

Сульфаты



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

Сера

Атомный номер 16
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

S		16
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

Теллулаты - 51

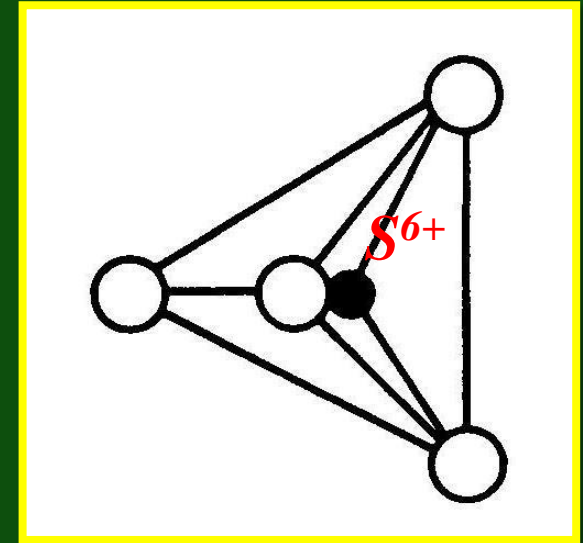
Сульфаты - тетраэдрический радикал $[\text{SO}_4]^{2-}$

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 алунита, брошантит

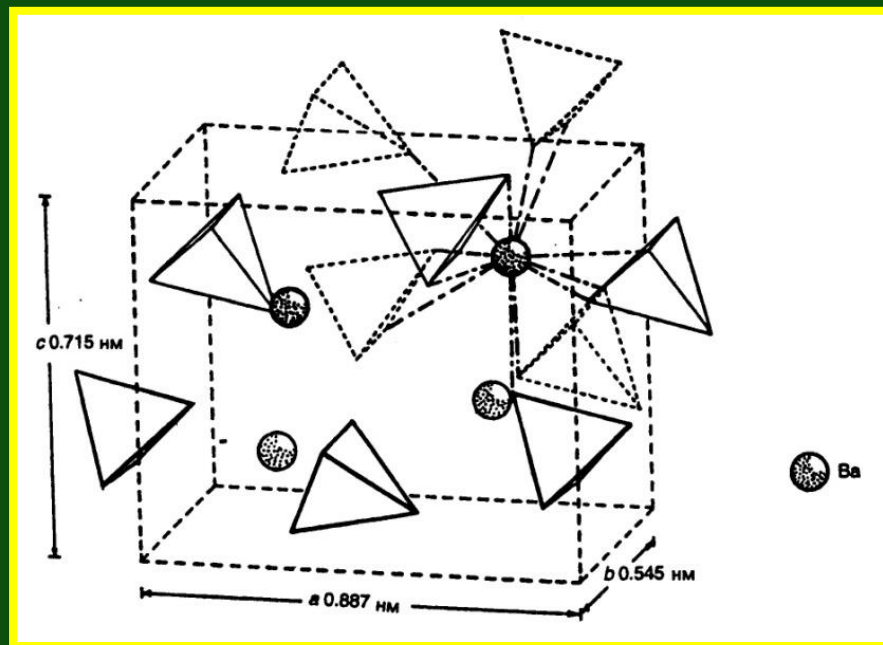
4. Водные сульфаты с дополнительными анионами (*редки*)

Безводные сульфаты без дополнительных анионов

Группа барита

Ромбические сульфаты с общей формулой AXO_4

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

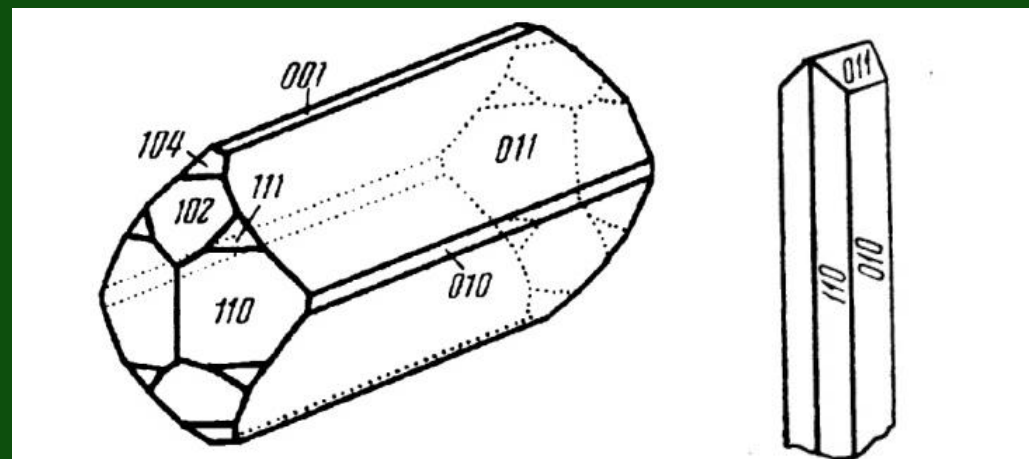
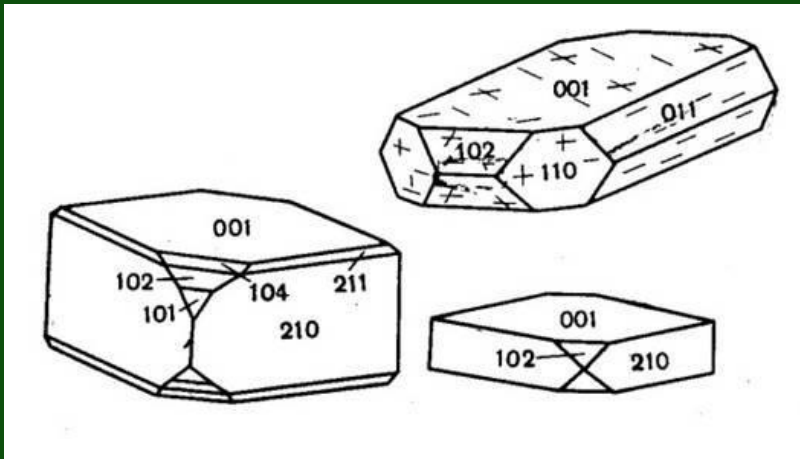


Структура: крупные катионы (Ba, Sr, Pb) окружены 12 ионами O^{2-} ($KЧ = 12$), которые принадлежат ближайшим группам $[SO_4]^{2-}$. Параллельно (001) проходит плоскость наименее прочных связей.

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



Теннесси, США

Баритовые «розы»



Оклахома, США



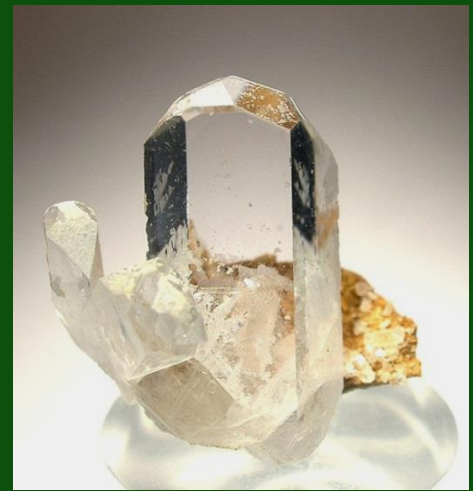
Барит

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

Радиобарит $(Ba,Ra)SO_4$ – встречается 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 (конкреции 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 пласты 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 натечные агрегаты, пойкилитовые кристаллы

Целестин



Друза кристаллов
целестина. Мичиган, США



Кристаллы целестина, Мадагаскар



Целестиновая жеода, Мадагаскар

Друза целестина на
самородной сере, Польша



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 ~ 8,5 мас.% ВаО)

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 $\text{Ca}[\text{SO}_4]$

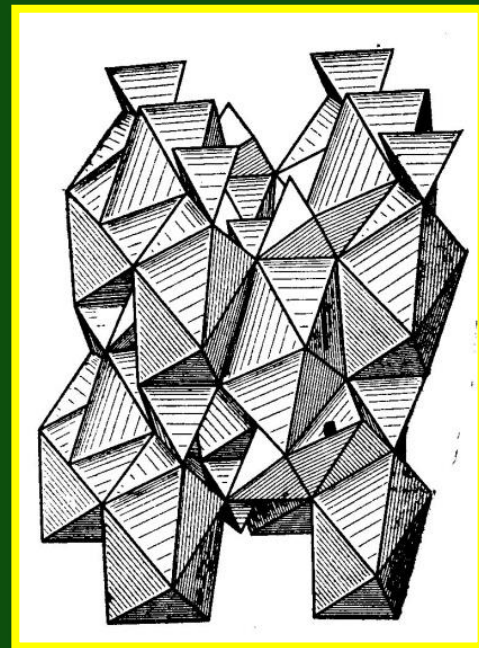
Название связано с отсутствием в составе воды

Структура: полиэдры CaO_8 ($KЧ \text{Ca}^{2+} = 8$), чередуются с соединяющими их $[\text{SO}_4]^{2-}$ - тетраэдрами (подобна циркону, ксенотиму), ромбическая сингония

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

Изоморфные примеси ($< 1\%$): $\text{Ca} \rightarrow \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mn}^{2+}, \text{REE}$ (до 0,1 в сумме), отмечаютя примеси В, Р. Установлены вакансии 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

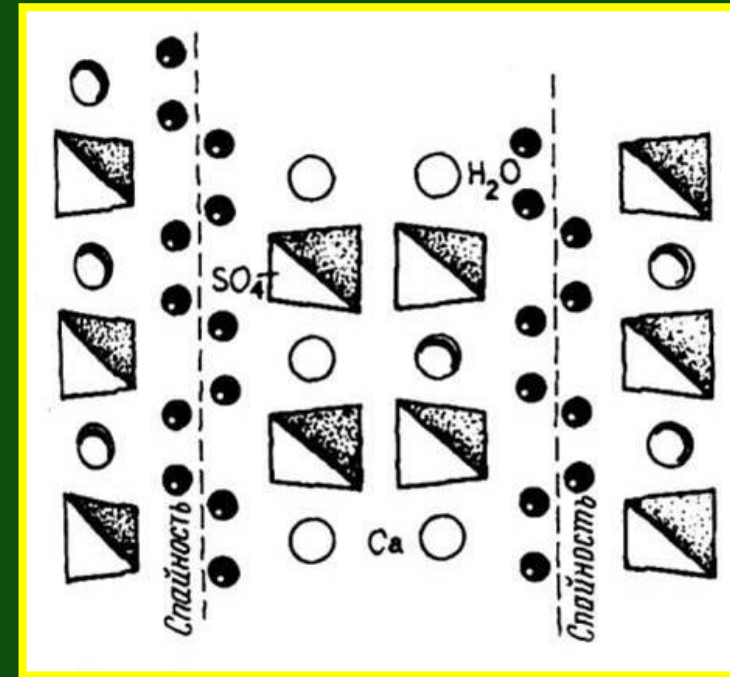
Водные сульфаты без дополнительных анионов

Гипс $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Субслоистая структура –
полиэдры $\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ ($KЧ_{\text{Ca}} = 8$);
двойные слои из ионов Ca^{2+} и
 $[\text{SO}_4]^{2-}$ -тетраэдров с молекулами
 H_2O по периферии $\parallel \{010\}$; с этой
особенностью связана весьма
совершенная спайность по $\{010\}$

Моноклинная сингония

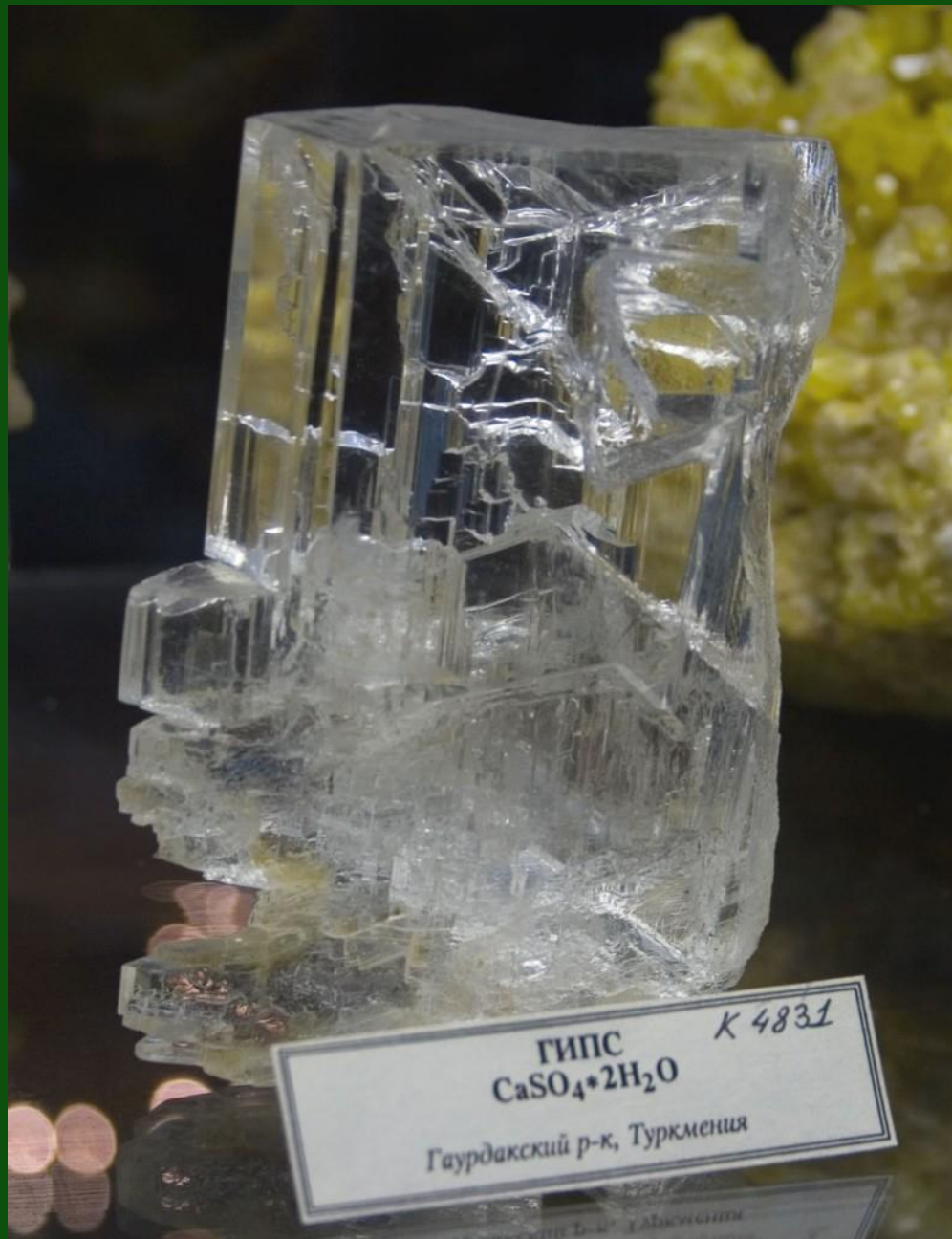
Бесцветный, снежно-белый до серого, желтоватый и др.
Окраска связана с радиационными центрами и
механическими примесями



**Структура гипса и
положение в ней плоскости
спайности**

Выделения гипса

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



ГИПС $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ К 4831
Гаурдакский р-к, Туркмения

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

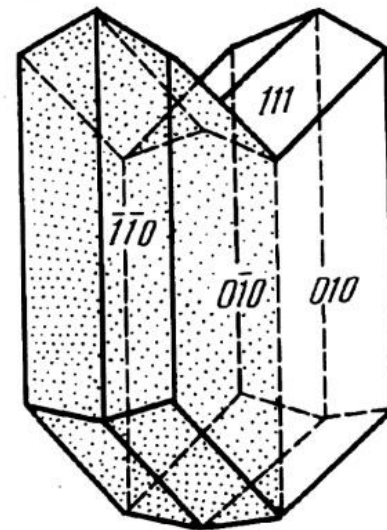


Гигантские кристаллы (до 11 м) гипса, р-к Найка, Мексика



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 (структура "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

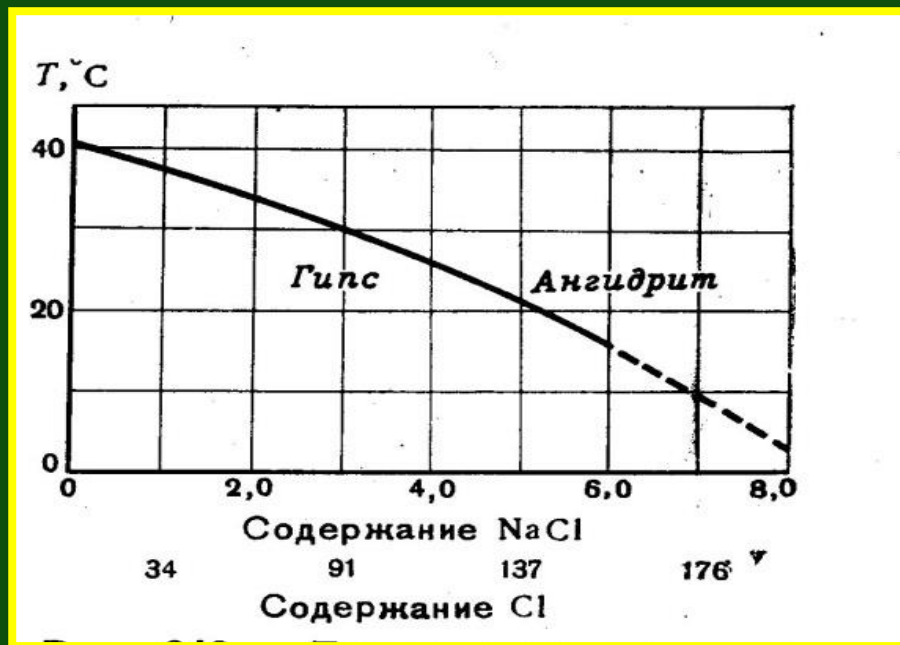


<http://geo.web.ru/druza>

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

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

$M^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$, мон.

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

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – мелантерит



Мелантерит. Algaes deposit, Portugal
www.mindat.org

Группа эпсомита

$M^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$, ромб.

$M = Mg, Zn, Ni$.

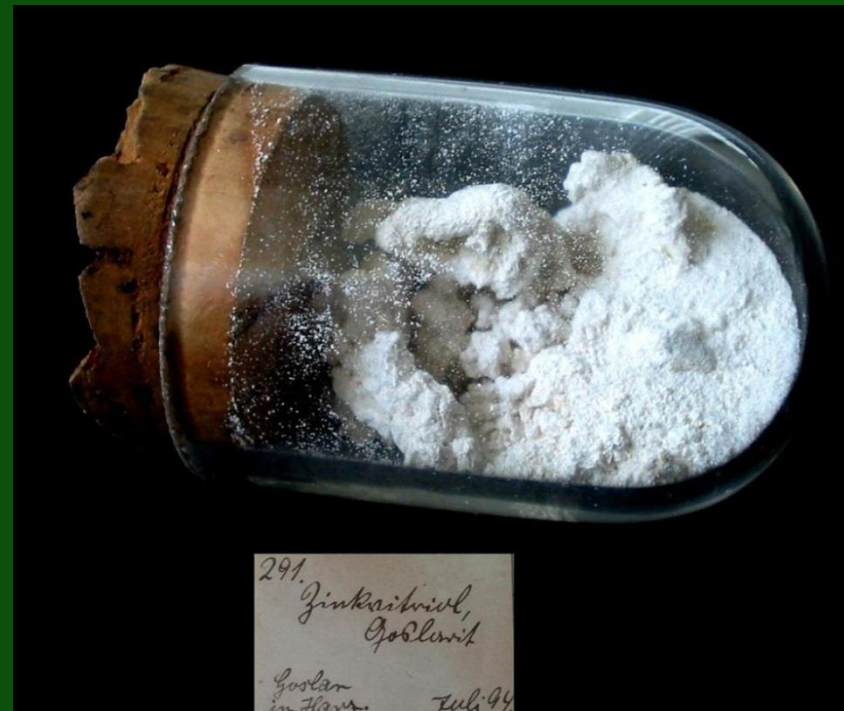
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – эпсомит

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – госларит

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – моренозит



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



Госларит.
Rammelsberg
mine, Goslar, Lower
Saxony, Germany

Группа гексагидрита



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

Гексагидрит $MgSO_4 \cdot 6H_2O$



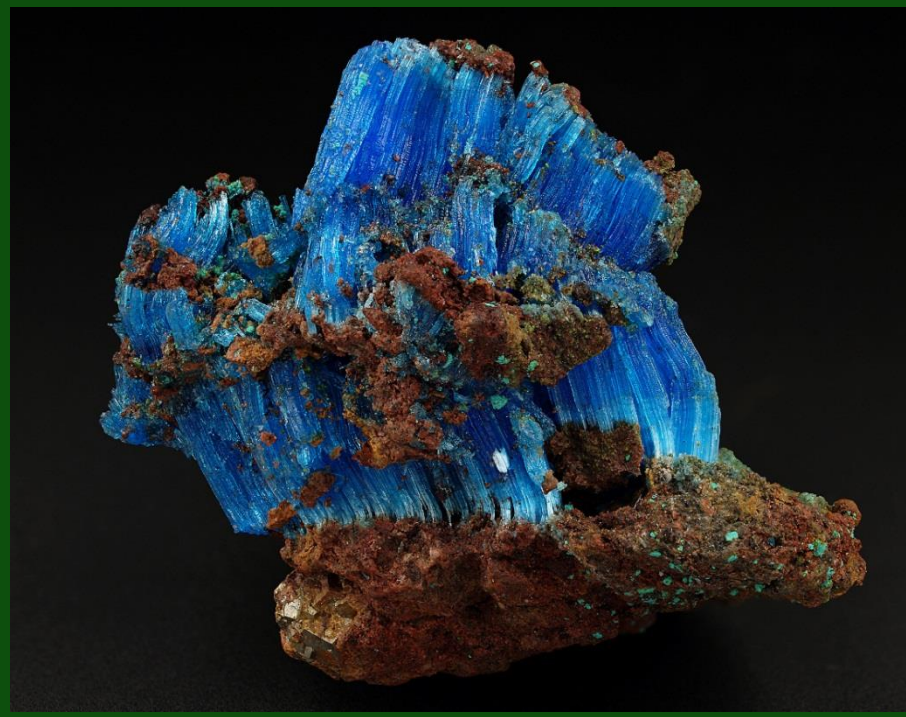
Zastávka, Brno, South Moravia
Region, Czech Republic

Группа халькантита



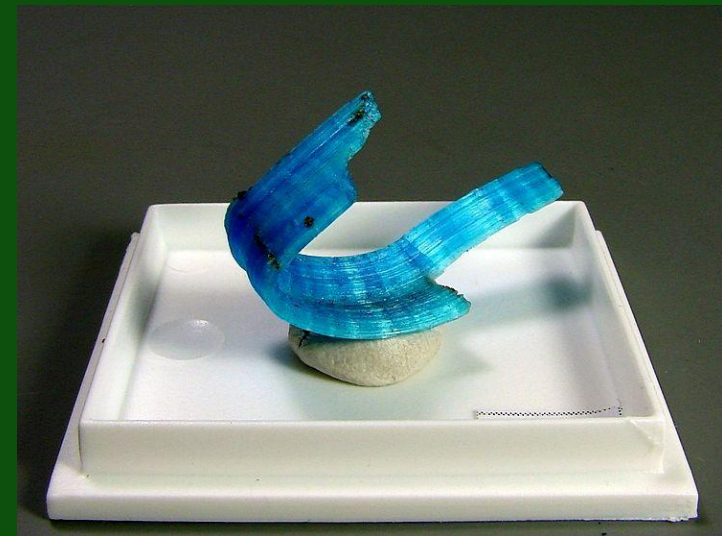
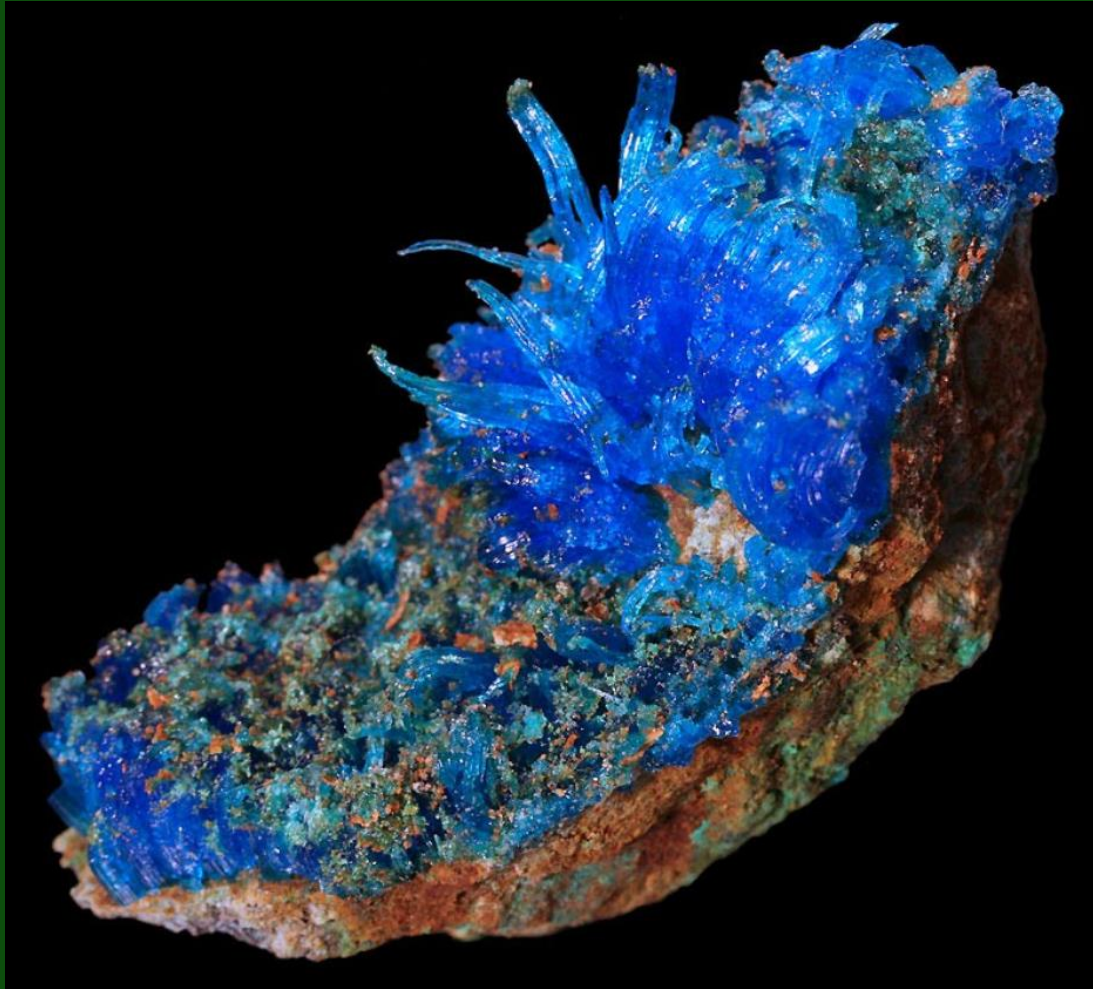
M = Mg, Cu, Mn, Fe.

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

www.mindat.org

Группа роценита



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

Роценит $FeSO_4 \cdot 4H_2O$



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

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

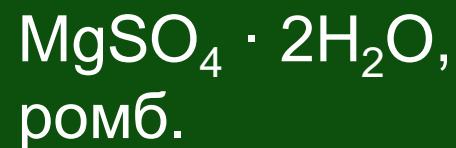
www.mindat.org

Бонаттит



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

Сандерит



Весьма редкий минерал

Группа кизерита

$\text{MTO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, мон.

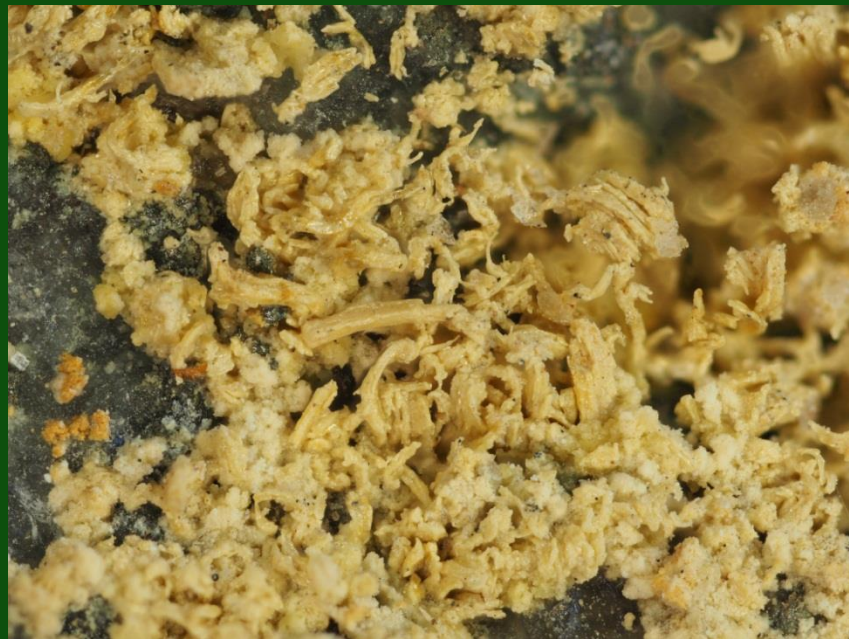
M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn и Mn^{3+} (серабранкаит $\text{Mn}^{3+}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Hansa Mine, Hanover, Lower
Saxony, Germany

Ссомольнокит $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Clara Mine, Baden-Württemberg,
Germany

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

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 T переходит в тенардит

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



залив Кара-Богаз-Гол

*Отложение мирабилита в
озерах и лагунах
Антарктиды
за счет вымораживания!!!*

Водные сульфаты K и Mg

$\text{KCl} \cdot \text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – каинит

$\text{K}_2\text{MgCa}_2 [\text{SO}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – полигалит

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

Растворяются в воде, каинит имеет горько-соленый вкус

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



Каинит



Полигалит

Безводные сульфаты с дополнительными анионами.

Группа алунита

Тригональные сульфаты с общей формулой $AB_6(SO_4)_4(OH)_{12}$, где А – Ag^+_2 , Са, K_2 , Na_2 , $(NH_4)_2$, Tl^+ , Pb; В - 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 – $K_2Fe^{3+}_6(SO_4)_4(OH)_{12}$

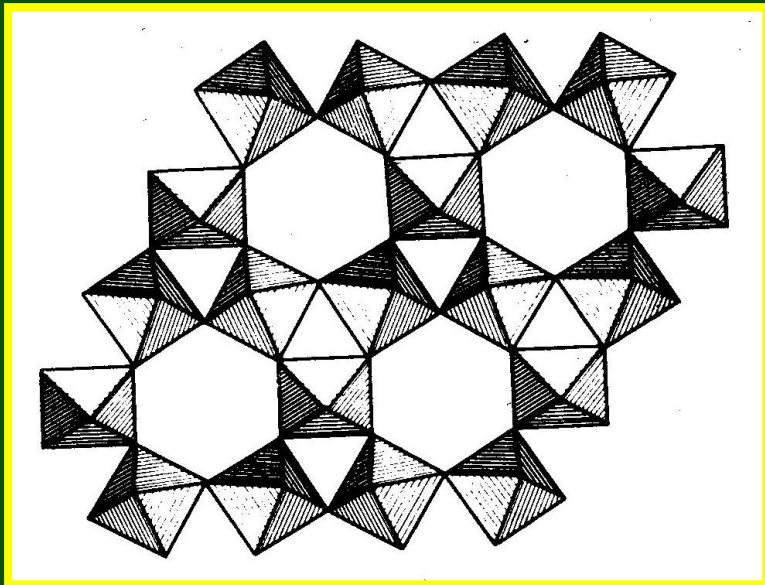
Натроалунит – $Na_2Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}$

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

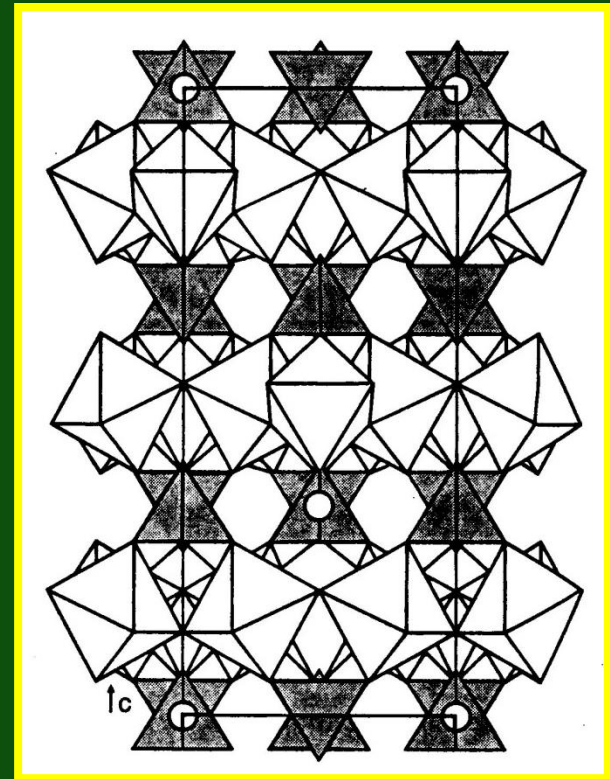
Плюмбоярозит – $PbFe^{3+}_6(SO_4)_4(OH)_{12}$

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 алюмо-силикатных 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.

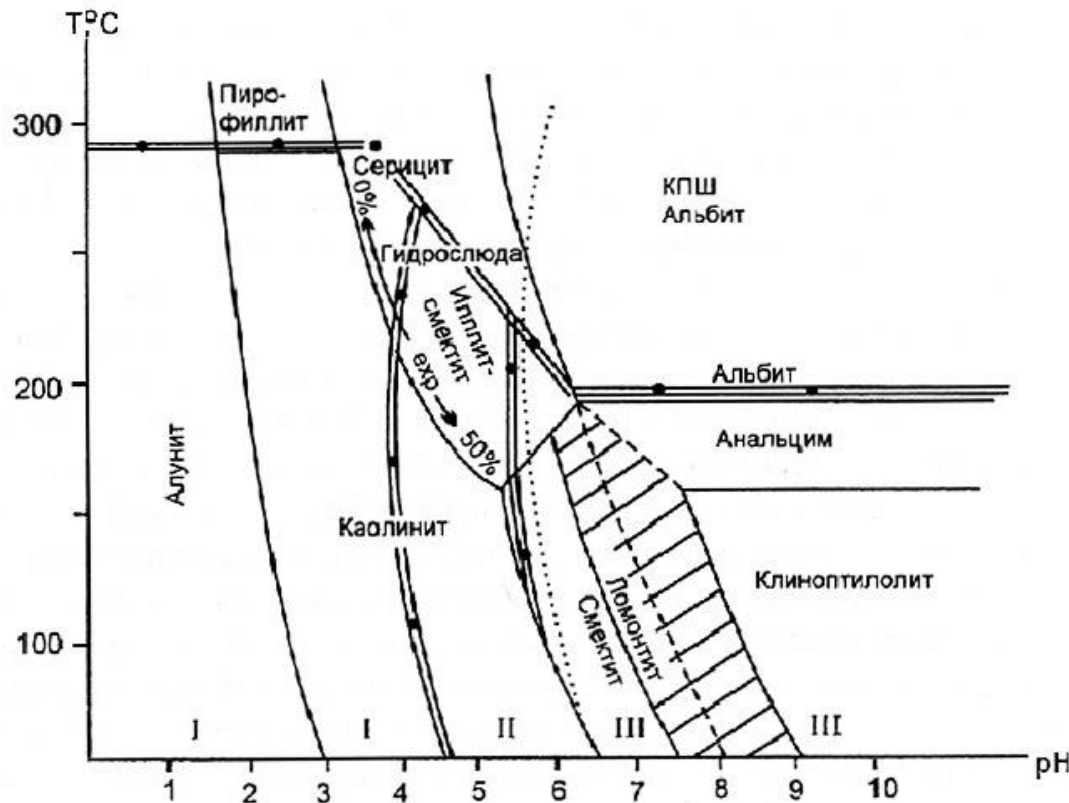


Диаграмма зависимости устойчивости минералов аргиллизитов от T и pH. Двойные линии – границы разных фаций кислотности.

Ярозит $KFe_3[SO_4]_2(OH)_6$

Изоструктурен с алунитом;

Изоморфные примеси – Al, Na;

Плотные или землистые массы, конкреции, корочки, налеты (внешне похож 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.