196,967 79 Au ЗОЛОТО	200,59 80 Hg РТУТЬ	204,383 81 Tl ТАЛЛИЙ	207,2 82 Pb СВИНЕЦ	208,980 83 Bi ВИСМУТ	[209] 84 Po ПОЛОНИЙ	[210] 85 At АСТАТ	[222] 86 Rn РАДОН
7	[223] 87 Fr ФРАНЦИЙ	[226] 88 Ra РАДИЙ	* *	[262] 103 Lr ЛОУРЕНСИЙ	[267] 104 Rf РЕЗЕРФОРДИЙ	[270] 105 Db ДУБНИЙ	[271] 106 Sg СИБОРГИЙ	[274] 107 Bh БОРИЙ	[277] 108 Hs ХАССИЙ	[278] 109 Mt МЕЙТНЕРИЙ	[281] 110 Ds ДАРМШТАДТИЙ	[281] 111 Rg РЕНТГЕНИЙ	[285] 112 Cn КОПЕРНИЦИЙ	[286] 113 Uut	[289] 114 Fl ФЛЁРОВИЙ	[289] 115 Uup	[293] 116 Lv ЛИВЕРМОРИЙ	[294] 117 Uus	[294] 118 Uuo

* ЛАНТАНОИДЫ	138,905 57 La ЛАНТАН	140,116 58 Ce ЦЕРИЙ	140,908 59 Pr ПРАЗЕОДИМ	144,242 60 Nd НЕОДИМ	[145] 61 Pm ПРОМЕТИЙ	150,36 62 Sm САМАРИЙ	151,964 63 Eu ЕВРОПИЙ	157,25 64 Gd ГАДОЛИНИЙ	158,925 65 Tb ТЕРБИЙ	162,500 66 Dy ДИСПРОЗИЙ	164,930 67 Ho ГОЛЬМИЙ	167,259 68 Er ЭРБИЙ	168,934 69 Tm ТУЛИЙ	173,054 70 Yb ИТТЕРБИЙ
* * АКТИНОИДЫ	[227] 89 Ac АКТИНИЙ	232,038 90 Th ТОРИЙ	231,036 91 Pa ПРОТАКТИНИЙ	238,029 92 U УРАН	[237] 93 Np НЕПТУНИЙ	[244] 94 Pu ПЛУТОНИЙ	[243] 95 Am АМЕРИЦИЙ	[247] 96 Cm КЮРИЙ	[247] 97 Bk БЕРКЛИЙ	[251] 98 Cf КАЛИФОРНИЙ	[252] 99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ	[257] 100 Fm ФЕРМИЙ	[258] 101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ	[259] 102 No НОБЕЛИЙ

Свойства элементов группы серы

Элемент	**S**	**Se**	**Te**
Атомный номер	16	34	52
Валентности	**–2, 0, +4, +6**	**–2, 0, +4,** +6	**–2, 0, +4, +6**
Радиус иона, Å	1.78 0.12	1.90 0.28	~2 0.62
Координационное число	XII IV	XII IV	XII IV
Распространенность, г/т			
- Земная кора	**1000**	**0.05**	**0.001**
- ультра-осн. г. п.	200	0,05	
- основные г. п.	250	0,05	
- средние г. п.	200	0,05	
- кислые г. п.	300	0,05	
- осадочные г. п.	400 600	0.05	
Вода океана, мг/кг	905	0,0002	10^{-8}
ПДК, питьевая вода, мг/кг	*сульфат* 500 *персульфат* 0,5 *сероводород* 0,003	0,01	0,01
Число минералов	1056	117	159
Добыча, т в год ***** - без США	**82 000 000** *сера и серная к-та*	**3 200 ***	**640 ***

Общие свойства элементов группы серы

- Элементы группы серы - халькофилы в классификации В.М.Гольдшмидта. Сера – главный халькофильный элемент.
- S в Земной коре является «малым» макроэлементом (1000 ppm); Se (0.05 ppm) и Te (0,001 ppm) – ультра-микроэлементы.
- Элементы группы – четные, их космическая распространенность относительно велика (в углистых хондритах группы CI серы, селена и теллура 6,26%, 18,6 и 2,3 ppm, соответственно). Мантия Земли кора сильно, на 3 порядка обеднена этими элементами. Обеднение относительно метеоритов проявлено и в Земной коре. Для серы оно частично маскируется обогащением Земной коры сульфатной серой.
- Природа дефицита халькогенидов в силикатной части Земли в настоящее время – предмет дискуссии. Наиболее вероятное объяснение – за время жизни Земли при дифференциации мантии произошло существенное перераспределение этих элементов из мантии в металлическое ядро.

Общие свойства элементов группы серы

- Элементы группы серы имеют сложные и многообразные химические свойства, и, соответственно, в природе проявляют сложное геохимическое поведение. Они имеют высокую электроотрицательность, и в основном существуют в природе в виде ионов с зарядом -2. В окислительных условиях они имеют валентности 0, +4 и +6. На поверхности и в верхней части Земной коры, находясь в своих высших валентностях (в виде сульфатов, селенитов, теллуратов), эти элементы проявляют литофильные свойства.
- В валентном состоянии -2, элементы группы серы преимущественно образуют ковалентные связи.
- Кислородные анионы, образованные этими элементами, дают ионные связи.

Общие свойства элементов группы серы

- Ионы с валентностью -2 имеют большие радиусы. В кристаллических решетках минералов они образуют плотнейшие упаковки (КЧ VIII и XII). Между S^{2-}, Se^{2-} и Te^{2-} проявлен сильный изовалентный изоморфизм. В этой валентности элементы группы серы не имеют изоморфных аналогов в других группах элементов, как для изо-, так и для гетеровалентного изоморфизма.
- Водородные соединения элементов H_2S, H_2Se, H_2Te – газы, сильно растворимые в воде. Летучесть этих соединений растет с повышением температуры.
- В водных растворах они образуют слабые кислоты H_2S, H_2Se, H_2Te, частично диссоциированные до HS^-, HSe^- и HTe^- в нейтральных и щелочных средах. Возможность полной диссоциации в растворе до ионов вида S^{2-} до сих пор дискуссионна. При повышении температуры степень диссоциации резко убывает, и эти кислоты в растворе присутствуют в основном в молекулярной форме.
- В высших валентностях радиусы ионов элементов очень малы, и они образуют тетраэдрические кислородные анионы (SO_4^{2-} и др.), относящиеся к сильным кислотам. В свободном состояние высокозарядные положительные ионы в водном растворе существовать не могут.

Общие свойства элементов группы серы

- Элементы группы серы характеризуются очень высокой минерагенностью. Это связано: а) с отсутствием изоморфизма с макроэлементами Земной коры в главном валентном состоянии -2, б) с существованием нескольких валентных состояний (около трети минералов серы и теллура приходится на сульфаты и теллураты).
- Минералы – халькогениды труднорастворимы в воде при низких температурах. В высокотемпературных растворах растворимость их существенно повышается (из-за комплексообразования металлов, в том числе – с лигандом HS^- и перехода анионов в молекулярную форму).
- Минералы – халькогенаты имеют умеренную и низкую растворимость в воде.
- Сера в формах HS^- и SO_4^{2-} - хороший комплексообразователь, особенно при высоких температурах. Комплексы вида $Au(HS)_2^-$ важны для переноса и отложения многих рудных металлов (Au, Ag, Cu, Pb). Комплексообразующие возможности Se и Te не изучены.

Общие свойства элементов группы серы

- Элементы группы способны образовывать летучие и растворимые соединения с органическим веществом. Для серы хорошо известны углеводородные соединения (меркаптаны – $(CH_3)_2S$ и др.), аминокислоты, белки и др. Установлен перенос селена из океана и почвы в атмосферу в форме $(CH_3)_2Se$ и $(CH_3)_2Se_2$. Органические формы селена установлены в бактериях, растениях и животных. В природных средах выявлена аминокислота селеноцистеин. Для теллура органические формы в природе не изучены.
- Сера имеет многообразные биохимические функции в живых организмах. Влияние на здоровье животных и человека выявлено для соединений селена. В отношении теллура данных нет.
- Установлены токсичность и острая токсичность для многих соединений S, Se и Te.
- Для S, Se и Te, как и для многих халькофильных элементов к настоящему времени проявилось сильное антропогенное влияние на биогеохимические циклы миграции. Техногенные потоки этих элементов сопоставимы по масштабам с природными.

Сера

- S – главный халькофильный элемент в природе.
- Химия серы сложна и многообразна. Помимо общих для группы свойств, рассмотренных ранее, в геохимическом поведении серы проявляется ряд дополнительных особенностей.
- Сера способна к образованию мостиковых ковалентных связей вида –S–S–. Это проявляется в минералах. Например, наряду с группой сульфидов (троилит FeS и другие) имеется группа дисульфидов (пирит FeS_2 и др.), в кристаллической структуре которых атомы серы образуют «гантель» S–S.
- В газообразном состоянии атомы серы образуют восьмичленную кольцевую молекулу S_8. Наряду с широко распространенным сероводородом H_2S установлено существование газообразных полисульфанов H_2S_n с числом n от 2 до 6, при этом атомы серы соединены в цепочки. Полисульфаны растворяются в воде с образованием ионов – полисульфидов.
- Сера с растворе образует *тио*-соединения. Примером этого являются тиосульфаты ($Na_2S_2O_3$). При формальном подходе расчет валентности серы дает +2. На самом деле в молекуле тиосульфата один атом серы имеет валентность +6, а другой -2. Тиосульфат можно структурно представить как анион SO_4^{2-}, в котором один из атомов кислорода заменен на серу SO_3S^{2-}.

Сера

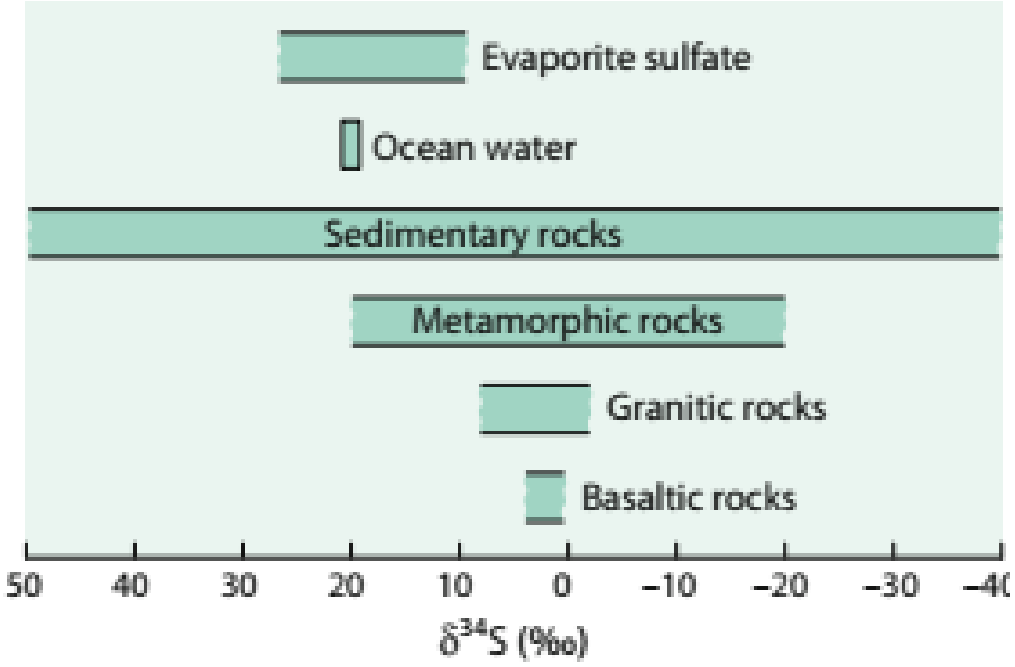
- Сера в валентном состоянии +4 дает образует оксид SO_2 – сернистый газ, токсичный, хорошо растворимый в воде (у Se и Te аналогичные соединения – твердые вещества).
- Летучие соединения серы – сероводород, его низкомолекулярные органические производные, SO_2, при повышенных температурах – элементарная сера.
- Кристаллохимический радиус иона S^{2-} 1.72 Å. Близость радиусов с Se^{2-} обеспечивает изовалентный изоморфизм с этим элементом в сульфидах. Ограниченный изоморфизм наблюдается для сульфатной серы SO_4^{2-} с ионами CO_3^{2-} и Cl^- в силикатах группы скаполитов, в которых эти анионы входят как дополнительные, а также – с PO_4^{3-} в магматическом апатите.
- С As и Sb сера образует комплексные анионы вида $[AsS_3]^{3-}$ и $[SbS_3]^{3-}$, имеющие важное значение для геохимии этих элементов.

Сера

- Сера, как главный халькофильный элемент, очень минерагенна. Обнаружено более тысячи минералов серы, из которых 1/3 приходится на сульфиды и дисульфиды, и еще 1/3 – на сульфаты. Многие минералы серы добываются как промышленные на различные металлы (Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Co, Sn, Mo, Ag, Sb, Bi, Hg, In).
- Наиболее важные минералы серы:
  - пирит - FeS_2 и пирротин – $Fe_{1-x}S$;
  - халькопирит - $CuFeS_2$, сфалерит - ZnS, галенит – PbS;
  - гипс - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и ангидрит – $CaSO_4$;
  - самородная сера – S.

Сера

- Сера имеет 4 стабильных изотопа: ^{32}S (95,04 %), ^{33}S (0,75 %), ^{34}S (4,20 %), ^{36}S (0,01%).
- В природу выявлены значительные вариации отношений изотопов ^{32}S и ^{34}S, достигающие 180‰ (от +120‰ до -65‰ – Hoefs, 2018). Начиная с 1950-х годов по этим двум изотопам серы накоплен огромный фактический материал, позволяющий охарактеризовать глобальную геохимическую изотопную систематику серы.



- В качестве изотопного стандарта для серы принят CD – сера троилита из метеорита Canyon Diablo.
- Мантия Земли и магматические породы глубинного происхождения имеют $\delta^{34}S$~0‰. В осадочной оболочке и гидросфере сера образует два изотопно- различных резервуара – сульфатный с $\delta^{34}S$=+20‰ (океан и сульфаты осадочных пород) и сульфидный с $\delta^{34}S$=-10÷-20‰ (пирит осадочных пород). По изотопному составу серы могут быть диагностированы источники, из которого сера поступает в геологические процессы.

Сера

- Образование изотопных резервуаров обязано процессу ***бактериальной сульфат-редукции***. Реакция сульфат-редукции суммарно записывается уравнением:

$$SO_4^{2-} + (CH_2O)_{орг.\ в\text{-}во} \rightarrow H_2S + 2HCO_3^-$$

- Эта реакция проходит с участием специфической физиологической группы бактерий, включающих несколько десятков родов. Большинство этих бактерий – строгие анаэробы. Реакция реализуется в природе в условиях ограниченного доступа кислорода (донные осадки, подземные воды, бескислородные морские бассейны, например, Черное море). Сульфат-редуцирующие бактерии распространены в богатых органическим веществом морских осадках и играют большую роль в процессах деструкции органического вещества.

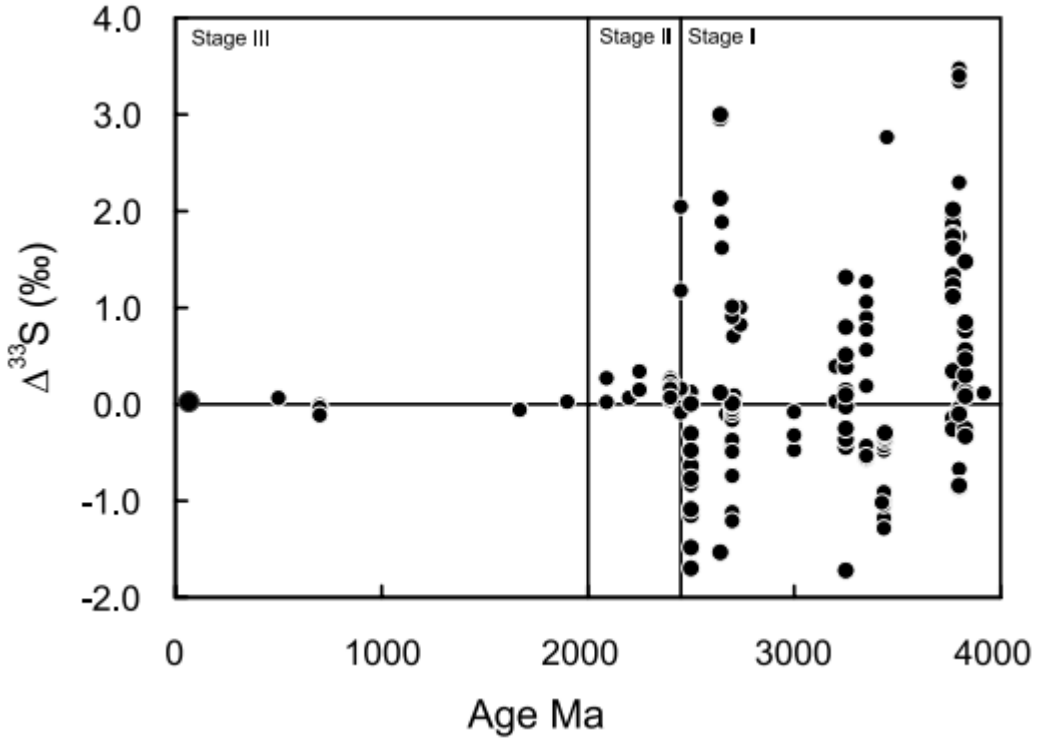
- Бактериальная сульфат-редукция сопровождается сильным кинетическим фракционированием изотопов серы - $\Delta^{34}S$ достигает -30÷-40‰. Поэтому вклад бактериальных процессов хорошо распознается по изотопному составу серы. Наиболее ранние проявления сульфатредукции в метаосадочных породах относятся к раннему архею (3,5 млрд. лет).

- При катагенезе нефтегазоносных толщ может протекать абиогенный процесс – термическая сульфат-редукция (ТСР). Изотопное фракционирование серы при ТСР меньше, чем бактериальное (порядка -10÷-20‰). ТСР сопровождается вхождением серы в состав нефти и газа таких толщ.

Сера

- Для практики геологических исследований важное значение имеют процессы равновесного фракционирования изотопов серы между сосуществующими минералами. По изотопному фракционированию между гидротермальными сульфидами определяются температуры гидротермального рудообразования.
- Исследования поведения малых изотопов серы - ^{33}S и ^{36}S в природе стали доступны геохимикам только в конце XX века. Полученные материалы еще недостаточны для широкого использования в практике геологических и экологических исследований.
- Малые изотопы серы в большинстве геологических процессов ведут себя аналогично главным, с поправкой на иное соотношение масс. Такой характер фракционирования имеет название «масс-зависимого» ($\delta^{33}S = 0{,}515 \times \delta^{34}S$). Отклонение от нуля величины $\Delta^{33}S$ ($=\delta^{33}S - 0{,}515 \times \delta^{34}S$) указывает на проявление «масс-независимого» фракционирования (MIF).
- Масс-независимой фракционирование изотопов S было выявлено экспериментально в процессах фото-химического диспропорционирования SO_2.

Сера



- В работе (Farkuhar et al., 2000) было обнаружено проявление этого эффекта в сульфатах архейских метаосадочных пород. В архейских породах с возрастом более 2,45 млрд. лет эффект MIF выражен очень хорошо, затем он резко ослабевает и исчезает в сульфатах пород моложе 2 млрд. лет.
- Современная интерпретация этой картины: в древней атмосфере земли SO_2 подвергался фотохимическому диспропорционированию ультрафиолетовым излучением Солнца. После появление озонового слоя на Земле этот процесс прекратился из-за блокирования ультрафиолетовой части спектра.

- Таким образом, наблюдаемое изменение характера $\Delta^{33}S$ знаменует переход атмосферу Земли в кислородное состояние («Great Oxygenation Event»).
- Применение величин $\Delta^{33}S$ и $\Delta^{36}S$ для решения других геологических задач сейчас находится в стадии исследований.

Сера

- В магматическом процессе сульфидная сера плохо растворима в силикатных расплавах, вследствие чего при остывании магмы она претерпевает **ликвацию** – отделение железо-сульфидной жидкости от силикатной. Расплав сульфида железа сильно экстрагирует из силикатной магмы многие элементы с халькофильными свойствами – Ni, Cu, Se, платиноиды, Au.
- Из-за большого удельного веса сульфидный расплав легко отделяется от силикатного, образуя донные линзы (Норильск) и обогащенные горизонты (в расслоенных интрузиях). Расплав может поступать в магматическую камеру уже двухфазным (силикатным + сульфидным), то есть ликвация возможна еще в промежуточных очагах на пути к поверхности (Норильск).
- Необходимое для ликвации количество серы может быть результатом ассимиляции. Рудоносные массивы Норильского рудного района, как показывают изотопные данные, ассимилировали значительное количество серы нижнепалеозойских ангидритовых толщ.

Сера

- В коровых магмах средне-кислого состава, помимо сульфидной серы, часть растворенной серы присутствует в высших валентных состояниях (+4 или +6). При снижении давления вблизи поверхности магмы отделяют газовую фазу, содержащую H_2S и SO_2.

- Выходы магматических газов на вулканах (фумаролы) часто образуют серные постройки из-за отложения самородной серы при охлаждении газа. (На фото – одна из многочисленных серных построек в кратере вулкана Эбеко (о.Парамушир).

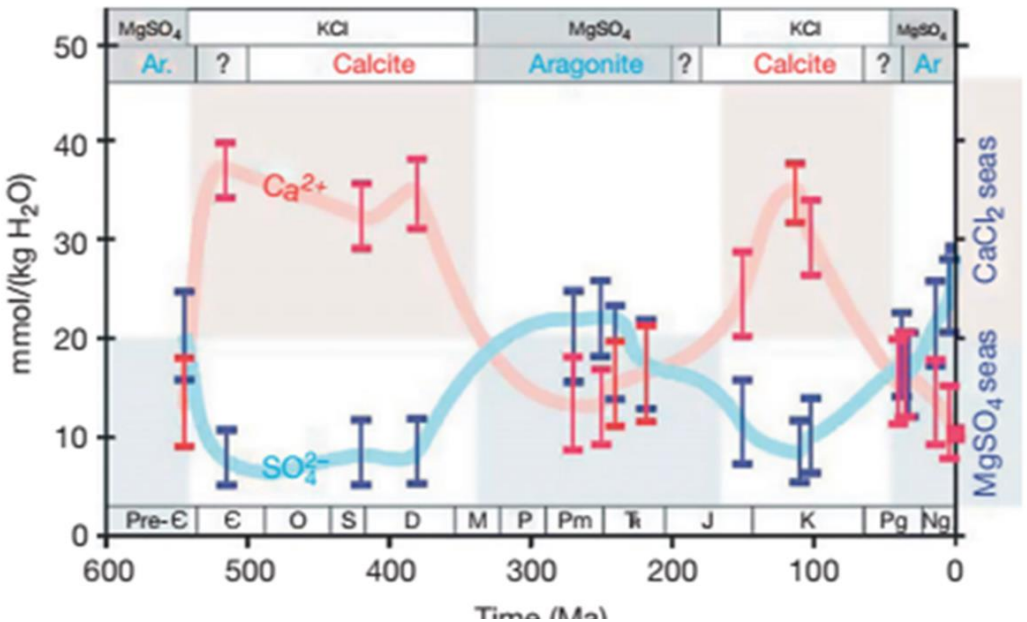
Сера

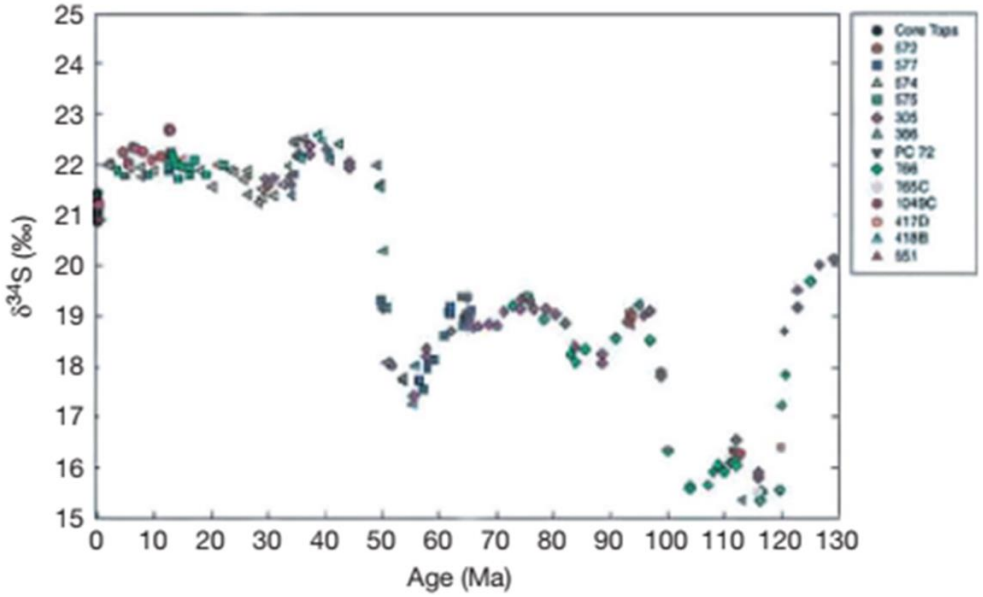
- Сульфидная сера – один из главных компонентов гидротермального процесса. В высокотемпературных гидротермах сера переносится в основном в молекулярной форме $H_2S°$, и частично – в форме гидросульфида HS^-. Последний является в этих условиях комплексообразователем для многих рудных металлов. Понижение температуры способствует диссоциации $H_2S°$, снижению устойчивости комплексов, и, как следствие, отложению сульфидных руд. Средне- и низкотемпературные гидротермальные месторождения являются промышленными источниками многих халькофильных элементов – металлов (Fe, Cu, Zn, Pb, Mo, Ag, Bi, Hg и др.), перенесенных в виде сульфидных комплексов.
- При выветривании сульфидные минералы легко окисляются в т.ч. – биологическим путем, с участием серобактерий. Образующиеся при этом сульфат-ион и промежуточные продукты окисления серы – очень хорошие мигранты; они переходят в поверхностные и подземные воды. Сульфат-ион – второй по значению анион речной воды.

Сера

- Сульфатная сера накапливается в воде океана; современная океанская вода содержит 2,7 г/кг сульфатов. Вывод серы из океана достигается двумя основными путями.
- 1. При образовании осадков сульфаты присутствуют в поровой воде. Если осадки содержат много органики, в них начинается бактериальная сульфат-редукция, и концентрация сульфатов в поровой воде падает. Это приводит к диффузии дополнительных сульфатов из придонной воды в осадки. Таким образом, осадки работают как «диффузионный насос». Содержания пиритной серы в таких отложениях в несколько раз больше, чем содержания серы в исходной поровой воде.
- 2. Образование эвапоритовых толщ. При упаривании морской воды примерно в четыре раза из нее начинается отложение гипса. Гипс и ангидрит – главные солевые минералы Земной коры, их количество в осадочной оболочке – около 1%. Этот механизм действует периодически, в геологической истории Земли были этапы интенсивного соленакопления.

Сера





- Содержание сульфатов в Мировом океане не было постоянным в течение фанерозоя (для более ранних эпох нет данных). По имеющимся реконструкциям оно менялось в диапазоне от 5 до 30 ммоль/кг (сейчас – 28 ммоль/кг).
- Изменение содержания сопровождалось вариациями изотопного состава сульфатов – $\delta^{34}S$ от +15 ‰ до +22 ‰.
- Природа таких колебаний до сих пор не имеет удовлетворительного объяснения.

Сера

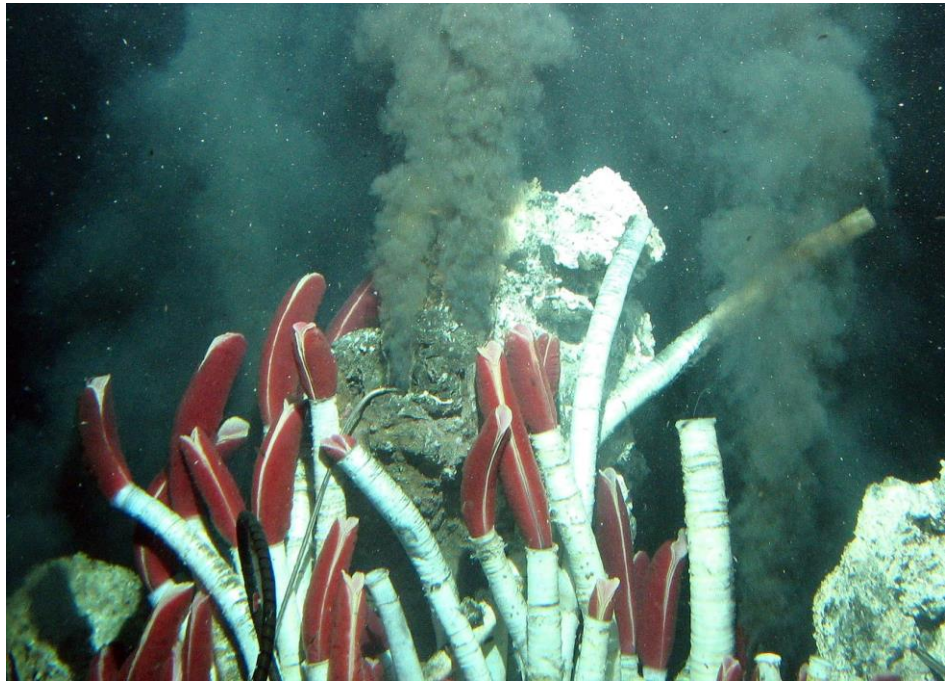
- Сера – один из основных биогенных элементов в природе. Биохимические функции серы разнообразны. Она входит в состав двух аминокислот (цистеина и метионина) из 20 базовых, и метионин – незаменимая аминокислота для человека. Сера входит в состав белков, участвуя в образовании их третичной структуры, ферментов и витаминов. В организме взрослого человека содержится около 2 г серы на 1 кг массы тела. Дефицит или избыток серы в природе не проявляется.
- В гидросфере, и особенно – в донных морских осадках сера может подвергаться бактериальному метилированию с образованием монометилсульфида CH_3SH и диметилсульфида $(CH_3)_2S$ (DMS). DMS – один из основных бактериальных метаболитов при разложении планктонного вещества, он легко переносится из водной толщи в атмосферу, где быстро окисляется кислородом воздуха до серной кислоты. По недавно полученным данным [Lana et al., 2011] этот процесс играет заметную роль биогеохимическом цикле серы.

Сера

- В природе широко представлены организмы (бактерии и археи), использующие соединения серы в своем энергетическом цикле, как при продукции органических веществ, так и при деструкции.
- К продуцентам относятся пурпурные и зеленые серобактерии – фототрофы, использующие энергию света для синтеза органического вещества из CO_2, при этом донором электронов выступает H_2S, с образованием элементарной серы. Пурпурные бактерии рассматриваются, как физиологические предшественники кислородных фотосинтезирующих организмов.
- Тионовые бактерии – хемолитотрофы, живущие за счет окисления H_2S, сульфидных минералов и элементарной серы кислородом воздуха. [Накопительные культуры тионовой бактерии *Thiobacillus ferrooxidans* широко используются в горнодобывающей промышленности для повышения эффективности кучного выщелачивания металлов – Au, Cu, U и др.]
- Главная группа деструкторов – сульфат-редуцирующие бактерии, использующие растворенный сульфат и некоторые другие соединения серы как акцепторы электронов, с образованием H_2S.

Сера

Удивительный пример «хемолитотрофного мира», основанного на цикле серы, дают нам глубоководные оазисы жизни вокруг подводных источников – курильщиков в срединных хребтах и на подводных вулканах. Первичными продуцентами в них выступают хемолитотрофные бактерии, окисляющие сероводород, водород и другие восстановленные газы, растворенные в горячих флюидах курильщиков. Окислителем при этом является кислород придонной воды. Редуценты в это мире – крабы, моллюски, креветки и др.



Необычайную приспособляемость организмов в биосфере демонстрирует одна группа обитателей этого глубоководного мира – кольчатые черви вестиментиферы. Эти животные существуют в симбиозе с хемолитотрофными тионовыми бактериями, поселяющимися в специальном органе в теле червя – трофосоме. Вследствие этого вестиментиферы эволюционно утратили кишечник. Вестиментиферы – единственная известная группа животных, не подверженная токсичному действию сероводорода.

Находки глубоководных оазисов жизни вокруг термальных источников на дне океана породили гипотезы о том, что именно в таких условиях на Земле могла зародиться жизнь.

При оценке таких гипотез следует иметь в виду, что высокая эффективность биологического круговорота в них обязана использованию растворенного в придонной воде кислорода, имеющего фотосинтетический источник, т.е. такой «глубоководный биокосм» является вторичным в биосфере Земли.

Сера

- Сера входит в состав токсичных соединений, как летучих, так и водорастворимых.
- Сероводород H_2S – одно из наиболее распространенных летучих соединений серы, поступая через органы дыхания в кровь, блокирует активные центры гемоглобина, что может приводить к гибели животных и человека.
- H_2S имеет сильный специфический запах, и обнаруживается человеком при содержаниях порядка 0,007 мг/м^3 воздуха. К сожалению, H_2S отравляет обонятельные клетки, и к его запаху быстро происходит «привыкание», что очень опасно. В России для H_2S установлена ПДК в воздухе рабочей зоны 0,008 мг/м^3.
- Следует иметь ввиду, что H_2S не сорбируется активированным углем, поэтому обычные модели противогазов его не задерживают.

Сера

- Сера и ее соединения чрезвычайно востребованы в современных технологиях. Наиболее важная для химической промышленности форма – серная кислота – 90 % потребления. [Использование сульфатов Са и Ва в строительстве и промышленности см. тему «Элементы 2 группы».]
- Основные потребители серы и ее соединений – производство суперфосфата (60%), основной неорганический синтез (25%), вулканизация каучука, переработка руд цветных металлов и др.
- Мировое годовое использование серы во всех формах в 2022 г. достигло 82 млн. т.
- Серу ранее добывали из месторождений различных генетических типов – вулканогенно-осадочных (до 50% - Турция), стратиформных озерных (Украина) и др. В настоящее время по сути единственный экономически оправданный источник – извлечение серы при переработке сернистых нефтей. Основными производящими странами являются Китай , США, Россия и Саудовская Аравия. (В последние два десятилетия мировой рынок серы затоварен).
- Масштабы использования серы и ее соединений человеком ведут к изменению ее глобального геохимического цикла. По некоторым оценкам, от 1/3 до 1/2 наблюдаемого речного стока сульфатов имеет антропогенный источник.

Сера

- **Экологические проблемы эмиссии соединений серы.**
- **Эмиссия сернистого газа SO_2** – один из основных негативных видов воздействий промышленности на окружающую среду. Она происходит при многих видах деятельности.
  - сжигание угля на тепловых электростанциях и в черной металлургии;
  - обжиг руд цветных металлов при пирометаллургическом переделе;
  - сжигание остатков попутного газа при подготовке нефти к транспортировке и перегонке.
- Следствие эмиссии SO_2 – кислотные дожди, повреждение растительности, воздействие на человека.
- Пути снижения эмиссии SO_2:
  - перевод ТЭС на газ;
  - очистка отходящих газов распылительной абсорбцией суспензии извести (при этом образуется большое количество отхода – сульфита кальция; экономически оправданного способа его утилизации до сих пор нет).

Сера

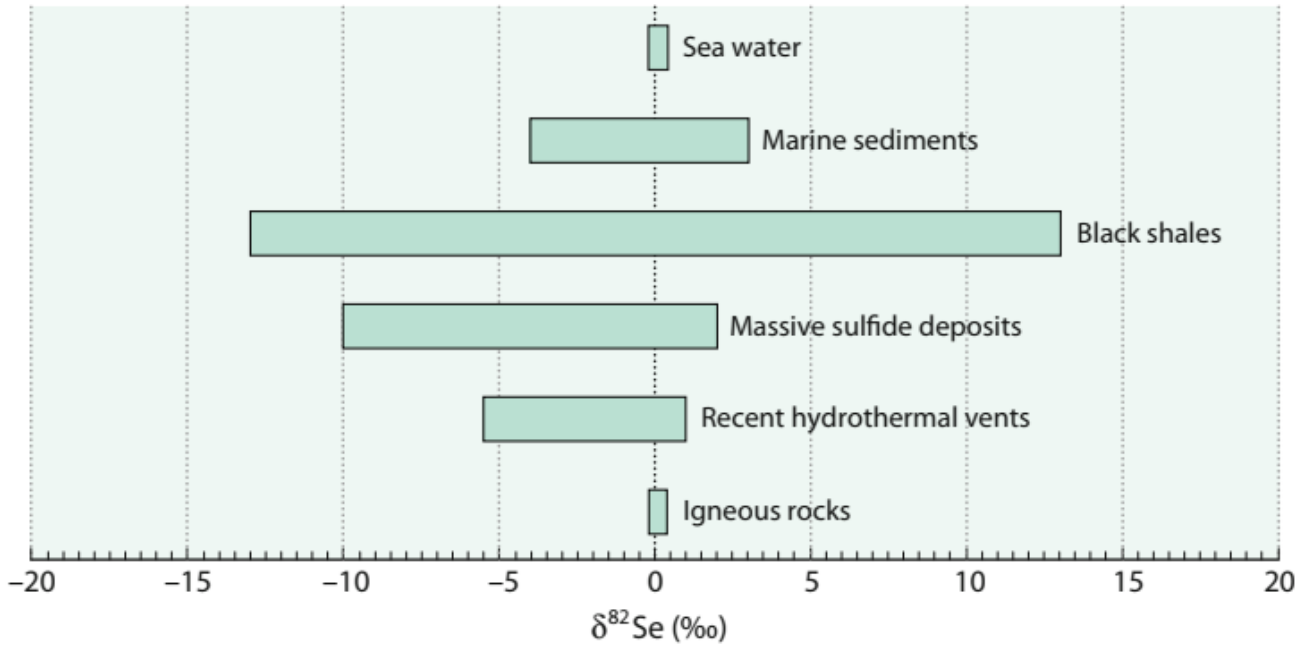
- **Кислотный дренаж на горнорудных предприятиях.**
- При добыче, обогащении и переработке сульфидных руд не достигается полного извлечения сульфидов, и в отвалы и хвосты обогащения поступает материал с остаточными их содержаниями. При хранении происходит постепенное окисление сульфидов , и из-под отвалов вытекает дренажные раствор, имеющий кислую и ультра-кислую реакцию из-за присутствия серной кислоты. Близкие процессы происходят в шахтных водах.
- Образующийся кислотный дренаж должен быть нейтрализован, а солевая нагрузка (обычно содержащая растворенные тяжелые металлы) переведена в немиграционные формы.
- Наиболее эффективный метод нейтрализации – внесение суспензии извести. Замена извести на карбонат кальция (крошку или щебень), как показала практика, не дает требуемого результата из-за кольматации поверхности карбоната гипсом.

Селен

- Se – халькофильный элемент, вследствие низких концентраций и изоморфизма с серой относится к категории рассеянных ультра-микроэлементов.
- Химия селена в основном повторяет химию серы. Селен отличается бóльшей склонностью к образованию окисленных форм. Геохимическое его поведение изучено существенно слабее, чем у серы.
- Кристаллохимический радиус иона Se^{2-} (1.90 Å) немного больше , чем у S^{2-} (1.72 Å), поэтому изовалентный изоморфизм между элементами проявляется при высоких температурах, и заметно ухудшается в условиях поверхности Земли. В высших валентностях разница в свойствах уже велика, и изоморфизма для этих состояний с серой не фиксируется.
- Селен имеет 117 собственных минералов, относящихся к классам селенидов и селенитов, из которых единственный сколько-нибудь распространенный – клаусталит – PbSe. Добывается селен попутно из сульфидных минералов, главным образом – из халькопирита медно-порфировых месторождений.

Селен

- Селен имеет 6 стабильных изотопов с массами от 74 до 82 (главный ^{80}Se, 49.82%). Из-за большой разницы масс изотопов фракционирование пары изотопов ^{82}Se и ^{76}Se оказалось в природных объектах достаточно заметным.



- По имеющимся данным, фракционирование наблюдается в процессах бактериального восстановления и окисления селена, а также – при абиогенном восстановлении селенатов. В последние годы изотопию селена пытались использовать при расшифровке процессов, связанных с «Great Oxygenation Event» (однако, существенных результатов еще не получено).

Селен

- Поведение Se в геологических процессах в значительной степени повторяет судьбу серы. В магматическом процесса селен участвует в ликвации, и при кристаллизации сульфидного расплава рассеивается в главных сульфидах – пентландите, халькопирите и др. Имеются сведения об увеличении концентрации селена в процессе кристаллизации норильских сульфидных руд, вплоть до появления собственного минерала клаусталита.
- В вулканических процессах поведение Se отличается от S – сера существенно переносится в газовой фазе в виде SO_2, тогда как SeO_2 – нелетучее (твердое) вещество, плохо растворимое в воде.
- В гидротермальном процессе селен(II) хорошо переносится раствором и рассеивается в сульфидах.
- При выветривании селен хуже окисляется в сравнении с серой, и его подвижность в виде иона селенита меньше, чем у сульфата. В результате селен немного обогащает коры выветривания и почвы. В корах выветривания диагностированы собственные минералы – селениты. В поверхностных водах селен - умеренный мигрант.

Селен

- Селен является жизненно необходимым микроэлементом. Se входит в состав активных центров некоторых белков в виде аминокислоты селеноцистеина. При избытке селен может конкурировать с серой, занимая ее позиции в аминокислотах и белках.
- Обнаружены эндемические эффекты, связанные как с избытком, так и недостатком селена в окружающей среде.
- В Северном Китае около 100 лет назад описана болезнь Кешана - эндемическая кардиомиопатия (заболевание сердца), связанная с низким содержанием селена в почве и продуктах питания местного производства. Это заболевание зафиксировано также в Тибете и Забайкалье.
- Повышенные количества Se в питании человека вызывают специфическое заболевание - хронический селеноз, сопровождающийся потерей массы тела, дерматитами, расстройством желудочно-кишечного тракта, снижением плодовитости и пренатальными уродствами.
- В Южной Америке (Колумбия) и США (Южная Дакота) обнаружена «щелочная болезнь» лошадей, оказавшаяся проявлением хронического селеноза эндемической природы.
- По соединениям селена установлены ПДК в питьевой воде и в воздухе рабочей зоны.

Селен

- **Использование.** Селен применяется для производства окрашенных сортов стекла (40%), для микроудобрений и кормовых добавок (25%), в качестве пигмента красок, как полупроводниковый материал в электронике и др.
- **Добыча** селена довольно быстро растет и составляет в настоящее время 3.2 тыс. т. в год. Селен в основном извлекается попутно при переработке медных руд. При этом доля извлекаемого селена очень невелика (порядка 5%), основное количество Se исходных руд захороняется в хвостах обогащения.
- Основными промышленными производителями Se являются Китай и Япония.
- **Экологические проблемы.**
- Основные источники эмиссии Se в биосферу – сжигание угля и нефти (более 4 тыс. т в год) и выбросы цветной металлургии (1,5 тыс. т в год). Это существенно больше природных потоков (глобальный речной сток Se – 2.6 тыс. т в год). В настоящее время селен накапливается в биосфере.
- Известны антропогенные биогеохимические провинции с избытком селена (Китай - использование в качестве удобрения золы от углей, концентрирующей Se).

Теллур

- Te – халькофильный элемент, вследствие низких концентраций относится к категории ультра-микроэлементов. Геохимически теллур недостаточно изучен.
- Химия теллура во многом похожа на химию серы, но теллур проявляет также свойства полуметалла, и больше склонен к переходу в высшие валентности.
- Кристаллохимический радиус иона Te^{2-} (~2 Å) заметно больше, чем у S^{2-} (1.72 Å), и изовалентный изоморфизм между элементами ограниченный, проявляется при высоких температурах, и заметно ухудшается в условиях поверхности Земли. В высших валентностях изоморфизма с соединениями серы нет.
- Теллур имеет более 150 собственных минералов, что удивительно для такого редкого микроэлемента. Большая часть минералов относится к классам теллуридов и сульфотеллуридов, около 1/3 – теллуритов и теллуратов. Минералы теллура в виде микроскопических выделений регулярно фиксируются в сульфидных рудах.
- Из собственных минералов относительно часто встречаются гёссит Ag_2Te, алтаит PbTe, петцит Ag_3AuTe_2, тетрадимит Bi_2Te_2S.

Теллур

- Te имеет 8 стабильных изотопов с массами от 120 до 130 (главные ^{128}Te, 31,6% и ^{130}Te, 33,7%). Фракционирование изотопов теллура в природе не зафиксировано.
- В магматическом процессе теллур не концентрируется.
- В большинстве проявлений гидротермального процесса теллур рассеивается. Однако, в среднетемпературном классе известен золото-теллуридный тип месторождений с большими запасами золота (Калгурли, Австралия; Комсток и Голдфилд, США). Природа этих месторождений и поведение теллура при их формировании недостаточно изучены. Предполагается, что разделение S и Te может быть связано с кипением, при котором H_2S отгоняется в паровую фазу, в отличие от сильно диссоциированного Te^{2-}.
- При выветривании и в осадочном процессе теллур рассеивается.
- Биохимические функции теллура неизвестны, и он считается экологически безразличным элементом.

Теллур

- **Использование.** Из-за того, что теллур ультра-микроэлемент, он довольно дорогой, и его использование в технике долгое время было очень ограниченно. Объем добычи теллура резко увеличился, начиная с 2004 г., от примерно 150 т до 640 т в 2022 г. вследствие внедрения новых технологий изготовления солнечных батарей с использованием теллурида кадмия (CdTe) и термоэлектрических элементов с теллуридом висмута (BiTe). На эти цели в настоящее время используется около 40 и 30 % производимого теллура, соответственно. Теллур также используется для получения специальных сплавов и др. Основным производителем является Китай.
- Добыча теллура идет в основном попутно из гидротермальных медных руд. Доля извлекаемого теллура очень невелика, в большинств горнорудных производств он рассеивается.
- По имеющимся оценкам, в хвосты обогащения горнорудных производств уходит около 10 тыс. т Te в год, и еще около 1 тыс. т рассеивается в виде стоков и пыли при переработке медных и цинковых руд. В результате доля целевого использования Te составляет всего несколько процентов от извлечения из недр.