

Сульфаты

Брошанит, Лаврион, Греция
<https://www.mindat.org/>

Сера

Атомный номер 16

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

		16
S		
СЕРА		
32.06		6
$3s^2 3p^4$	8	2

Степени окисления

S^{2-} - сульфиды (*в восстановительных условиях*)

S^0 – самородная сера

S^{4+} - сульфиты

S^{6+} - сульфаты (*в окислительных условиях*)

Сульфаты

Сульфаты – более 300 минеральных видов

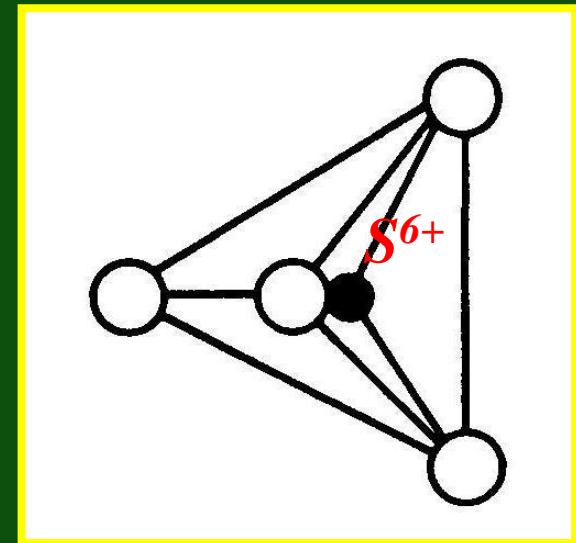
Селенаты – 3

Теллураты - 51

Сульфаты - тетраэдрический радикал $[SO_4]^{2-}$

Островные минералы, со слоистыми (гипс, гр. барита), цепочечными (мирабилит) и др. мотивами;

Изоморфные замещения обычно ограничены, широко распространены гидроксил- и водосодержащие сульфаты.



Генезис

Сульфаты формируются в окислительных условиях. В подавляющем большинстве образуются в экзогенных процессах (галогенез; зоны окисления и коры выветривания), в меньшей степени – в эндогенных (вулканические возгоны, метасоматиты, гидротермальные образования).

Сульфаты

1. Безводные сульфаты без дополнительных анионов.

Группа барита, ангидрит, тенардит

2. Водные без дополнительных анионов.

Гипс, мирабилит, купоросы, квасцы

3. Безводные сульфаты с дополнительными анионами.

Группа алюнита, брошанти

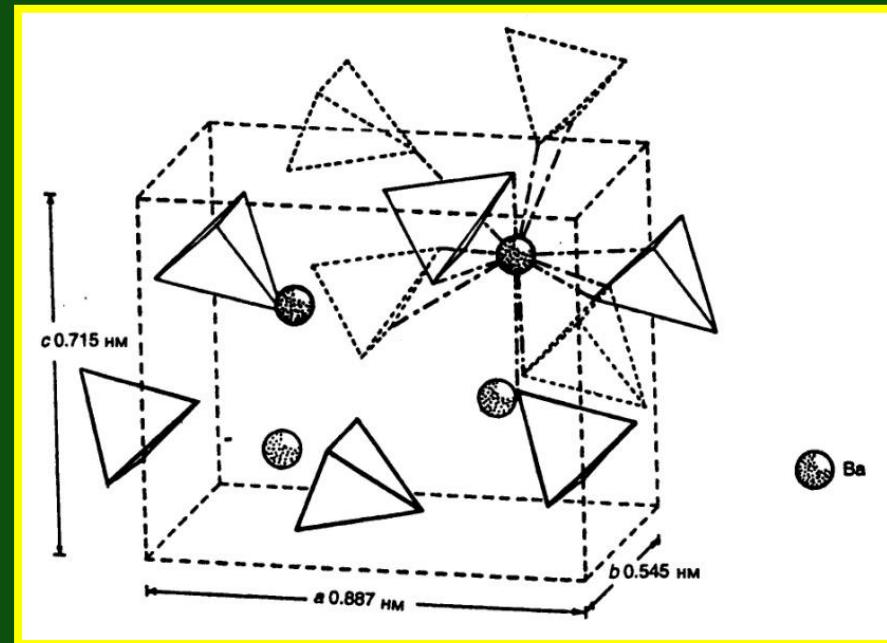
4. Водные сульфаты с дополнительными анионами (*редки*)

Безводные сульфаты без дополнительных анионов

Группа барита

Ромбические сульфаты с общей формулой AXO_4

- Англезит $PbSO_4$
- Барит $BaSO_4$
- Целестин $SrSO_4$
- *Хашиимит* $Ba(Cr, S)O_4$

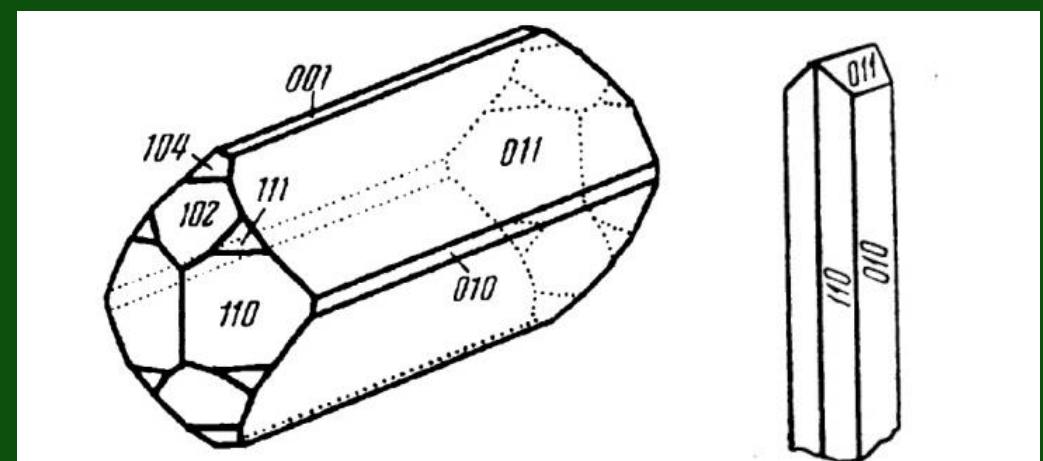
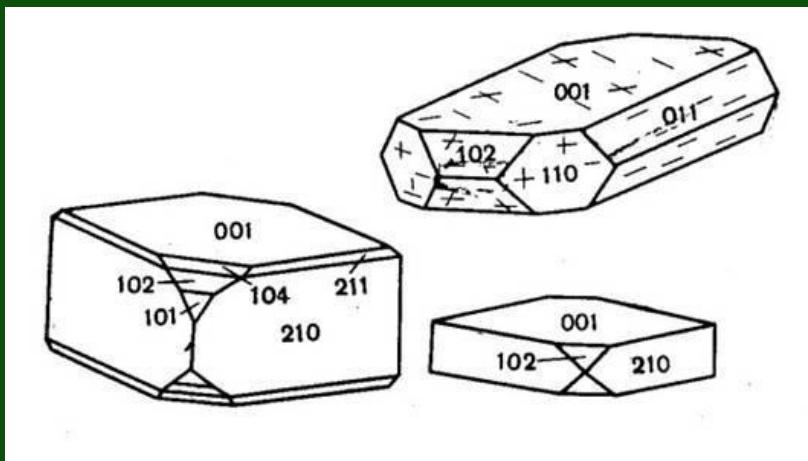


Структура: крупные катионы (Ba , Sr , Pb) окружены 12 ионами O^{2-} ($KЧ = 12$), которые принадлежат ближайшим группам $[SO_4]^{2-}$. Параллельно (001) проходит плоскость наименее прочных связей.

Барит

Выделения барита

- *Обычно уплощенные, таблитчатые, реже призматические, кристаллы;*
- *Друзы, пластинчатые, зернистые и натечные агрегаты, сферолиты, псевдоморфозы*



Барит



Колорадо, США



Перу

Барит

Друза расщеплённых
пластинчатых кристаллов барита.
Белая речка



Сноповидный сросток
кристаллов барита на
родохрозите в
раковине. Керченское
м-ние.

Сферолиты барита



geo.web.ru/druza



Баритовые «розы»



Оклахома, США



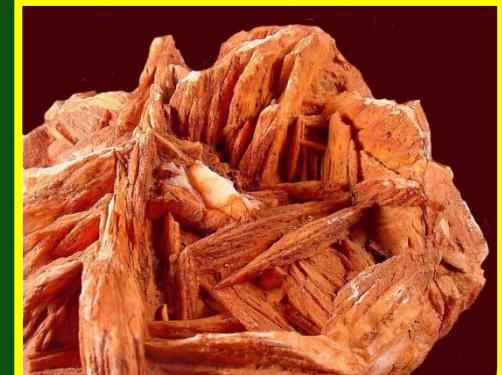
Барит

Изоморфные примеси: $Ba \rightarrow Sr$ (до почти 30 % - целестинобарит), Ca, Pb, REE (но обычно без примесей);

Радиобарит $(Ba, Ra)SO_4$ – встречен в молодых образованиях

Бесцветный, снежно-белый, иногда желтоватый, голубоватый, красноватый, реже коричневый;

Окраска обусловлена дефектными радикалами (SO_4^- , SO_3^- , SO_2^- , S_2^-) и механическими включениями гематита, сульфидов, органического вещества; часто зональный.



Генезис и применение барита

Барит – наиболее распространенный минерал Ва

Генезис:

- средне- и низкотемпературные гидротермальные образования (жильные; стратиформные);
- гипергенные образования (конкремции и «розы» в глинистых породах, баритовая «сыпучка»)
- накапливается в россыпях

Применение:

- барит - основной источник Ва и его соединений;
- благодаря высокой плотности (4,5) - утяжелитель промывочных растворов при бурении скважин (увеличение давления на нефтегазоносные пласти для затруднения выбросов нефти и газа при бурении);
- поглотитель рентгеновского излучения;
- изготовление белил;
- бумажная, резиновая и химическая промышленности.

Целестин $Sr[SO_4]$

Название от латинского «целестис» - небесный

Изоморфные примеси Ca и Ba

Цвет голубой (дефектные радикалы), реже бесцветный и белый, иногда желтоватый или красноватый (механические примеси)



Формы выделения - призматические и уплощенные кристаллы, друзы, конкреции, параллельно-шестоватые агрегаты, зернистые и намечные агрегаты, пойкилитовые кристаллы

Целестин



Друза кристаллов
целестина. Мичиган, США



Кристаллы целестина, Мадагаскар



Друза целестина на
самородной сере, Польша

Целестиновая жеода, Мадагаскар



Целестин



Сросток пойкилитовых
кристаллов целестина,
Казахстан



Радиально-лучистые агрегаты кристаллов целестина
(*«chrysanthemum stones»*) в аргиллите. Китай.

Целестин

- *Генезис:*
*хемогенно-осадочный (соляные залежи,
скопления в карбонатных толщах)*
*реже встречается в гидротермальных
жилах*
- *Целестин - основной источник Sr !!!*

Англезит $Pb[SO_4]$

Изоморфные примеси – Ва
(баритоанглезит $\sim 8,5$ мас.% BaO)

Характерна высокая плотность и
сильный алмазный блеск



Англезит, Цумеб, Намибия



Англезит,
Марокко



Генезис англезита

Типичный минерал зон окисления сульфидных галенит-содержащих месторождений. Благодаря низкой растворимости $PbSO_4$ выделения англезита локализуются непосредственно в измененных рудах, тогда как Zn, Cu, Fe в сульфатной форме выносятся. Происходит разделение полиметаллов и обогащение кор выветривания Pb. *Вместе с другими свинцовыми минералами Pb окисленных руд служит сырьем на Pb.*



Англезит на галените



Галенит, замещенный англезитом

Ангидрит $Ca[SO_4]$

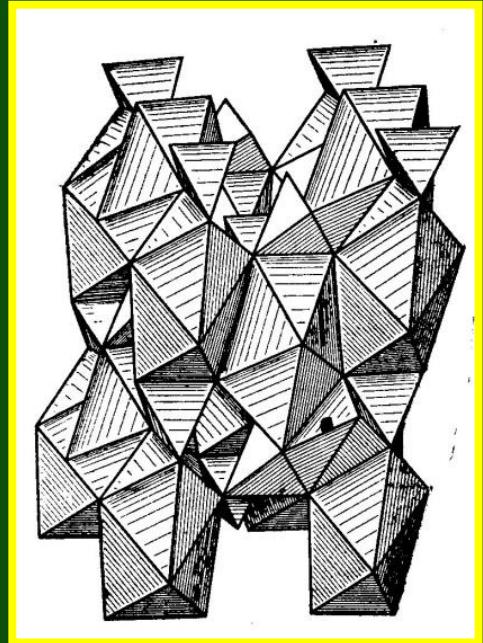
Название связано с отсутствием в составе воды

*Структура: полиэдры CaO_8 ($KЧ Ca^{2+} = 8$),
чередуются с соединяющими их $[SO_4]^{2-}$ -
тетраэдрами (подобна циркону, ксенотиту),
ромбическая сингония*

*Зернистые, мраморовидные массы, шестоватые
агрегаты; редко кристаллы
(толстотаблитчатые)*

*Изоморфные примеси (< 1 %): $Ca \rightarrow Mg, Ba, Sr$,
 Mn^{2+} , REE (до 0,1 в сумме), отмечаются примеси
 B , P . Установлены ваканции кислорода и
радиационные центры (например SO_4^-).*

*Цвет обычно белый, сероватый, сиреневый
(радиационная окраска)*



Ангидрит

Генезис:

- **эндогенные образования**

– магматические, метаморфические и метасоматические (грейзены, скарны) породы, гидротермальные месторождения (зоны ангидритизации в сотни метров).

Температура кристаллизации ангидрита:

гнейсов Намибии в ассоциации с пироксеном, кварцем и полевым шпатом – 700°C

метаморфитов Алдана – до 500°C,

Норильских медно-никелевых месторождения – 500

гидротермальных месторождений – 150-250

Скопления ангидрита – корневые (глубинные) части гидротермальных систем. Появление большого количества ангидрита – часто признак затухания промышленного оруденения. Повышенные концентрации примесей и центров – типично для гипогенного ангидрита

- **хемогенно-осадочный минерал**

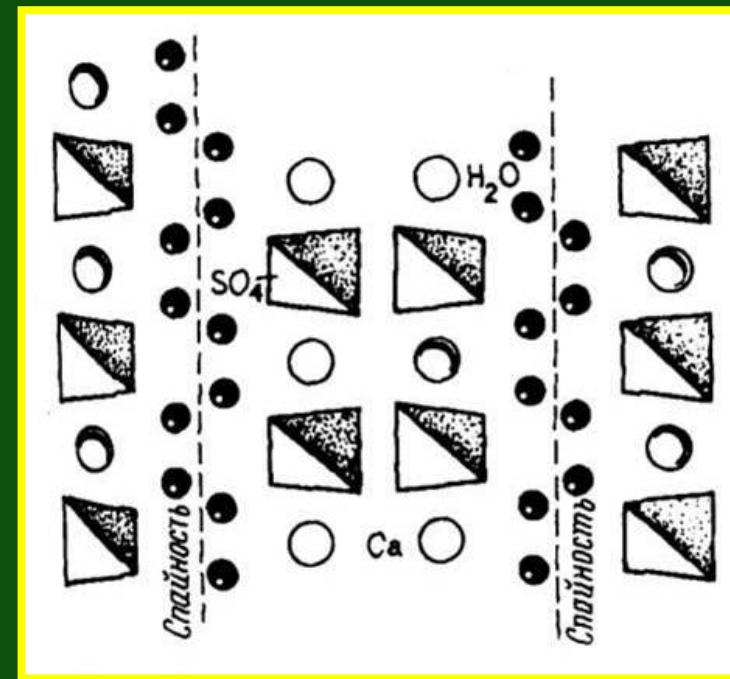
Водные сульфаты без дополнительных анионов

Гипс $Ca[SO_4] \cdot 2H_2O$

*Субслоистая структура –
полиэдры $CaO_6(H_2O)_2$ ($KЧ_{Ca} = 8$);
двойные слои из ионов Ca^{2+} и
 $[SO_4]^{2-}$ -тетраэдров с молекулами
 H_2O по периферии $\parallel \{010\}$; с этой
особенностью связана весьма
совершенная спайность по $\{010\}$*

Моноклинная сингония

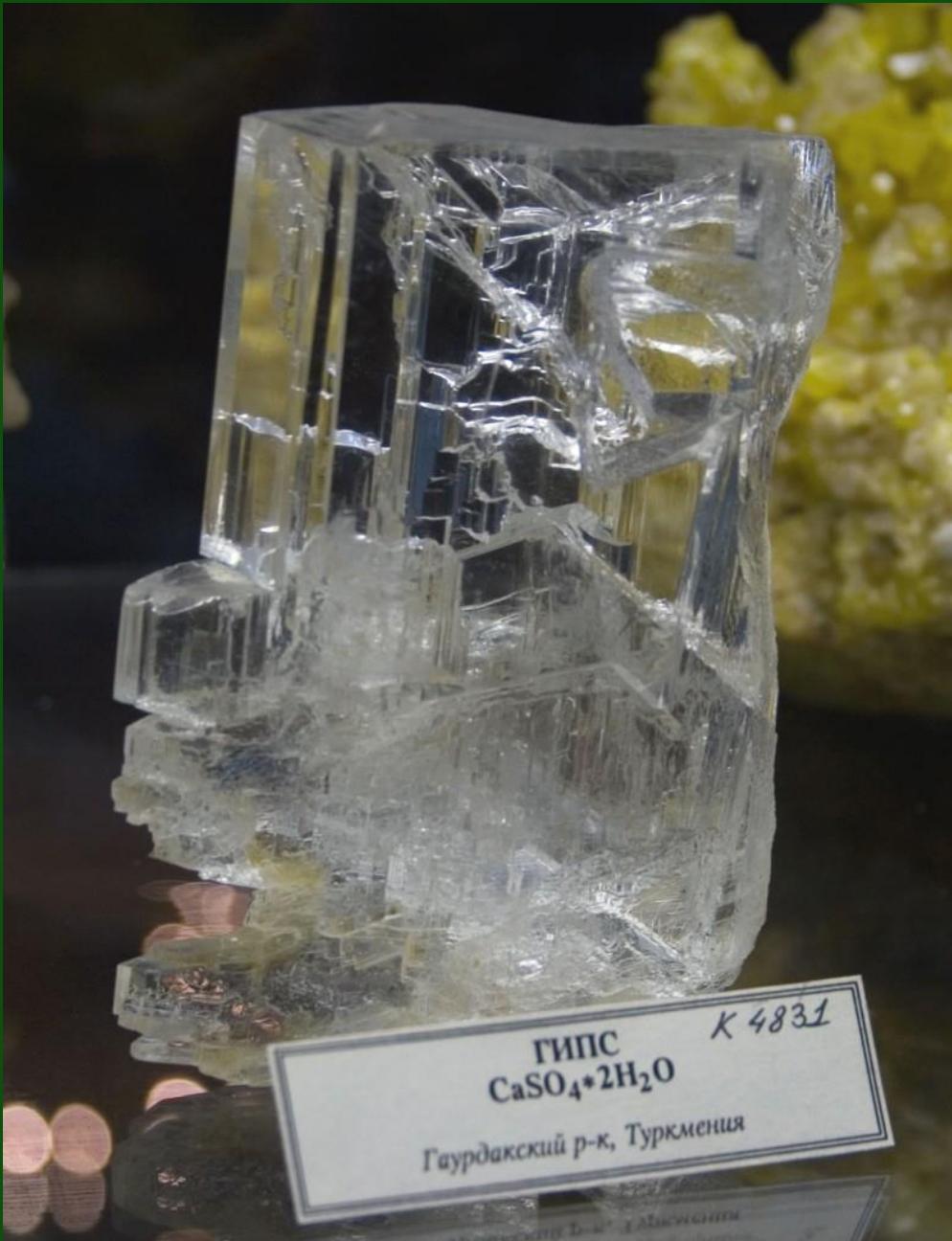
*Бесцветный, снежно-белый до серого, желтоватый и др.
Окраска связана с радиационными центрами и
механическими примесями*



*Структура гипса и
положение в ней плоскости
спайности*

Выделения гипса

*Обычно таблитчатые,
уплощенные по {010}
кристаллы, реже
удлиненные,
призматические;*



Обр. ММФ РАН

Выделения гипса



Друзы кристаллов гипса, Мексика

Выделения гипса



Кристаллы гипса, Испания



Гигантские кристаллы (до 11 м) гипса, р-к Найка, Мексика



Гигантские кристаллы (до 11 м) гипса, р-к Найка, Мексика

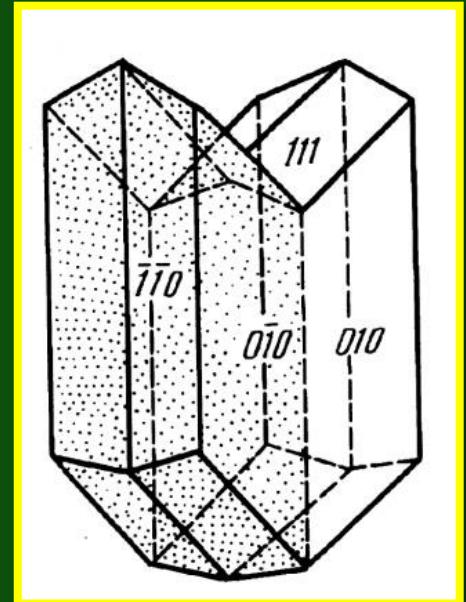


Гигантские кристаллы (до 11 м) гипса, р-к Найка, Мексика

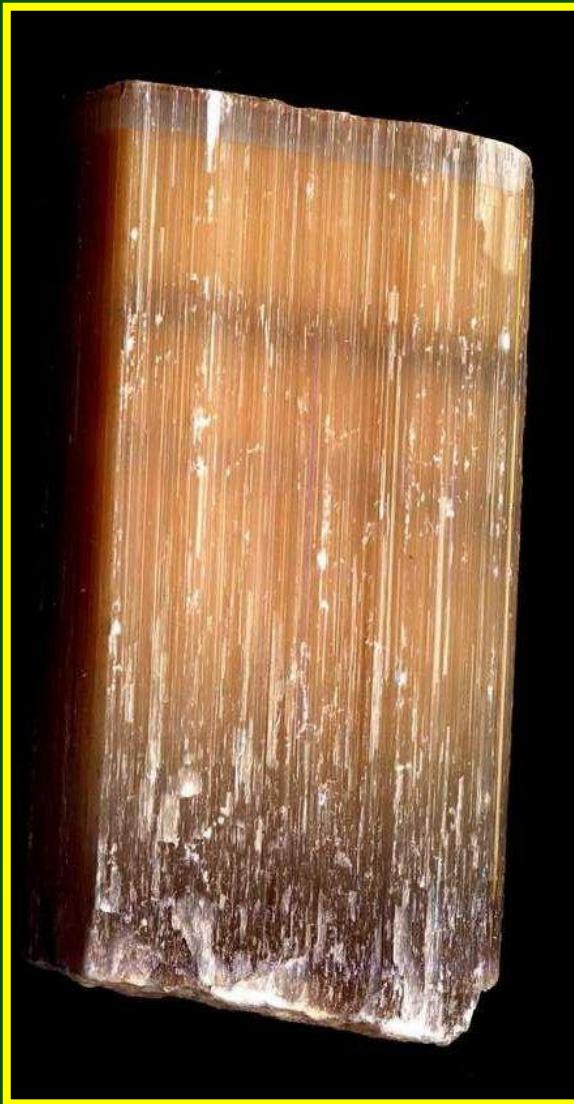


Выделения гипса

Двойники «ласточкин хвост»
по $\{100\}$ и по $\{101\}$



Выделения гипса



*Алебастр – сплошные
мелкозернистые, плотные и
мраморовидные массы*

*Селенит- параллельно-волокнистая разновидность гипса с
шелковистым блеском*

Выделения гипса

Пойкилитовые кристаллы и конкреции (розы) в осадочных породах (пески, глины)



Кристалл гипса с включениями
(структурой "песочных часов").
Австралия.



Выделения гипса - антолиты

Антолиты – с греч. каменные цветы. Термин впервые был использован М.Н. Малеевым

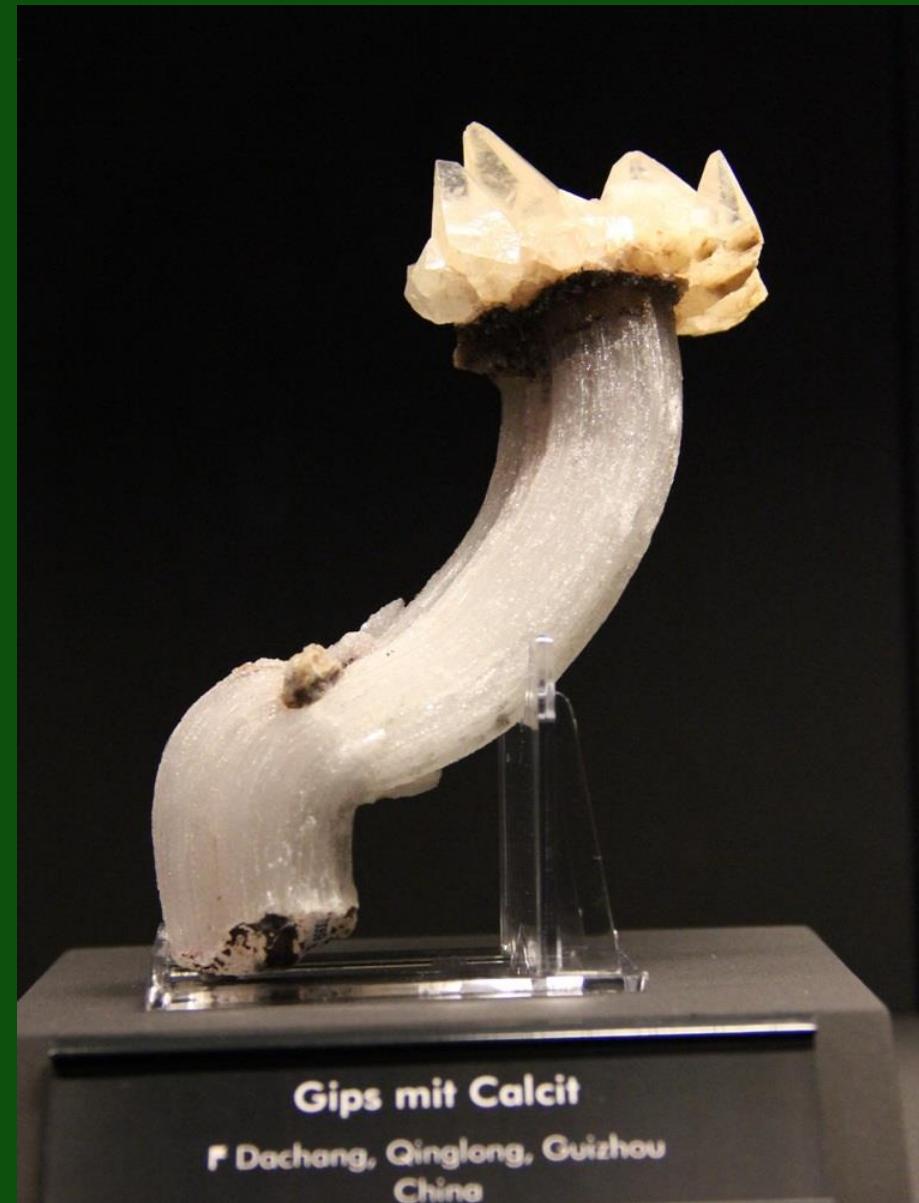


Антолиты гипса. Бу-Бекер, Марокко.



Антолиты гипса. Аризона , США

Выделения гипса - антолиты

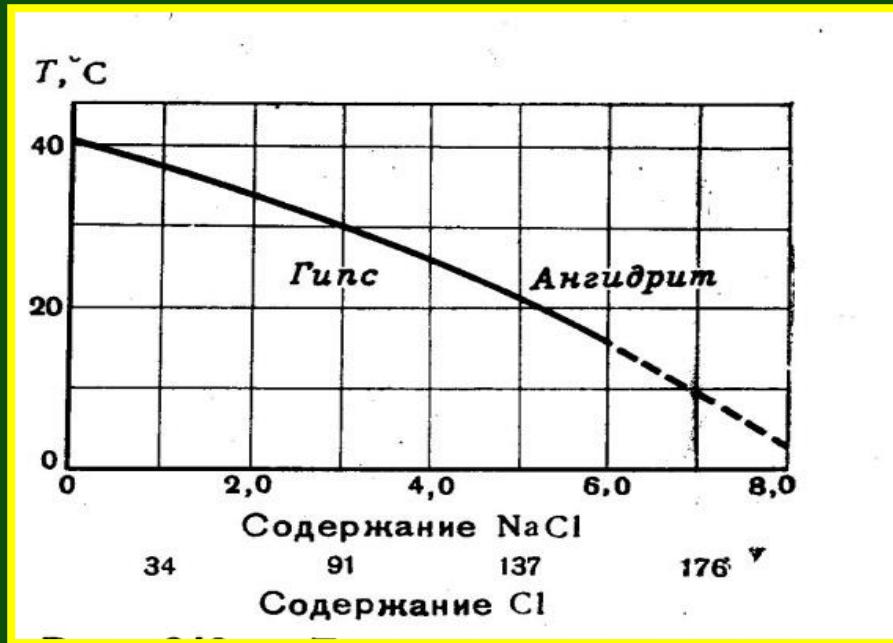


Гипс с кальцитом, Китай. Образец: Музей Terra mineralia, Германия. Фото Д. Тонкачев

<http://geo.web.ru/druza>

Генезис гипса

Гипс и ангидрит - типичные минералы хемогенных галогенных осадков (эвапоритов); их соотношение определяется T и соленостью воды



Зависимость T перехода гипс \leftrightarrow ангидрит от концентрации NaCl и T

Кроме того, гипс образуется в корах выветривания разных пород и в зоне гипергенеза сульфидных месторождений (за счет окисления сульфидов); образуется при гидратации ангидрита с значительным увеличением объема (до 30 %); редко гидротермальный

Изменение гипса

Гипс слабо растворим в воде – карст.

Гипс при нагревании и с увеличением давления (более 100-150 м) теряет воду и переходит в ангидрит. При этом породы уменьшаются в объеме и высвобождается вода.

При переработке микроорганизмами за счет гипса образуется самородная сера.



Использование

Строительный материал, поделочный камень.

Семейство купоросов



Обычно сплошные массы, корки, налеты, прожилки; встречаются в виде антолитов, шестоватых агрегатов и сталактитовых форм.

Типичные минералы зон окисления рудных месторождений, некоторые минералы встречаются в эвапоритах.

Не устойчивы на поверхности, т.к. легко растворимы в воде!

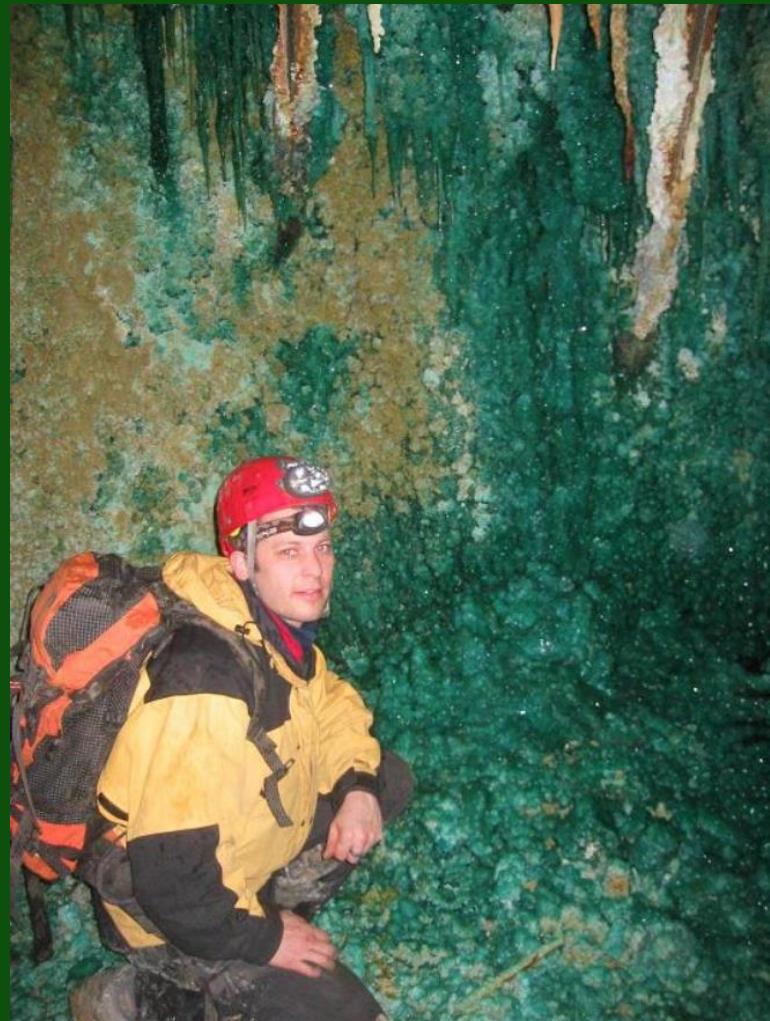
Легко теряют или приобретают молекулы воды!

Группа мелантерита



$M = Mg, Fe, Mn, Co, Cu, Zn.$

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – мелантерит



Мелантерит. Algares deposit, Portugal
www.mindat.org

Группа эпсомита

$M^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$, ромб.

$M = Mg, Zn, Ni$.

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – эпсомит

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – госларит

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – моренозит



Госларит.
Rammelsberg
mine, Goslar, Lower
Saxony, Germany

Hodruša-Hámre (Hodritsch), Banská
Bystrica Region, Slovakia

www.mindat.org

Группа гексагидрита



M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn.

Гексагидрит $MgSO_4 \cdot 6H_2O$



Zastávka, Brno, South Moravia
Region, Czech Republic

Группа халькантита



M = Mg, Cu, Mn, Fe.

Халькантит $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

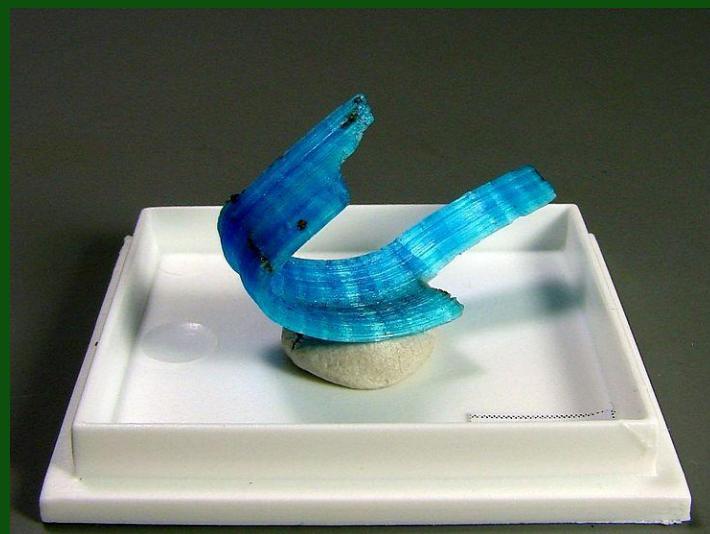


Planet Mine, Planet, Santa Maria
District, Arizona, USA

Халькантит



Aztec Mine, Aztec Gulch, Alum
Gulch, Harshaw District, Patagonia
Mts, Santa Cruz Co., Arizona, USA



Группа роценита



$M = Mg, Mn, Fe, Co, Zn, Cd.$



In den Dellen quarries, Rhineland-Palatinate, Eifel
Volcanic Fields, Germany



Роценит с пиритом.
Hagendorf South Pegmatite (Cornelia
Shaft; Hagendorf South Open
Cut), Bavaria, Germany

Бонаттит



Светло-голубой бонаттит, замещающий
кристалл халькоцианита CuSO_4
Толбачик, Камчатка

Сандерит



*Весьма редкий
минерал*

Группа кизерита



$M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ и Mn^{3+} (серрабранкаит $Mn^{3+}PO_4 \cdot H_2O$)

Кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$



Hansa Mine, Hanover, Lower
Saxony, Germany

Сомольнокит $FeSO_4 \cdot H_2O$



Clara Mine, Baden-Württemberg,
Germany

Сульфаты Na – тенардит $\text{Na}_2[\text{SO}_4]$ и мирабилит (глауберова соль) $\text{Na}_2[\text{SO}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Обычно бесцветные, прозрачные.

*Легко растворяются в воде,
горько-соленый вкус.*

*Мирабилит при T больше 32°C
«плавится» в собственной
кристаллизационной воде.*



Тенардит



Мирабилит

Тенардит и мирабилит

Образуются из высококонцентрированных рассолов усыхающих озер и морских лагун.

Мирабилит выделяется только при $T < 20-25^{\circ}\text{C}$, при более высоких Т переходит в тенардит

Месторождения:
залив Кара-Богаз-Гол,
Кулундинское (Казахстан),
озера пустыни Мохаве (США)

*Отложение мирабилита в
озерах и лагунах*

Антарктиды

за счет вымораживания!!!



залив Кара-Богаз-Гол

Водные сульфаты *K* и *Mg*

$KCl \cdot Mg[SO_4] \cdot 3H_2O$ – кайнит

$K_2MgCa_2 [SO_4]_4 \cdot 2H_2O$ – полигалит

Кайнит обычно бесцветный или белый; полигалит часто от розового до кирпично-красного из-за мельчайших включений гематита

Растворяются в воде, кайнит имеет горько-соленый вкус

Кайнит, полигалит вместе с другими сульфатами *Mg* (кизерит, эпсомит) являются характерными минералами эвапоритов



Кайнит



Полигалит

Безводные сульфаты с дополнительными анионами.

Группа алюнита

Тригональные сульфаты с общей формулой $AB_6(SO_4)_4(OH)_{12}$, где A – Ag^+ , Ca , K_2 , Na_2 , $(NH_4)_2$, Tl^+ , Pb ; B - Al , Fe^{3+}

Известно более 15 минеральных видов

Алунит – $K_2Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}$

Аргентоярозит - $Ag_2Fe^{3+}_6(SO_4)_4(OH)_{12}$

Ярозит – $K_2Fe^{3+}_6(SO_4)_4(OH)_{12}$

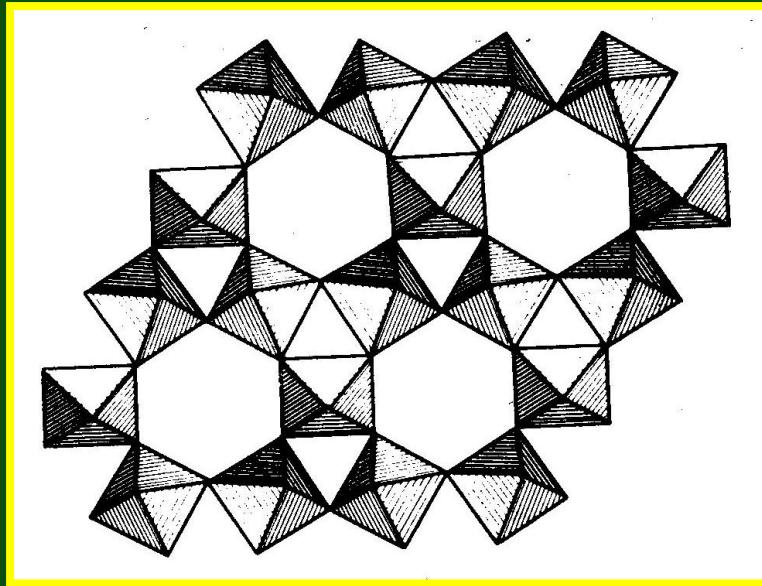
Натроалунит – $Na_2Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}$

Натроярозит - $Na_2Fe^{3+}_6(SO_4)_4(OH)_{12}$

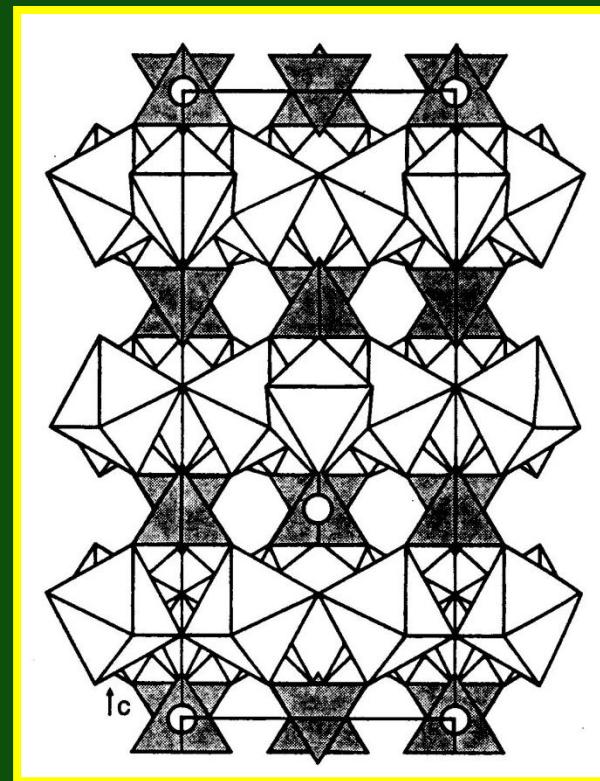
Плюмбоярозит – $PbFe^{3+}_6(SO_4)_4(OH)_{12}$

Алунит $KAl_3[SO_4]_2(OH)_6$

Субслоистая структура: слои из $Al(OH)_4O_2$ -октаэдров, имеющие гексагональную симметрию, соединены $[SO_4]^{2-}$ - тетраэдрами и 12-вершинниками $K(OH)_6O_6$



Слой из $Al(OH)_4O_2$ -октаэдров в структуре алунита



Структура алунита

Алунит

Субслоистая структура обуславливает уплощенную форму кристаллов и ясную спайность по (0001);



Кристаллы редки, обычно плотные мелкозернистые или рыхлые массы;

Цвет белый, серый, желтоватый, бурый, коричневый, часто пестрый;

Генезис: при взаимодействии алюмосиликатных пород с сульфатными растворами при вулканических процессах реже – гипергенный (зоны окисления, коры выветривания).



Используется как сырье для получения квасцов и алюминия.



Алунит

Низкотемпературное гидротермальное изменение пород.
Алунит – типичный минерал аргиллизитов.

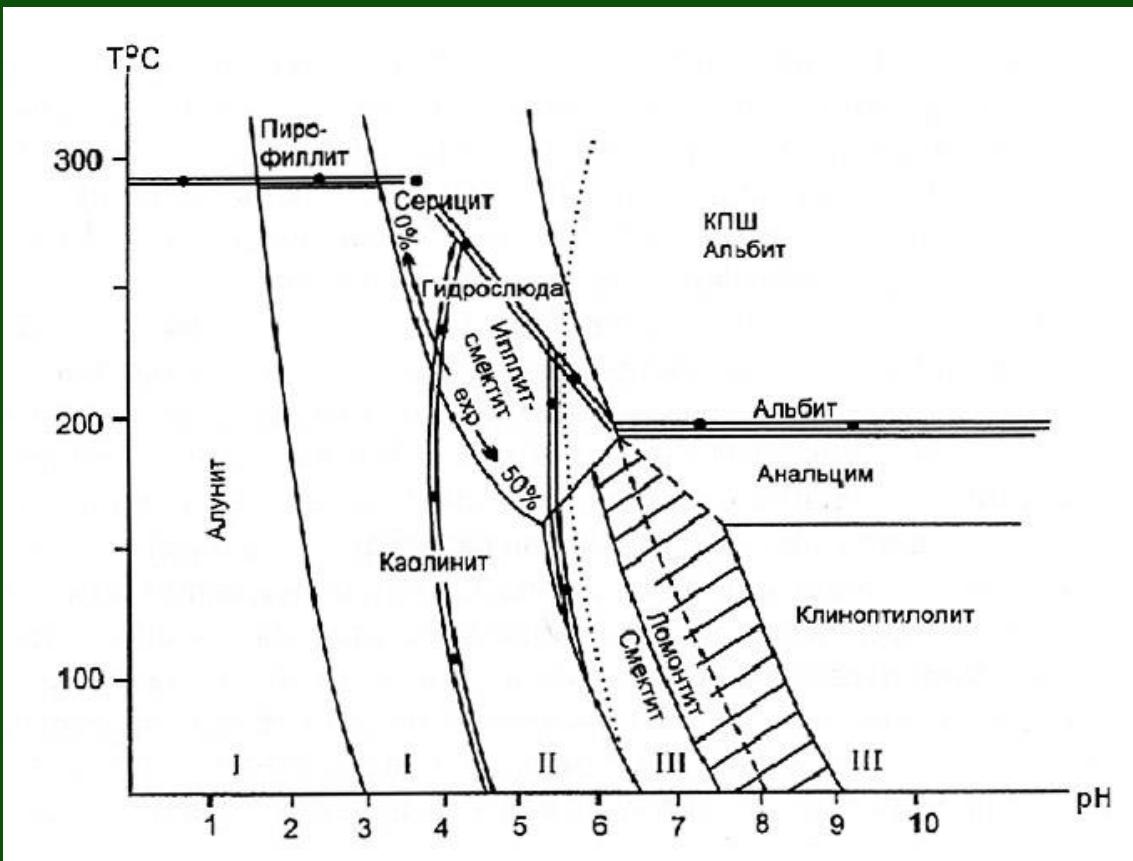


Диаграмма зависимости
устойчивости
минералов аргиллизитов
от Т и рН. Двойные
линии – границы разных
фаций кислотности.

Ярозит $KFe_3[SO_4]_2(OH)_6$

Изоструктурен с алюнитом;

Изоморфные примеси – Al , Na ;

Плотные или землистые массы, конкремции, корочки, налеты (внешне похоже на лимонит); жирный на ощупь;

Продукт окисления сульфидов Fe (обычно в условиях сухого полутропического климата).



Стадии развития зоны окисления сульфидных руд

- 1) начальные стадии: преобладают *водорастворимые простые сульфаты («купоросы»)*, много реликтов сульфидов;
- 2) средние стадии: преобладают труднорастворимые *основные сульфаты*, появляются уже в заметном количестве карбонаты, оксиды и гидроксиды, арсенаты и др., реликтов сульфидов уже мало;
- 3) зрелые стадии: сульфатов становится значительно меньше, преобладают карбонаты, оксиды/гидроксиды, развиваются минералы, содержащие анионы, привнесенные из боковых пород (силикаты, фосфаты, ванадаты и др.), реликтов сульфидов уже нет или почти нет.
- 4) конечные, «пострудные» стадии: остаются кремнезем, оксиды Fe и Mn, силикаты Al, а рудные компоненты (Cu, Zn, Pb, As и др.) полностью или почти полностью вынесены.