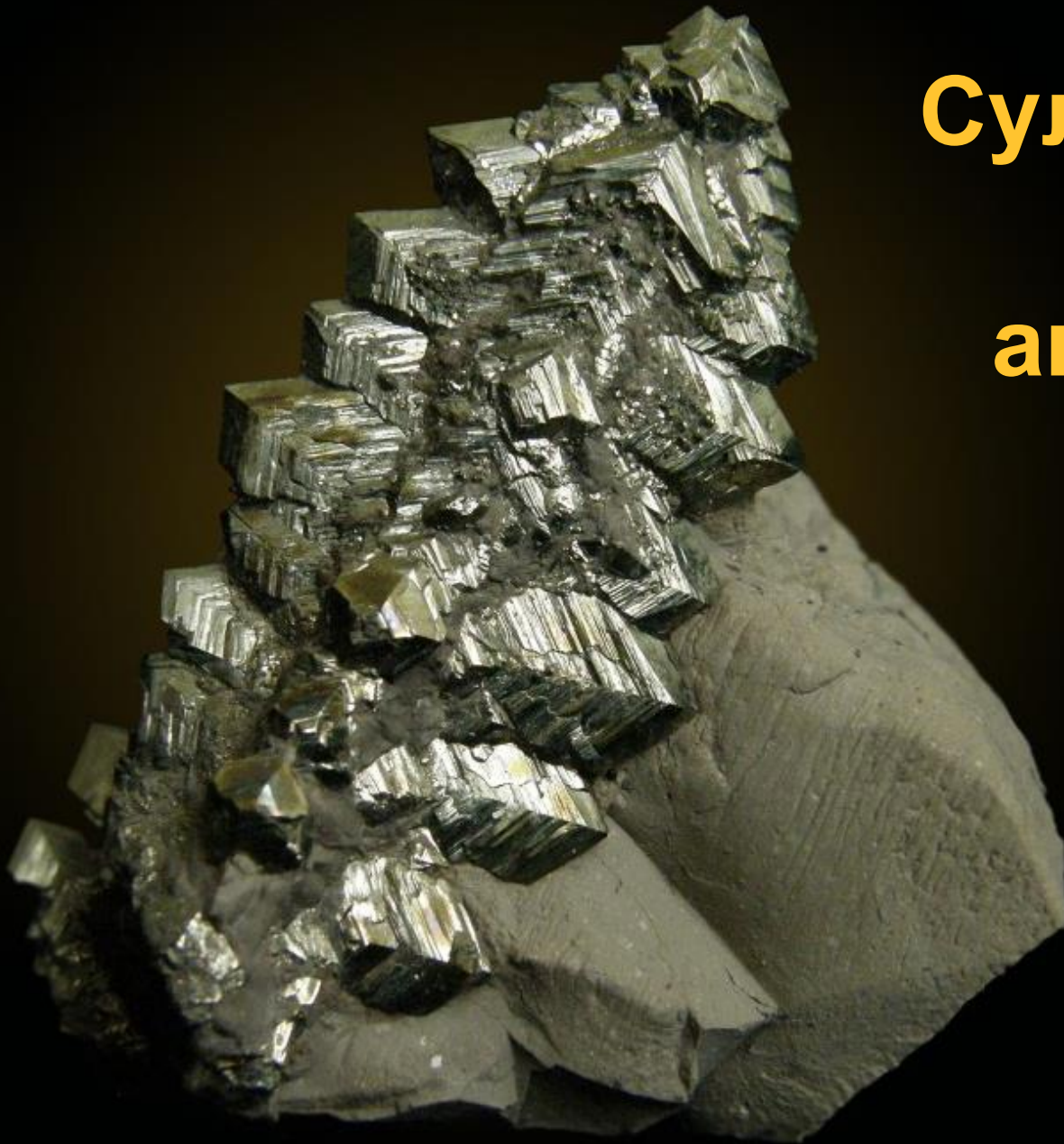
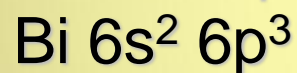
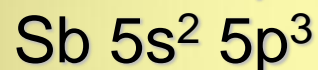
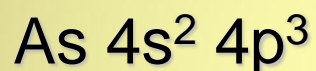
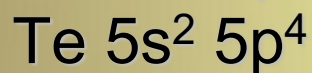
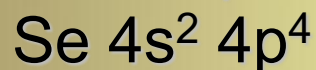
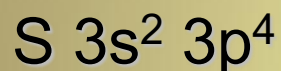


Сульфиды и их аналоги



Тип - Сульфиды и их аналоги

Рассматриваемый тип объединяет в себе минералы, представляющие соединения металлов с элементами VIa и Va-подгрупп периодической системы, выступающих в роли анионов.



Классы – сульфиды, селениды, теллуриды, арсениды, антимониды, висмутиды.

Сера легко образует комплексные анионы - (XS) , (XS_3) , (XS_4) и другие. Это приводит к возникновению смешанных соединений – сульфоарсенидов, сульфоантимонидов, сульфовисмутидов, а также сульфосолей.

Химический состав

Типичные **сидерофильные** элементы: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

Типичные **халькофильные** элементы: S, Se, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Pb, As, Sb, Bi. Некоторые авторы считают халькофильными, другие же относят к сидерофильным Au, Ge, Sn.

Литофильные - обладают сродством к силикатным минералам и расплавам: Li, Be, B, C, O, F, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Rb, Sr, Zr, Nb, Cs, Ba, REE, Hf, Ta, W, Th, U.

Атмофильные элементы – тяготеющие к атмосфере газы: H, N, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

1 – атмофильные эл., 2 – литофильные эл., 3 – халькофильные эл., 4 – сидерофильные эл.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	()				
1	1 H																	2 He				
2	3 Li	4 Be	5 B										6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne					
3	11 Na	12 Mg	13 Al										14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar					
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
6	55 Cs	56 Ba	57-71 TR	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U																
																			1	2	3	4

Химический состав

В роли катионов выступают:

- **Fe, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Ag, Hg**
- Mo, Mn, Cd, Sn, As, Bi, Sb, ЭПГ, In, Tl, Ga, Ge, W
- Mg, Ca, K, Na, Cs, V, Cr, Ti, Nb

Известны сульфиды содержащие O, H₂O, OH, Cl

Распространенность главных видообразующих элементов халькогенидов в земной коре, %

Fe 4,1

S ~ $2,6 \cdot 10^{-2}$

Ni ~ $8 \cdot 10^{-3}$

Se ~ $5 \cdot 10^{-6}$

Cu ~ $5 \cdot 10^{-3}$

Te ~ $5 \cdot 10^{-7}$

Zn ~ $7,5 \cdot 10^{-3}$

(Si ~ 27, O ~ 47,4)

Pb ~ $1,4 \cdot 10^{-3}$

As ~ $1,5 \cdot 10^{-4}$

Co ~ $2 \cdot 10^{-5}$

Bi ~ $4,8 \cdot 10^{-6}$

Сульфиды и их аналоги в земной коре распространены в существенно меньшей степени чем силикаты, оксиды и др. К этому типу относится 700-750 минеральных видов.

Являются важнейшими рудными минералами. С ними связаны основные мировые запасы цветных металлов.

Особенности химической связи в халькогенидах

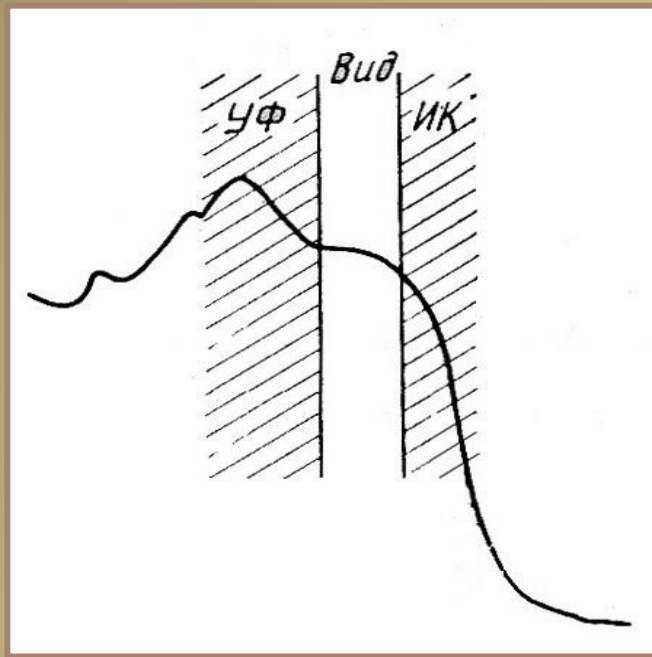
Сульфиды и их аналоги характеризуются большим разнообразием структур и сложными донорно-акцепторными связями, которые носят промежуточный характер между ионными, ковалентными и металлическими связями, по-разному проявляемыми в объеме решетки.

В структурах минералов катионы и анионы стремятся сформировать устойчивые внешние электронные оболочки благородных газов. Это часто реализуется путем «обобществления» электронов.

Усиление металлических свойств наблюдается в рядах $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ и $As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$. В итоге теллуриды и висмутиды оказываются близки к интерметаллическим соединениям.

В минералах с сильно проявленной металлической связью теряется смысл валентности элементов!

Характер химической связи определяет свойства сульфидов и их аналогов.



При значительной доли металлической составляющей в химической связи минералы подобны металлам.

Минералы непрозрачны в видимом диапазоне (спектр поглощения перекрывает видимую область).

Вещества с металлическим блеском, непрозрачны, окраска зеркального отражения (чаще всего серая, голубоватая, розоватая, желтая).

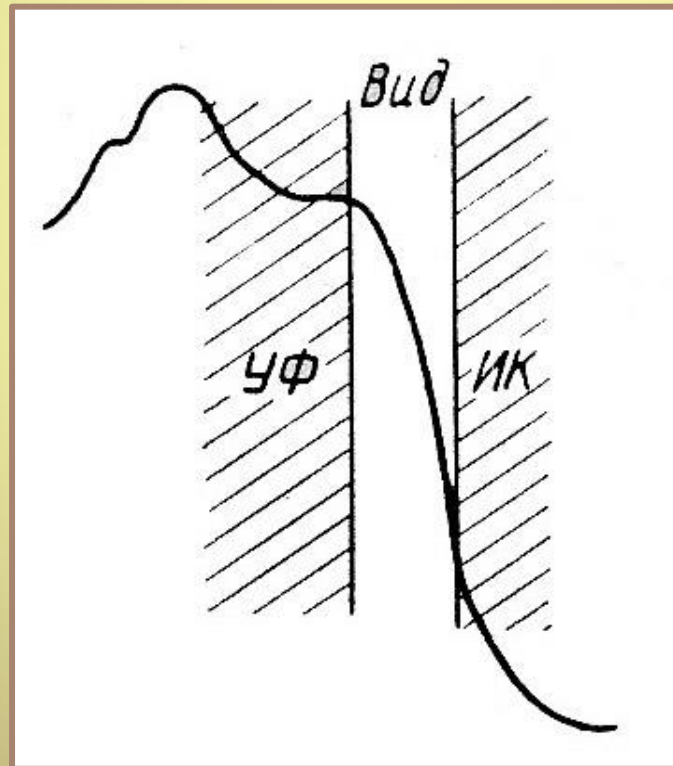


Минералы, как правило, с низкой твердостью, многие ковкие, электропроводны, проявляют магнитные свойства.

Минералы с выраженными ионно-ковалентными связями проявляют иные свойства.

Их окраска связана с попаданием края собственного поглощения в видимую область

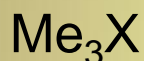
Минералы обладают ярким, до алмазного, блеском, прозрачны.



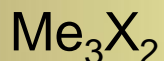
Классификация сульфидов и их аналогов

Классификация сульфидов и их аналогов не такая четкая, как, например, классификация силикатов.

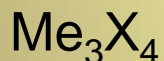
Классификация Дэна – подразделение сульфидов на основе отношения металл/неметалл



Me_2X – аргентит Ag_2S , халькозин Cu_2S



MeX – галенит PbS , сфалерит ZnS , ковеллин CuS



Me_2X_3 – антимонит Sb_2S_3

MeX_2 – пирит FeS_2



И. Костов – в классе сульфиды выделял группы по геохимическим ассоциациям (гр. пирротина – пирротин, пентландит, миллерит и др.; гр. антимонита – висмутин, антимонит, аурипигмент, реальгар).

Классификация сульфидов и их аналогов

Современные подходы к классификации сульфидов и их аналогов основаны на их кристаллохимических особенностях.

Простые сульфиды (моносульфиды) и их аналоги (ZnS , PbS , NiAs)

*Полисернистые соединения и их аналоги
дисульфиды и их аналоги ($\text{Fe}[\text{S}_2]$, $\text{Fe}[\text{AsS}]$, $\text{Fe}[\text{As}_2]$)
тетраарсениды ($\text{Co}_4[\text{As}_4]_3$)*

Сульфосоли ($\text{Ag}_3[\text{AsS}_3]$, $\text{Cu}_{10}(\text{Zn}, \text{Fe})_2[\text{SbS}_3]_4\text{S}$).

Минералы с координационными, островными, цепочечными, слоистыми структурами.

Группа сфалерита

Кубические сульфиды, селениды и теллуриды с общей формулой MeX , где Me – Zn, Fe, Hg, Cd; X – S, Se, Te.

- Колорадоит – $HgTe$
- **Метациннабарит – HgS**
- **Сфалерит – ZnS**
- Тиманнит – $HgSe$
- Хоулиит – CdS
- Штиллеит – $ZnSe$

Структуры на основе кубической плотнейшей упаковки – ABCABCABC...

Катионы занимает половину тетраэдрических пустот

Структурные типы

В один **структурный тип** объединяются кристаллические структуры, обладающие одинаковой пространственной группой симметрии и одинаковым расположением атомов по структурным позициям.

Кристаллические вещества, относящиеся к одному и тому же структурному типу, называются **изоструктурными**.

В общем случае понятие структурного типа не связано с химическим составом кристаллизующихся в нем веществ, а может быть охарактеризовано чисто геометрически. Так, галит NaCl и галенит PbS изоструктурны.

Структурные типы

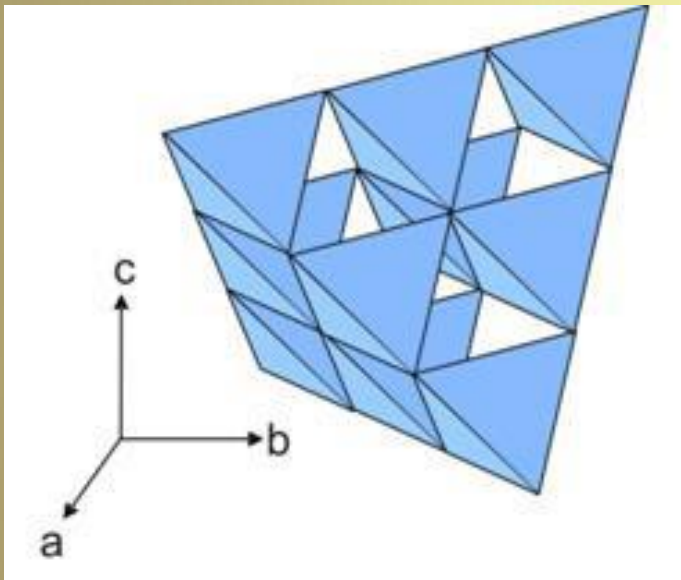
Можно выделять семейства родственных структур, причем степень родства может быть разной.

Иногда можно выделить структурные типы, производные от одного **СТРУКТУРНОГО АРХЕТИПА**.

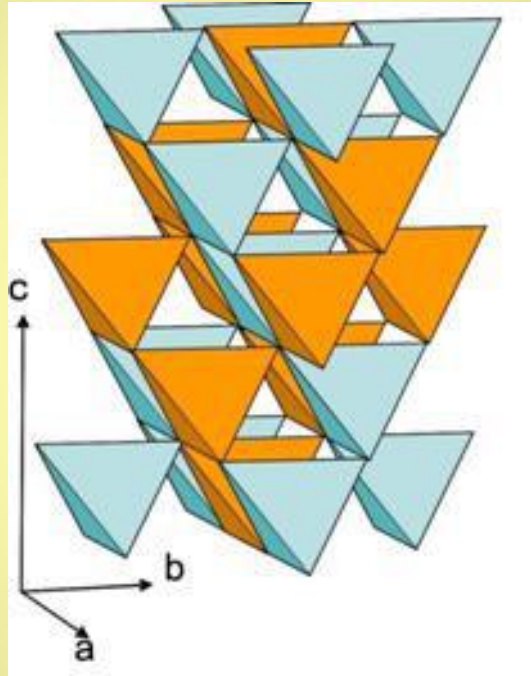
Так, структурный тип алмаза служит архетипом для целой серии структур минералов, характеризующихся последовательным усложнением состава с соответствующими изменениями в симметрии и параметрах элементарных ячеек:

алмаз $C \rightarrow$ сфалерит $ZnS \rightarrow$ халькопирит $CuFeS_2 \rightarrow$ станнин Cu_2FeSnS_4 ; дальнейшее усложнение приводит к появлению структур талнахита $Cu_9(Fe,Ni)_8S_{16}$, моихукита $Cu_9Fe_9S_{16}$ (твердые растворы внедрения), блеклых руд (тетраэдрит $Cu_{12}Sb_4S_{13}$).

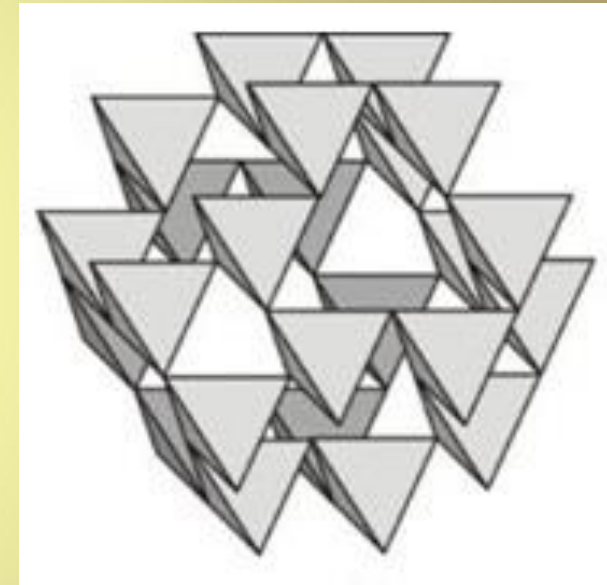
Структурный архетип - структура алмаза



Сфалерит



Халькопирит



Блеклые руды

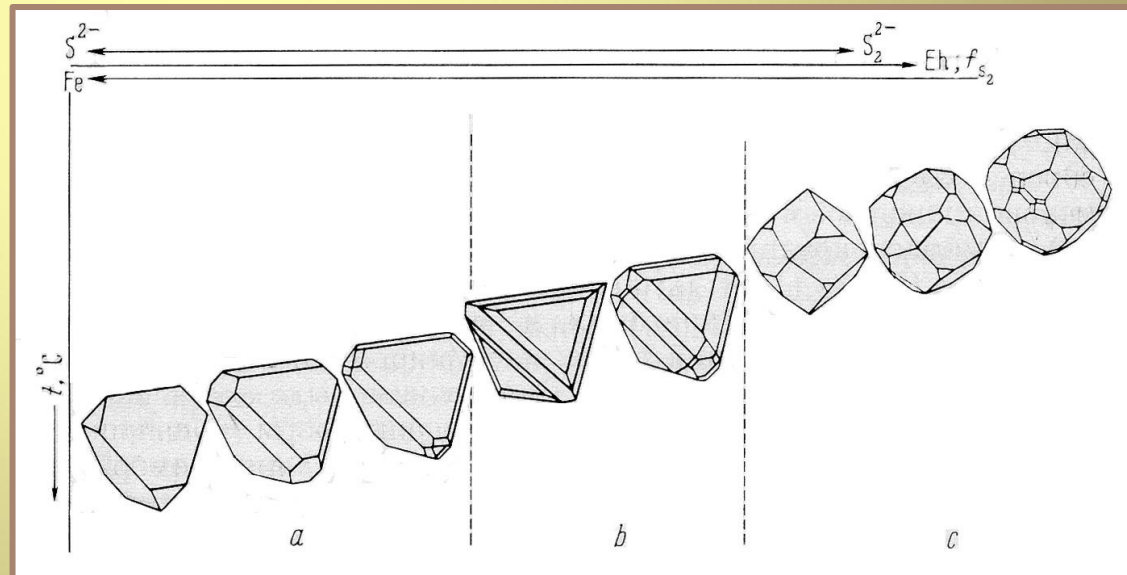
Сфалерит

Обычно сфалерит находится в сростаниях с другими сульфидами, образуя массивные агрегаты различной зернистости. Мономинеральные обособления до 1 т!

Иногда формирует ритмично-зональные сферолитовые или порошковатые агрегаты.

Кристаллы тетраэдрического, реже ромбододекаэдрического габитуса, размером до десятков см.

Габитус кристаллов сфалерита, зависящий от T и условий формирования, может использоваться как типоморфный признак.



Один из примеров смены габитуса кристаллов сфалерита в зависимости от T и активности S

Сфалерит



Сложнообразованные тетраэдрические кристаллы сфалерита на кварце, Дальнегорск

Сфалерит



Сфалерит с галенитом, Дальнегорск

Сфалерит



Ритмично-зональная сферолитовая корка на галените. Олькуш,
Польша.

Сфалерит

Для сфалерита типичны примеси Fe (до 20 %), Mn (до 6 %), а также Cu, Cd, In и Ge (до 2,5 %).

Сфалерит обогащенный Fe – марматит (*может проявлять магнитность!*)

Сфалерит – обедненный Fe – клеюфан

Химический состав сфалерита несет информацию о условиях его формирования.

Марматит формируется, как правило, при повышенной температуре и невысокой активности сульфидной серы.

Клеюфан характерен для месторождений, образовавшихся на малых глубинах, при средних или относительно низких температурах.

В целом, количество железа уменьшается при переходе от ранних генераций сфалерита к более поздним.

Сфалерит

Особенности состава сфалерита обуславливают его окраску:

Черный непрозрачный сфалерит - железистый (марматит) – Fe более 8-10 %

Коричневый сфалерит - Fe 2-8 %

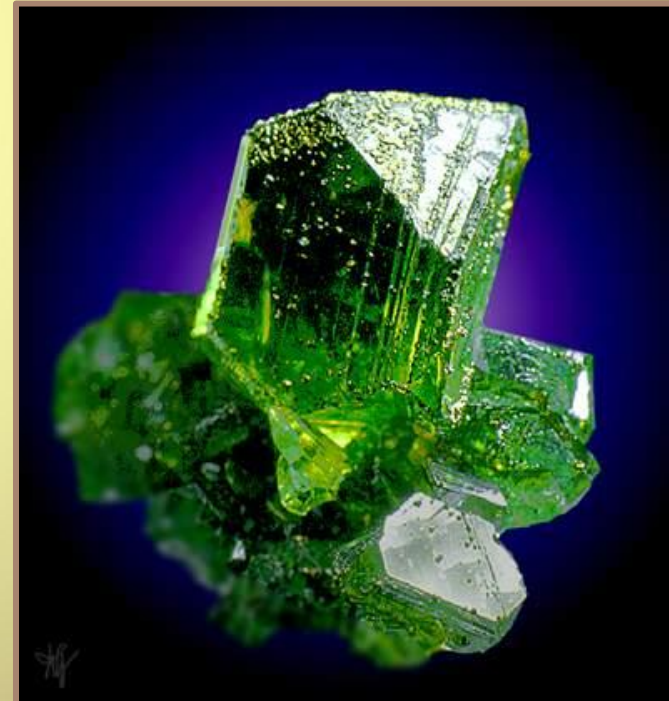
Желтый сфалерит - Fe до 1 %

При более низких концентрациях Fe возможны другие окраски – зеленая (Co^{2+}), красная или оранжевая (Ag^+ , Cu^+ , In^{3+} , Ga^{3+} и др.)

Сфалерит почти без примесей – бесцветный!



Клейофан. Пикос-де-Эуропа, Испания.



Клейофан, выс. 8 мм. Джекказган, Казахстан.

Люминесценция сфалерита

Маложелезистый сфалерит (клеюфан) может обладать люминесценцией

- Mn^{2+} - оранжево-красная
- Ag^+ - голубая
- Cu^+ - зеленая
- На характер люминесценции могут оказывать влияние также центры Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+}

Значение сфалерита

Сфалерит – источник Zn, попутно – Cd, In, Ga.

Используется в лакокрасочном производстве для изготовления цинковых белил.

Получаемый из природного сфалерита химически чистый ZnS , применялся как люминофор (примеси Ag^+ или Cu^+) для изготовления кинескопов.

Химически чистый сфалерит используют для изготовления различных светосоставов и светящихся красок.

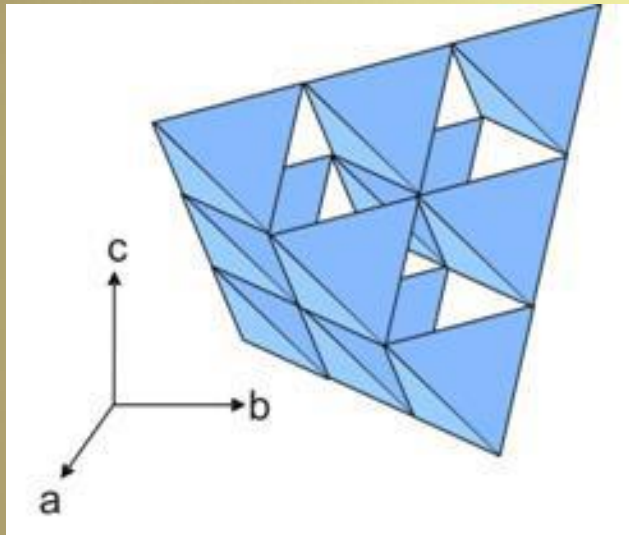
Халькопирит и станнин

Халькопирит – CuFeS_2

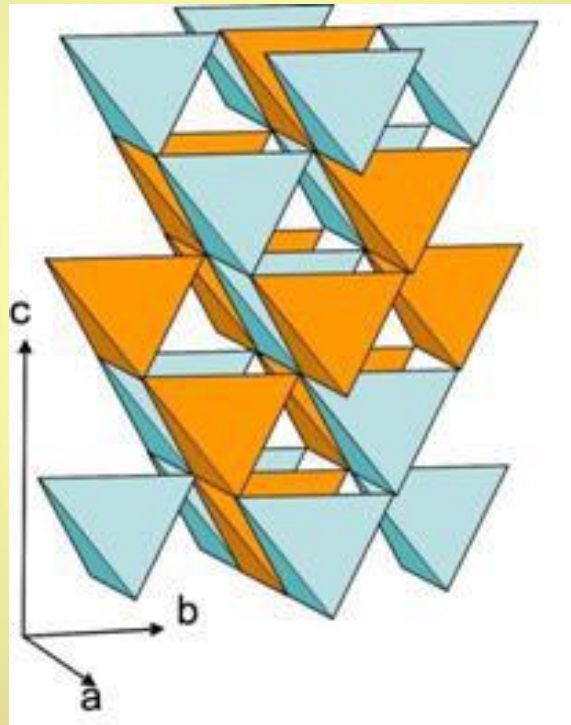
Станнин – $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$

Структуры являются производными от структуры сфалерита

а



б

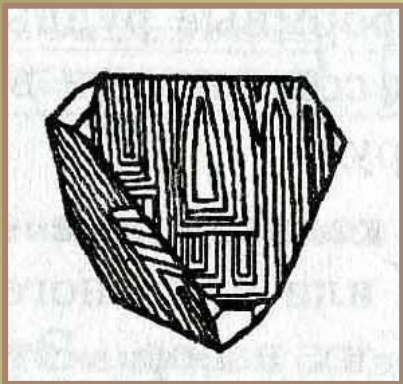


Кристаллические структуры сфалерита (а), халькопирита (б).

В структуре халькопирита Cu и Fe чередуются в шахматном порядке по слоям тетраэдров. В связи с этим удваивается параметр решетки по оси c и симметрия снижается до тетрагональной.

Неупорядоченные (куб.) твердые растворы внедрения (халькопирит $\text{Cu}_8\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ - талнахит $\text{Cu}_9(\text{Fe},\text{Ni})_8\text{S}_{16}$ - мойхукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$).

Халькопирит и станнын

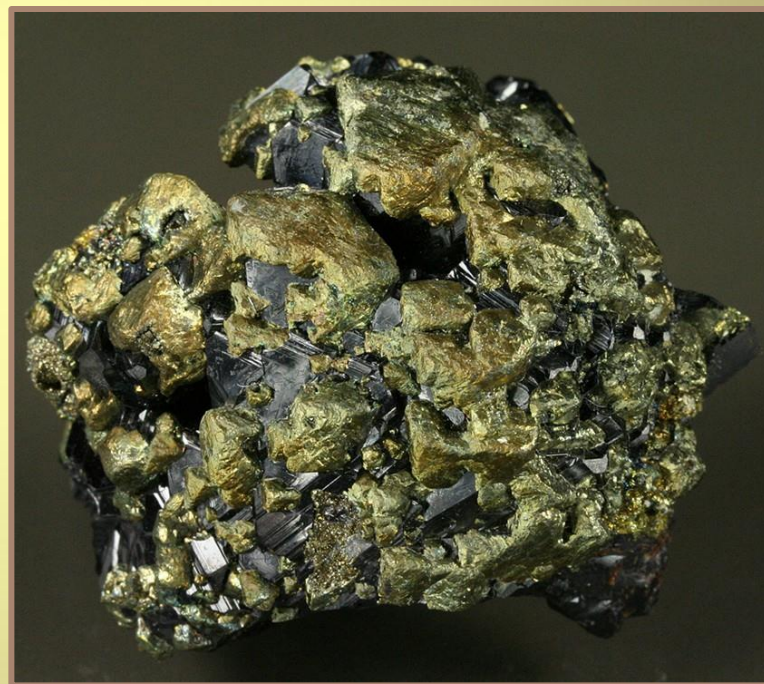


Тетрагональный тетраэдр

Следствие близости структур – частые эпитаكсические срастания халькопирита и стannина со сфалеритом



Друза кристаллов халькопирита на доломите, шт. Оклахома, США



Эпитаксия халькопирита на сфалерите, Дальнегорск

Халькопирит и станнин

При высокой температуре ($>550^{\circ}\text{C}$ для халькопирита и $>420^{\circ}\text{C}$ для станнина) структуры разупорядоченные, кубические (симметрия $F-43m$), их формулы могут быть выражены как $(\text{Cu,Fe})\text{S}$ и $(\text{Cu,Fe,Sn})\text{S}$.

Структура кубических фаз в точности соответствует структуре сфалерита ZnS .

Высокотемпературные модификации изоморфны друг с другом и со сфалеритом.

При снижении температуры происходит упорядочение структуры с образованием двойников полиморфных переходов, а также распад твердого раствора.

Халькопирит и станнын

Переход высокий кубический халькопирит → низкий тетрагональный халькопирит CuFeS_2 . При этом превращении однородные кристаллы кубической фазы превращаются в кристаллы, состоящие из пластинчатых и сложной формы двойников полиморфных переходов.



Abb. 378

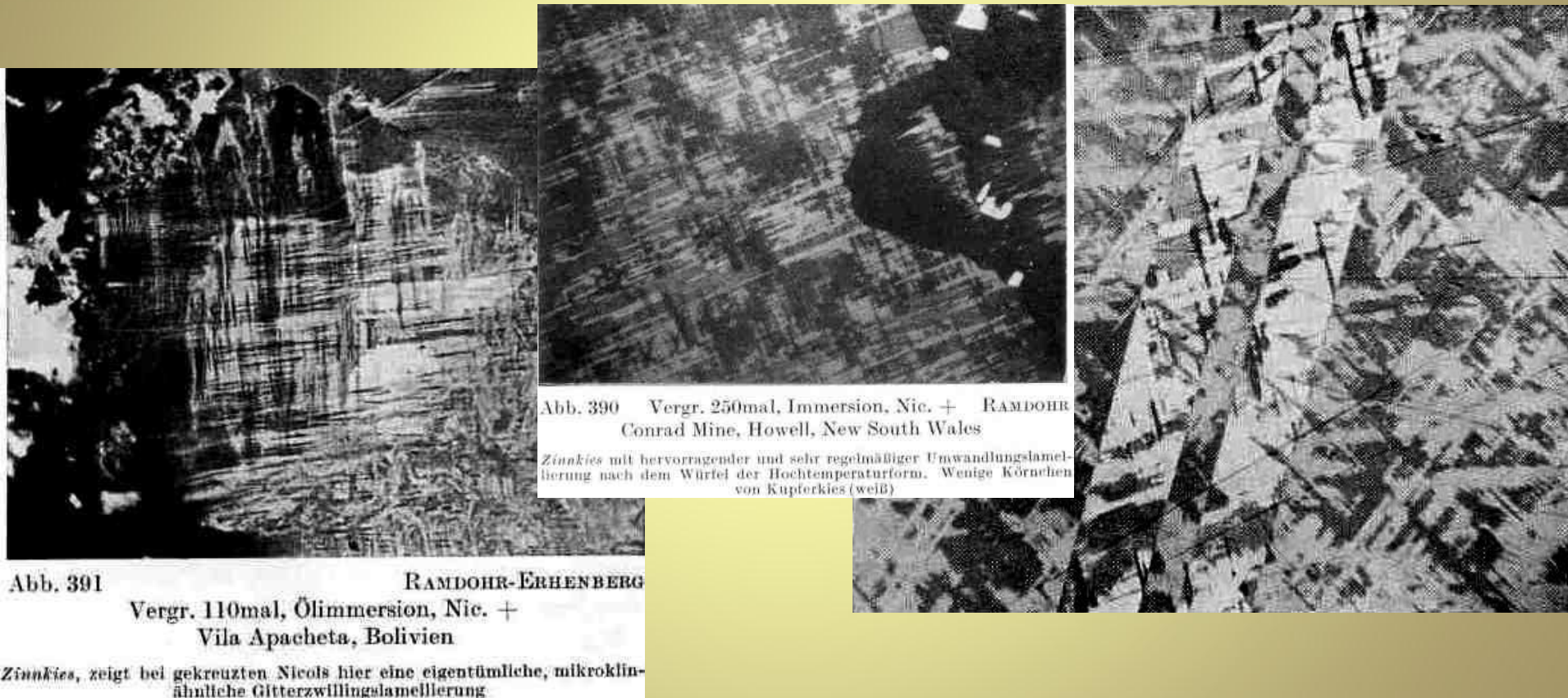
Vergr. 150mal
China

RAMDOHR

Waldbach, Германия Фотографии в отраж.
свете. Николи х

Халькопирит и станнин

Переход высокий кубический станнин → низкий тетрагональный станнин $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. При этом превращении однородные кристаллы кубической фазы превращаются в кристаллы, состоящие из пластинчатых и сложной формы двойников полиморфных переходов.



Фотографии в отражённом свете. Николи х

Халькопирит и станнин

Распад халькопирит CuFeS_2 – сфалерит ZnZnS_2



Abb. 379a

Vergr. 150mal, Immersion

STAROSTIN

Структуры распада в рудах из ксенолита в дайке послерудных долеритов.
Медно-колчеданное месторождение Учалы, Южный Урал

Халькопирит и станнын

Распад халькопирит CuFeS_2 – сфалерит ZnZnS_2

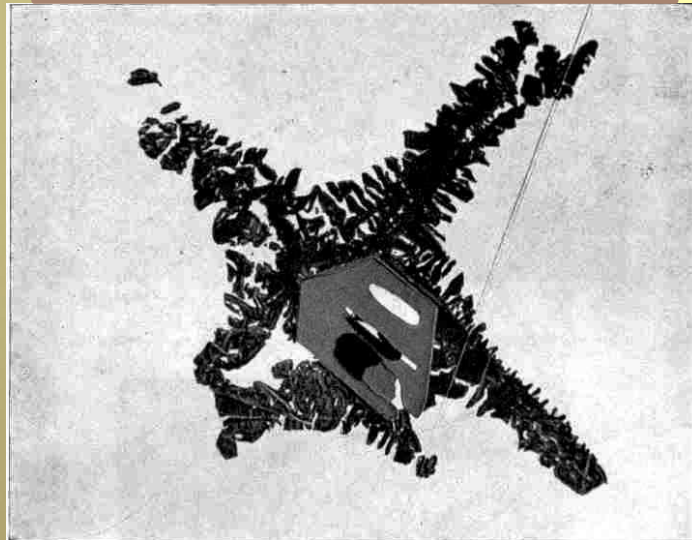
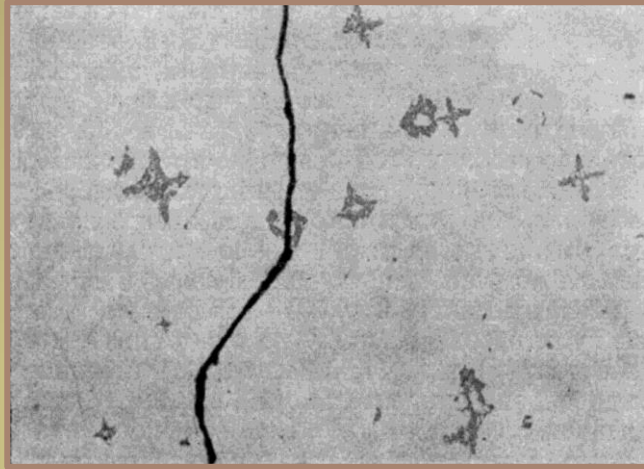
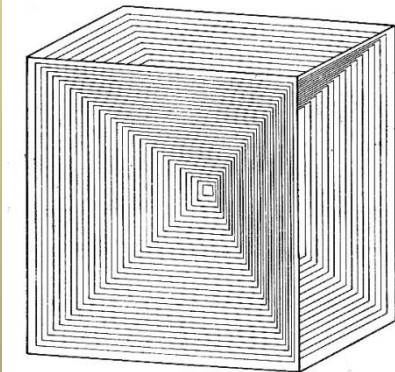
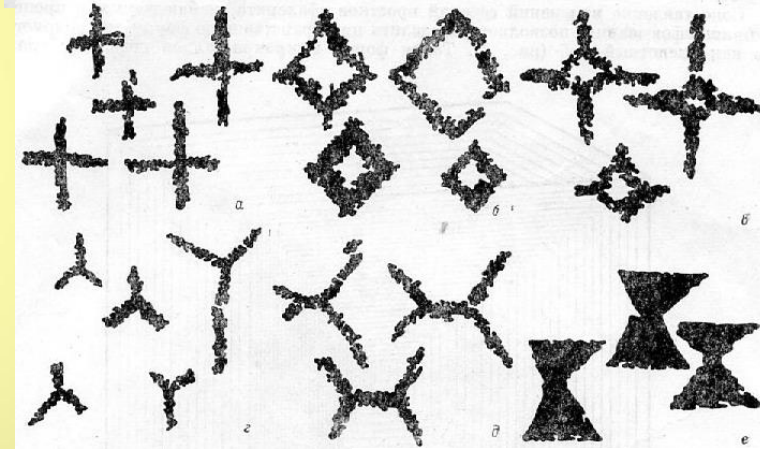
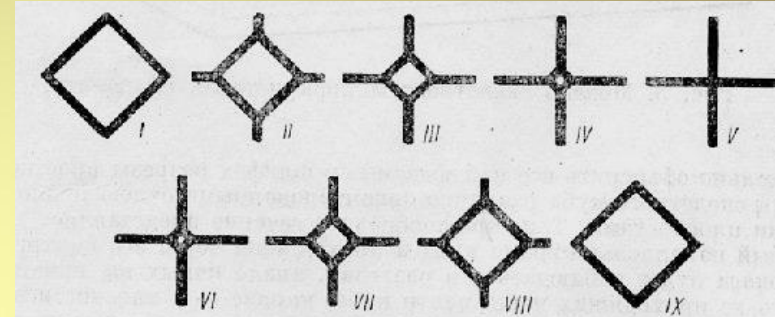


Abb. 382 E

Vergr. 1000mal, Immersion
Röros, Norwegen

JÖSANG

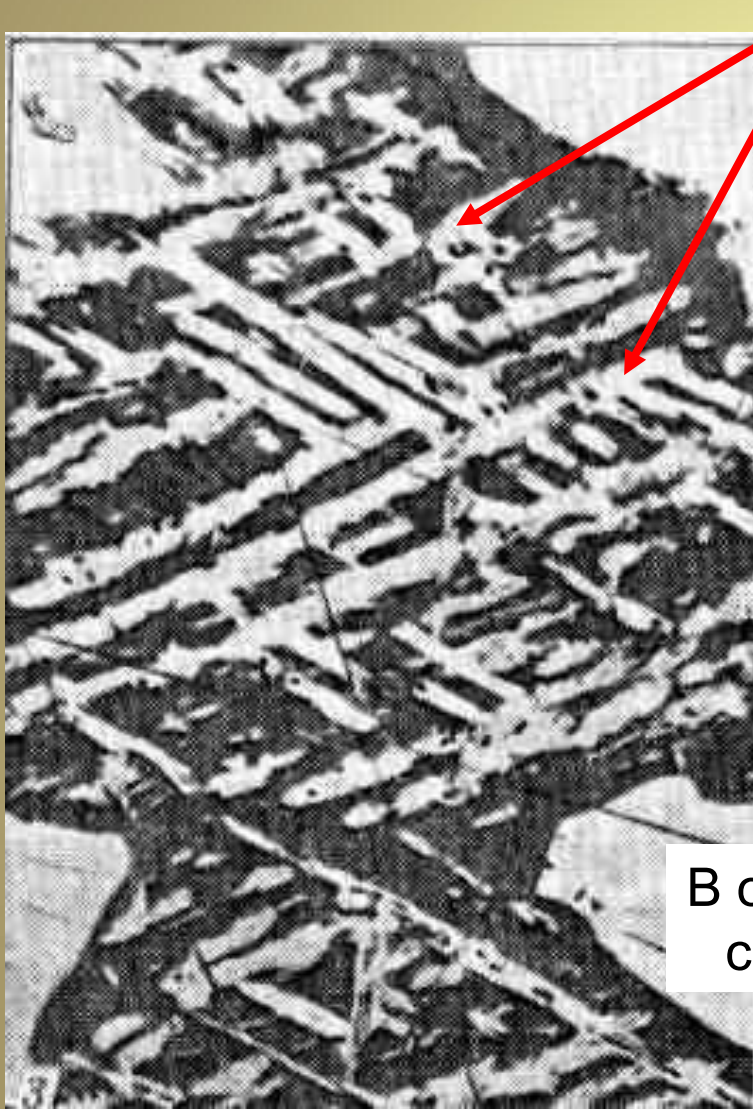
Besonders großer und schöner Zinkblendekristall in Kupferkies. Die Entmischung beginnt an einem Skelett-Kristall von Magnetit



Форма скелетных кристаллов сфалерита в халькопирите

Халькопирит и станнин

Распад халькопирит $\text{Cu}_2\text{FeFeS}_4$ – станнин $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$



В отраж.
свете

Португалия

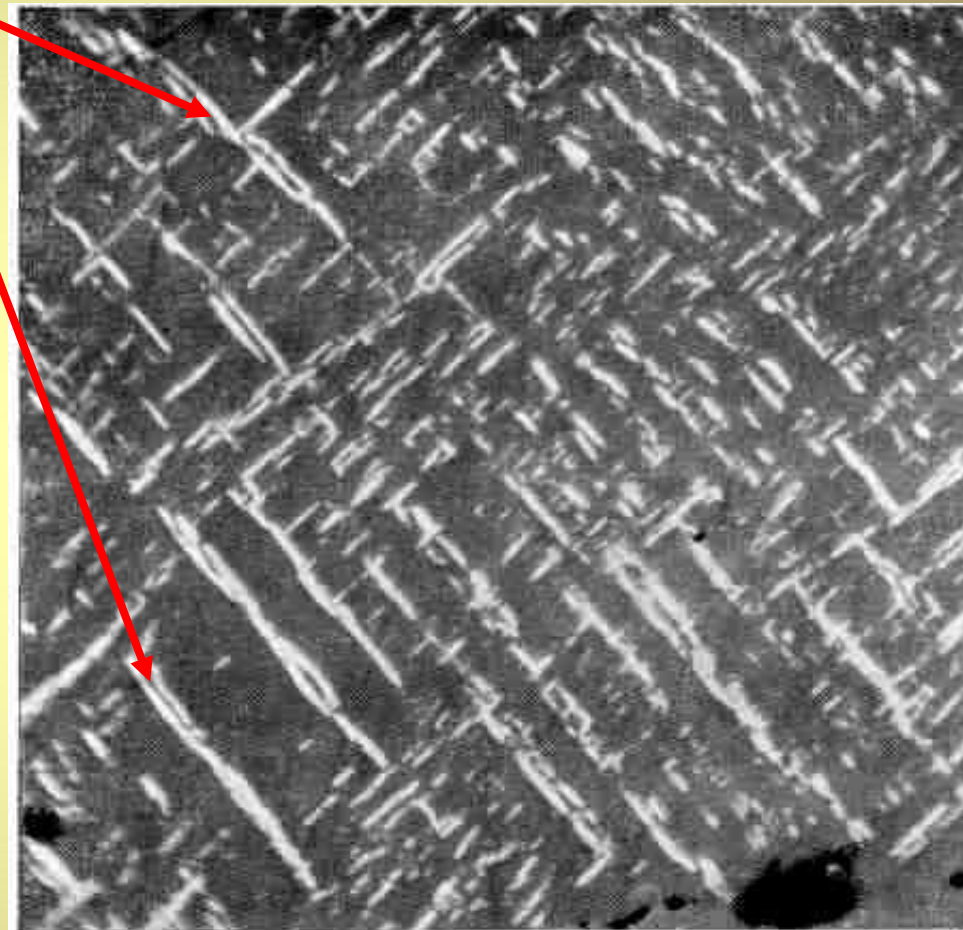


Abb. 392 a Vergr. 500mal, Ölimmersion RAMDOHR
Schwarzenberg, Sachsen

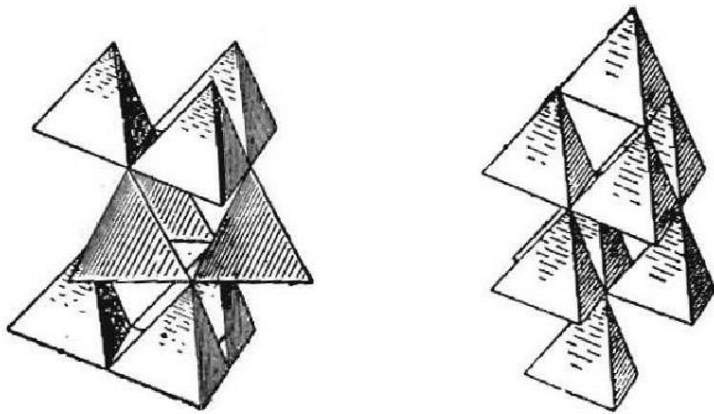
Zinnkies mit „Entmischungskörpern“ von *Kupferkies* // (100).
Schnitt etwa // (001). Es könnte aber auch Produkt des Zerfalls
eines ursprünglich wie im nachstehenden Beispiel „komplexen Zinn-
kieses“ (Abb. 398) sein

Группа вюрцита

Вюртцит назван в честь французского химика XIX века Вюртца.

Структурный архетип - структура лонсдейлита

(C (лонсдейлит) - ZnS (вюртцит) - $CuFe_2S_3$ (кубанит) - $Cu_3Fe_2SnS_6$ (гексастаннин)).



Гексагональная плотнейшая упаковка – ABABAB...

Катионы занимает половину ТП.

Гексагональные или тригональные минералы с общей формулой MeX , где Me – Zn, Fe, Mn, Cd; X – S, Se

Структуры сфалерита и вюрцита можно рассматривать как собранные из одинаковых слоев, но по разному развернутых друг относительно друга.

Характерны различные политипные модификации!

Вюртцит – ZnS

Гринокит – CdS

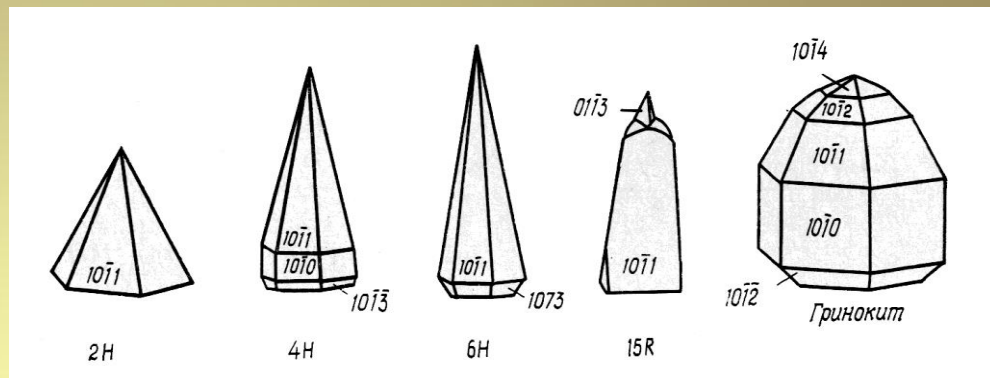
Кадмоселит – $CdSe$

Бусекит – $(Fe,Zn,Mn)S$

Рамбергит – MnS

Группа вюртцита

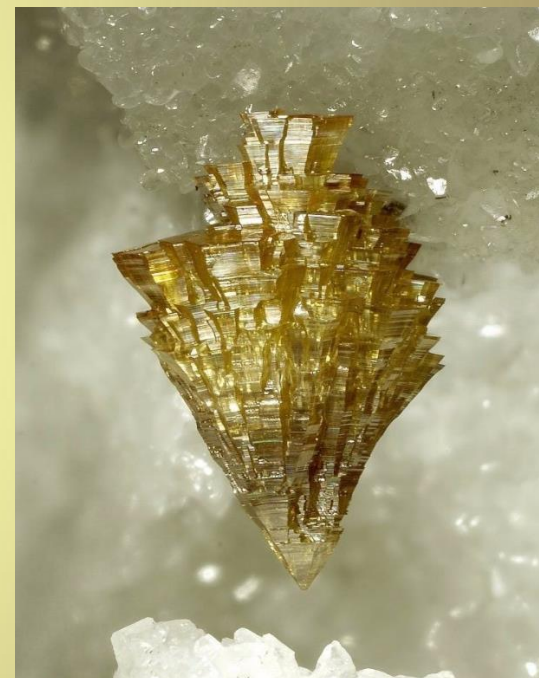
Образуют небольшие кристаллы или радиально лучистые агрегаты.



Вюртцит. Thomaston Dam railroad cut, Connecticut, USA. www.mindat.org



Пříbram, Czech Republic.
www.mindat.org



Вюртцит. Val Pulita, Carrara, Tuscany, Italy.
www.mindat.org



Гренокит. Siglo Veinte Mine, Llallagua Mine, Potosí Department, Bolivia
www.mindat.org

Образование сфалерита и вюртцита

Вюртцит встречается реже сфалерита. Как правило, вюртцит образуется при меньших температурах, чем сфалерит.

Он характерен для низкотемпературных приповерхностных месторождений, формировавшихся при высокой активности кислорода.

Примесные элементы – Fe, Mn, Cd. Примеси, а также кислород (цинкит ZnO имеет структуру типа вюртцита) стабилизируют вюртцит.

При метаморфизме сфалерит и вюртцит переходят в цинкит, франклинит, Zn-содержащие силикаты (Франклин, США). В зоне гипергенеза замещаются вторичными минералами Zn. При этом может формироваться гринокит.

Кубанит и изокубанит

Состав - CuFe_2S_3

Кубанит – ромбическая сингония.
Структура на основе вюртцита.
ПУ атомов S; два типа тетраэдров
– с Cu и Fe
Магнитен.

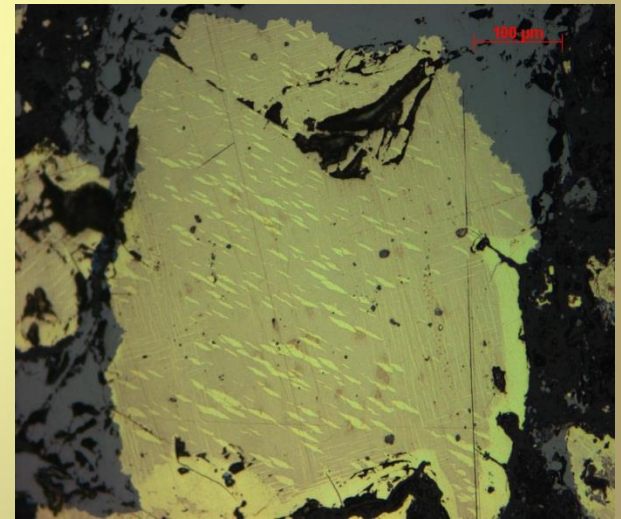
Кубанит – распространенный минерал Cu-Ni руд.

При T более 200°C устойчив
изокубанит. Кубический, структура
разупорядоченная на основе
структуры сфалерита.

*Изокубанит типичен для
современных руд дна океана.*



Кубанит. Henderson No. 2 mine,
Chibougamau, Québec, Canada
(mindat.org)



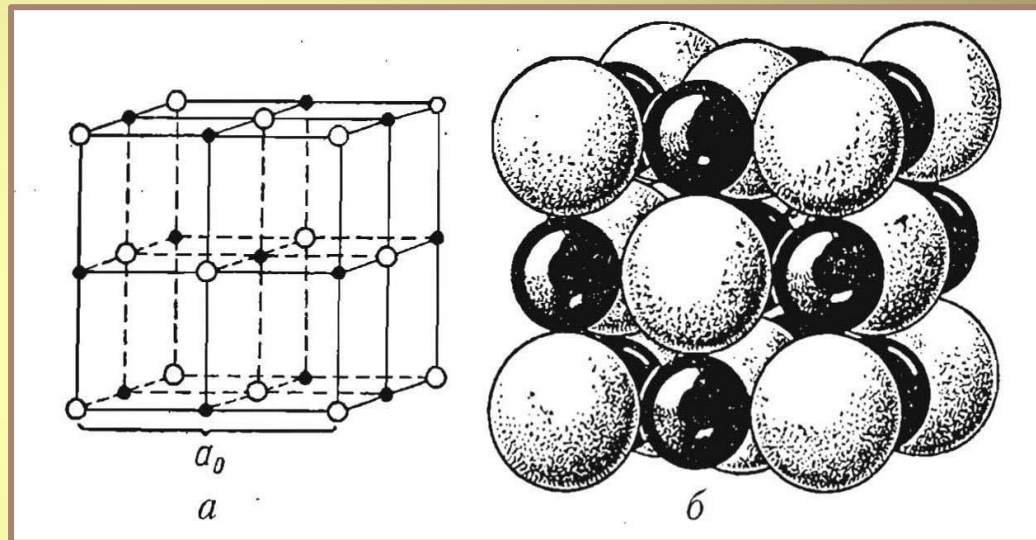
Изокубанит со структурами распада
твердого раствора. Рудное поле
Семенова, СХХ

Простые сульфиды (моносulfиды) и их аналоги

Минералы с координационной структурой

Группа галенита

Кубическая сингония



Черные - Pb, белые – S

ПКУ, все ОП заселены катионами

Структура NaCl – важный структурный архетип для халькогенидов – группа галенита, группа пирита, группа кобальтина

Группа галенита

Общая формула MeX

В позиции Me - Pb, редко Mn, Cd, Mg, Fe^{2+} , в позиции X - S, редко Se, Te.

Алабандин – MnS

Алтаит - $PbTe$

Галенит – PbS

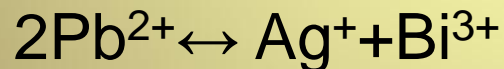
Клаусталит – $PbSe$

Нинингерит – $(Mg, Fe, Mn)S$

Ольдгамит CaS

Галенит по химическому составу обычно близок теоретической ф-ле PbS

Pb может замещаться Ag, Bi, Sb



Сера замещается Se (известен полный изоморфный ряд галенит-клаусталит) и незначительно Te

Галенит

Выделения галенита - сплошные массы, срастания с другими сульфидами массой в десятки и сотни тонн.

Кристаллы кубического, кубооктаэдрического габитуса, пластинчатые двойники, скелетные кристаллы.

На гранях кристаллов часто ступени роста, вицинали, структуры растворения.

Пластичные деформации, структуры течения, деформационные двойники.



Галенит



Друза кубооктаэдрических кристаллов
галенита, Дальнегорск



Ступеньки роста
(растворения?) на гранях
галенита, Дальнегорск



Пластинчатый двойник
галенита, Болгария

Галенит

- Один из распространенных сульфидов.
- В гипергенных условиях легко замещается англезитом (PbSO_4), церусситом (PbCO_3), пироморфитом ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) и др. минералами.
- Галенит – важнейший источник Pb. Также извлекаются Ag (! античные рудники Лавриона – главный носитель Ag - галенит), Bi, Se.
- Изотопия свинца

Группа никелина

Гексагональные минералы с общей формулой MeX , где $A - Co, Ni, Pd, Pt$; $X - As, Bi, Sb, Se, Sn, Te$.

Брейтгауптит – $NiSb$

Имгрэит – $NiTe$

Котульскит – $PdTe$

Лангисит – $(Co, Ni)As$

Нигглиит – $PtSn$

Никелин – $NiAs$

Садбериит – $(Pd, Ni)Sb$

Седерхолмит – $NiSe$

Соболевскит – $PdBi$

Соросит – $Cu_{1+x}(Sn, Sb)$

Фребольдит – $CoSe$

Штумпфлит – $Pt(Sb, Bi)$

Юаньдзиангит – $AuSn$

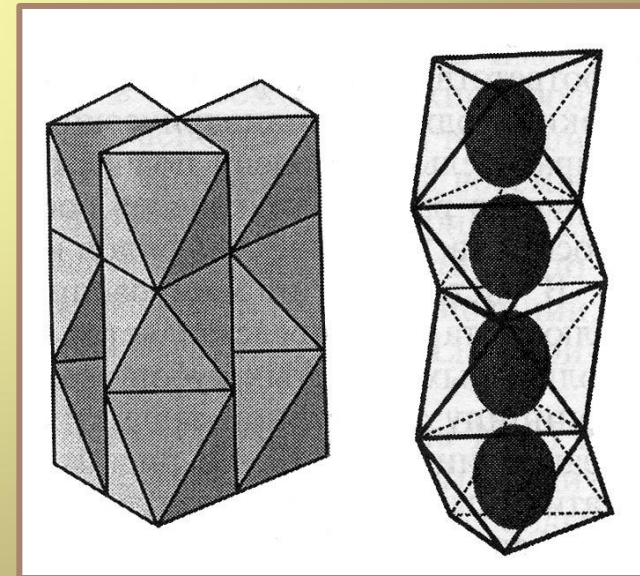
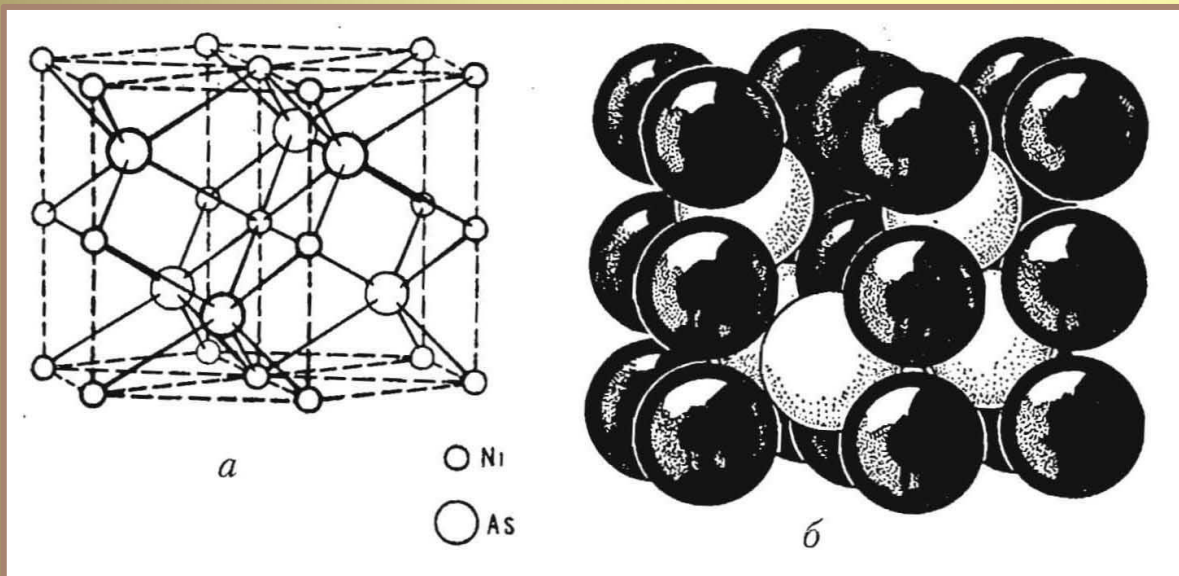
Изоструктурны минералам группы никелина троилит – FeS (гексагональный) и пирротин – $Fe_{1-x}S$ (гексагональный и моноклинный).

Группа никелина

В структуре никелина As образует ГПУ, а атомы Ni заселяют все ОП. Катионные октаэдры образуют колонки вдоль оси с.

Переходные металлы с незаполненными d-оболочками стремятся приобрести устойчивую электронную конфигурацию Kr. Для ее построения электронных пар от окружающих анионов недостаточно. В итоге между атомами, заселяющими ОП, образуются связи металл-металл, обуславливающие электрические и магнитные свойства минералов. В никелине расстояние Ni-Ni равно $2,52\text{\AA}$, что близко к расстоянию в металлическом никеле ($2,49\text{\AA}$).

Часть минералов гр. никелина близки интерметаллидам.



Пирротин и троилит

Троилит – гексагональная ПУ атомов S с заселением атомами Fe всех ОП.

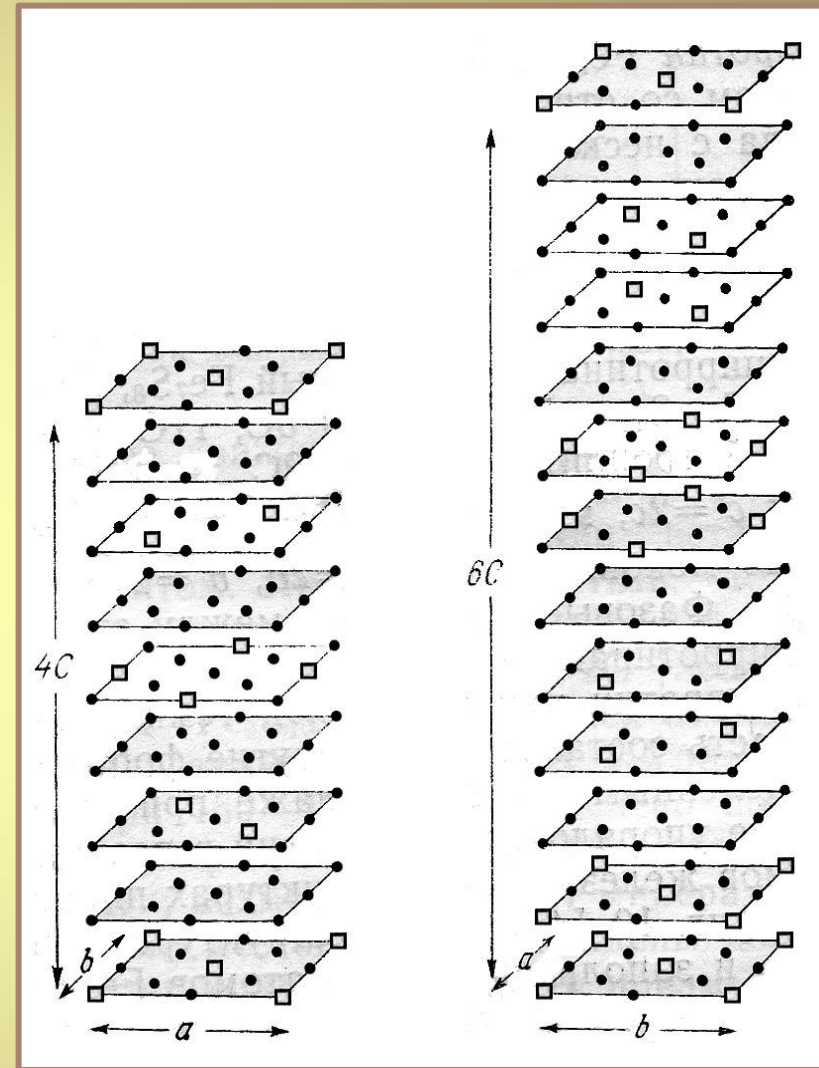
Пирротин имеет дефектную производную структуру троилита в которой часть позиций Fe вакантны.

Формула – Fe_{1-x}S

Пирротин образующийся при $T > 300^\circ\text{C}$ гексагональный со структурой NiAs. Вакансии распределены статистически.

При более низких температурах образуются моноклинный пирротин Fe_7S_8 , а также пирротины с составами Fe_9S_{10} (гекс.), $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ (ромб.) и $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ (гекс.).

Для этих минералов характерно упорядочение в распределении вакансий, что приводит к возникновению сверхструктур.



Структуры низкотемпературных моноклинного Fe_7S_8 (4C) и гексагонального $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ (6C) пирротиннов

Формы выделения пирротина



Бочонковидные кристаллы
пирротина, Дальнегорск



Пластинчатый
кристалл пирротина,
Дальнегорск

Пирротин и троилит

Троилит – минерал восстановительных обстановок. Относительно редок в земной коре, но типичен для метеоритов.

Пирротин – один из самых распространенных сульфидов. Пирротин характеризуется низкими концентрациями примесей (Ni и Co не более 1 %). Проявляет сильную магнитность (особенно моноклинный).



Друза пластинчатых кристаллов пирротина, частично замещенных пиритом, Дальнегорск

Пирротин в эндогенных условиях при повышении окислительного потенциала достаточно легко замещается агрегатами пирита и магнетита (при повышенных температурах) или марказита и магнетита (при невысоких температурах).

Не устойчив в поверхностных условиях и легко окисляется.

Группа пентландита

Кубические сульфиды с общей формулой AB_8X_8 , где А – Ag, Cd, Co, Fe, Mn, Ni, Pb; В – Co, Cu, Fe, Ni; X – S, Se.

Аргентопентландит – $Ag(Fe,Ni)_8S_8$

Жеффруаит – $(Ag,Cu,Fe)_9(Se,S)_8$

Кобальтпентландит – Co_9S_8

Манганшадлуит – $(Mn,Pb,Cd)(Cu,Fe)_8S_8$

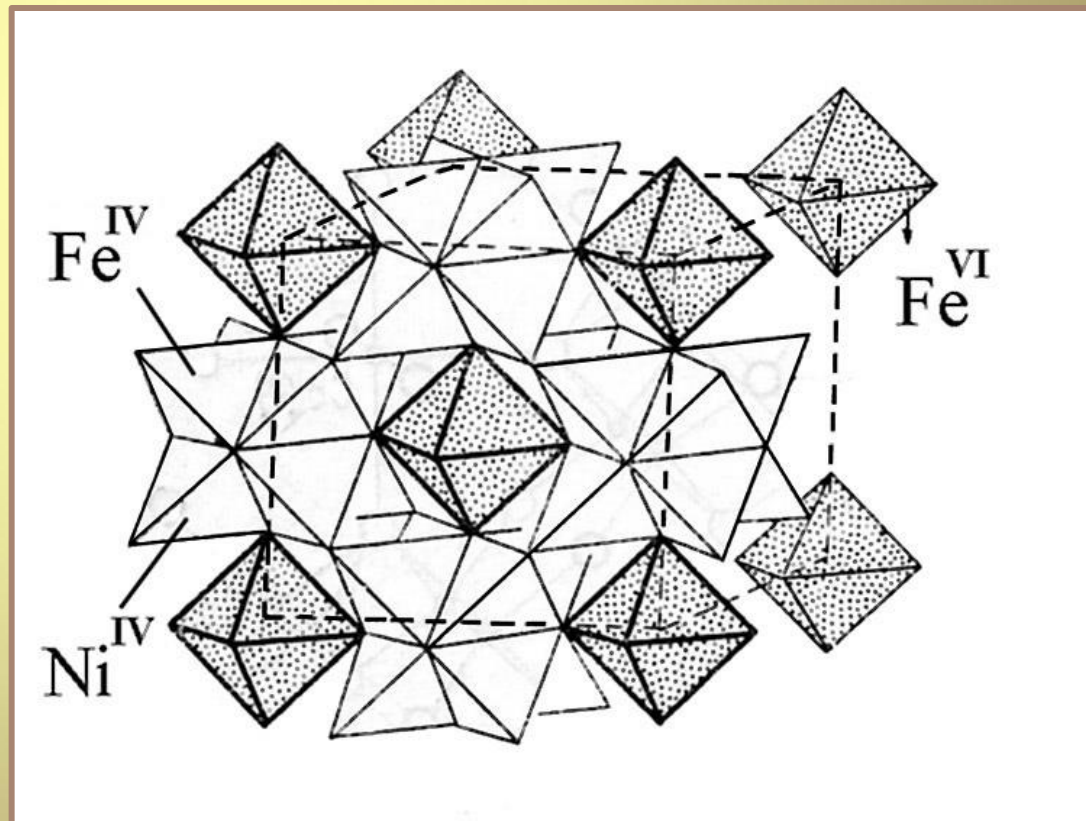
Пентландит – $(Fe,Ni)_9S_8$

Шадлуит – $(Pb,Cd)(Fe,Cu)_8S_8$

Структура представляет собой ПКУ атомов S.

8 из 9 катионов занимают $\frac{1}{2}$ тетраэдрических пустот.

9-й катион находится в октаэдрической позиции.



Пентландит

В кристаллах встречается крайне редко.

Устойчив при T менее 610°C . При более высоких T существуют сульфидные твердые растворы (Mss, Iss).

Распространенный акцессорный минерал, важный минерал сульфидных Cu-Ni руд

Важнейший источник Ni, а также Cu, Ag, Se, ЭПГ.

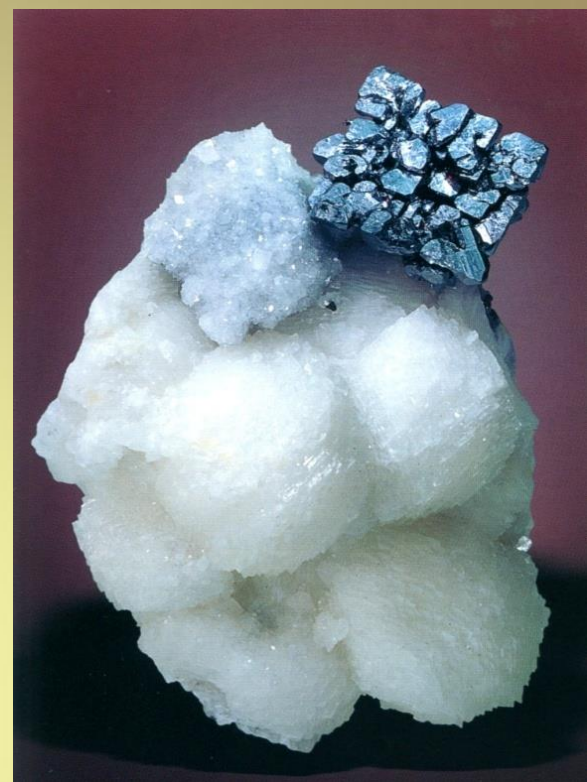


Акантит – Ag_2S

Акантит - от греческого «шип», т.к. синг. моноклинная.

В основе структуры ПГУ S^{2-} . Структура устойчива до $T \sim 177^\circ\text{C}$. При большей T образуется аргентит (куб., структура типа куприта, КЧ $\text{Ag}=4$).

Переход аргентит-акантит незакаливаемый - качественный геотермометр!



Аргентит на кальците, Мексика



*Ценная руда
на серебро
(87% Ag).*

*Акантит, Clara Mine, Baden-
Württemberg, Germany.
<https://www.mindat.org/>*



Халькозин – Cu_2S

Известно несколько модификации:

Моноклинная (структура на основе искаженной ПГУ близкая акантиту) – до $103,5^\circ\text{C}$

Гексагональная (ПГУ атомов S) – до 470°C

Кубическая (ПКУ атомов S) – выше 470°C

Гексагональная и кубическая модификации незакаливаемы.

Ценная руда на медь (около 80% Cu)

*Акантит и халькозин ковкие.
Режутся ножом!*



Сросток
псевдогексагональных
кристаллов халькозина,
США

Тиошпинели и их аналоги

Кубические минералы (24 мин. видов, 2019) с общей формулой $A^{2+}B^{3+}_2X_4$, где атомы X (S, Se) образуют ПКУ

A (тетр.) – Co, Cu, Fe, Ni, Zn

B (окт.) - Co, Cr, Fe, In, Ni, Ir, Rh, Pt

Борнхардтит – $CoCo_2Se_4$

Виоларит – $FeNi_2S_4$

Грейгит – $FeFe_2S_4$

Добрелит – $FeCr_2S_4$

Зигенит – $(Ni,Co)_3S_4$

Индит – $FeIn_2S_4$

Калининит – $ZnCr_2S_4$

Карролит – $Cu(Co,Ni)_2S_4$

Линнеит – $CoCo_2S_4$

Полидимит – $NiNi_2S_4$

Тирреллит – $(Cu,Co,Ni)_3Se_4$

Трюстедтит – Ni_3Se_4

Флетчерит – $Cu(Ni,Co)_2S_4$

Купроиридсит – $CuIr_2S_4$

Характерны широкие области твердых растворов

Простые сульфиды (моносульфиды) и их аналоги

Минералы с цепочечной структурой

Киноварь – один из наиболее распространенных минералов Hg

Три полиморфных модификации HgS

Киноварь – триг.

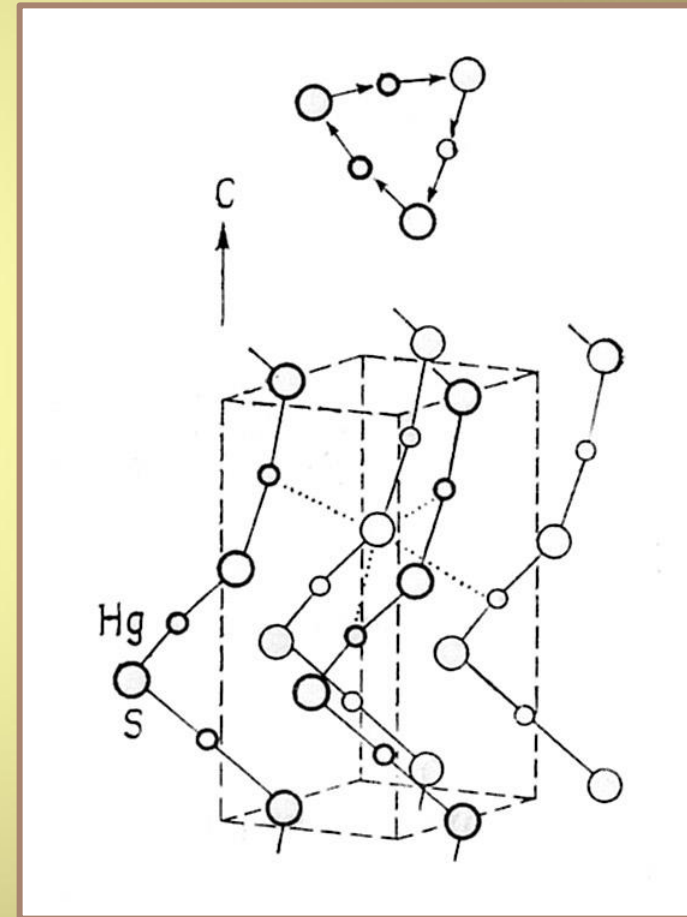
Метациннабарит – куб. (гр. сфалерита)

Гиперциннабарит – гекс. (структурно близок вюртциту)

Киноварь – низкотемпературный минерал. При повышенных T в рудах могут преобладать метациннабарит или гиперциннабарит (в природе крайне редок).

Структура киновари близка к деформированной структуре галенита. Параллельно оси c прослеживаются винтовые цепочки -S-Hg-S-Hg-S- (КЧ Hg=2)

Химический состав обычно стабилен и близок теоретическому HgS. При этом для метациннабарита характерны примеси Zn (до 4%) и Cd (до 12%).



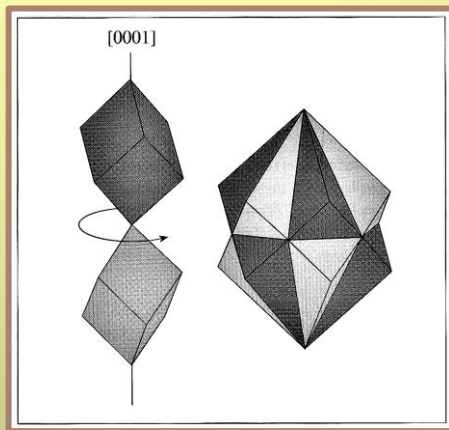
Формы выделения киновари

Микрозернистая сливная (с концентрически-зональной или радиально-лучистой структурой) – образуется на малых глубинах в результате резкого пересыщения растворов.

Порошковатая – образуется при динамометаморфизме, а также в гипергенных условиях в зоне окисления при разложении Hg-содержащих минералов.

Кристаллическая.

Кристаллы таблитчатого, изометричного или столбчатого облика. Двойники прорастания.



Кристаллы киновари в кальците, Альмаден, Испания.



Двойники прорастания киновари, Китай

Киноварь

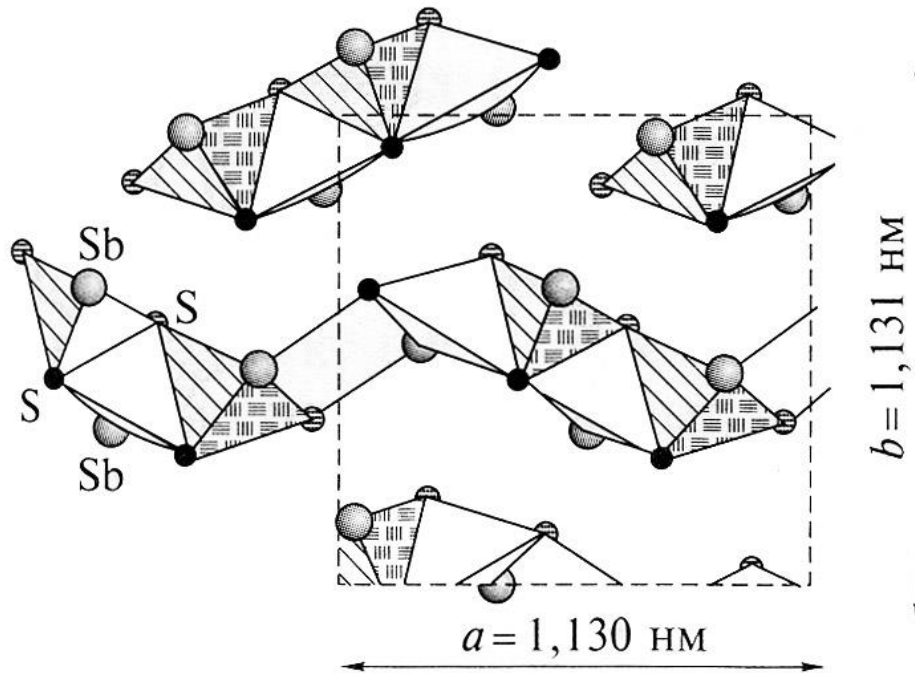


Киноварь – типичный низкотемпературный гидротермальный минерал.

Является одним из наиболее устойчивых в гипергенных условиях сульфидов. Может накапливаться в россыпях (Нью-Альмаден, Калифорния).

Шлих из россыпи состоящий преимущественно из чёрных зёрен и октаэдрических кристаллов магнетита и окатанных зерен киновари (до 40 мас.%). Исовская россыпь (Pt), Свердловская обл., Урал. Сборы XIX века.

Стибнит (Sb_2S_3) и висмутин (Bi_2S_3)



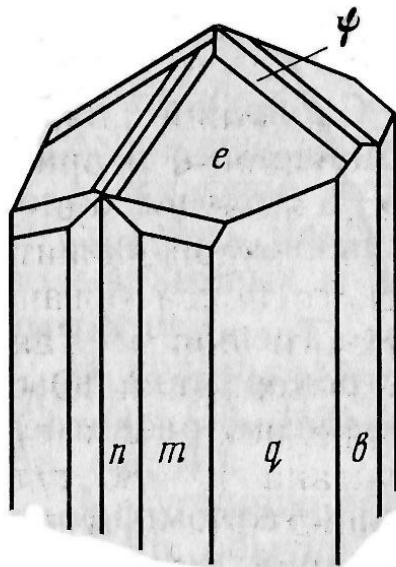
В структуре стибнита проявляются зигзагообразные цепочки – $\text{Sb-S-Sb-S-Sb-S-Sb-}$, которые связываются в ленты, вытянутые вдоль оси c .

Сингония ромбическая

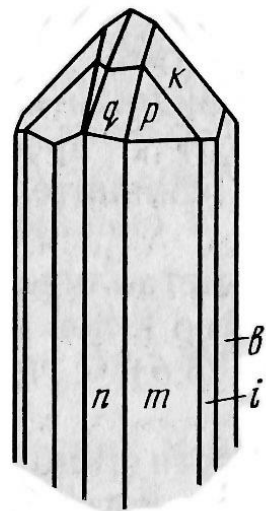
В природе стибнит часто встречается в виде хорошо образованных столбчатых кристаллов и друз. Кристаллы с разнообразно сформированными головками, обладают штриховкой, часто с полисинтетическим двойникованием.

Облик кристаллов зависит от типа месторождений и условий кристаллизации и является типоморфным признаком.

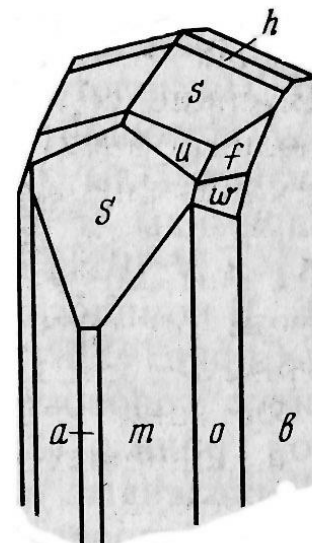
СТИБНИТ



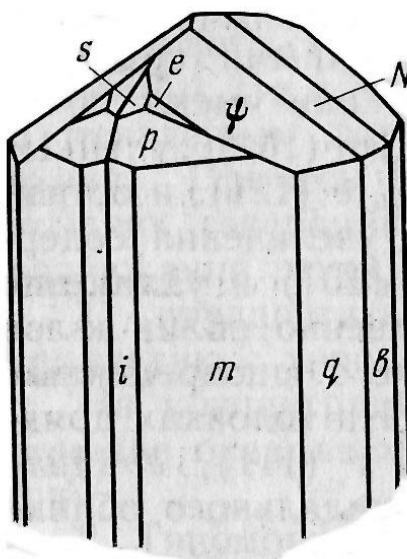
1



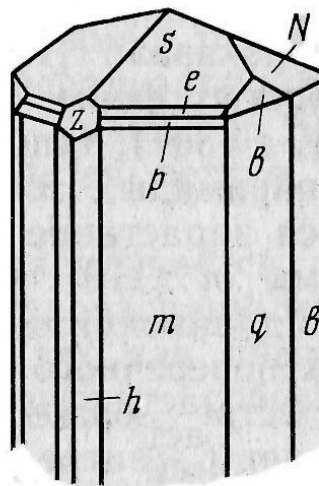
2



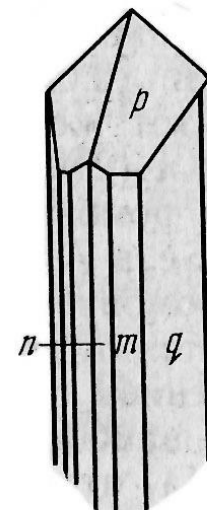
3



4



5



6

Стибнит



Радиально-лучистый агрегат
уплощенных кристаллов
стибнита, Румыния



Сросток призматических кристаллов
стибнита, Китай

Кристаллы стибнита, Китай



Стибнит (Sb_2S_3) и висмутин (Bi_2S_3)

Стибнит - наиболее распространенный и главный рудный минерал сурьмы.

Преимущественно встречается в низкотемпературных гидротермальных месторождениях и на поздних стадиях в месторождениях с большим температурным интервалом.

Висмутин - один из наиболее распространенных минералов Bi, характерен для многих типов месторождений. По сравнению со стибнитом формируется при больших T.

Образование висмута во многом определяются T, активностью S, pH и Eh растворов, соотношением активности Bi и Pb в них.

В условиях повышенной активности S формируются парагенезисы висмута с пиритом, а при низкой – с пирротином или самородным висмутом.

При преобладании в гидротермальных растворах Bi над Pb образуется Pb-содержащий висмутин. При высокой активности Pb формируются висмутсодержащий галенит и другие минералы Pb.

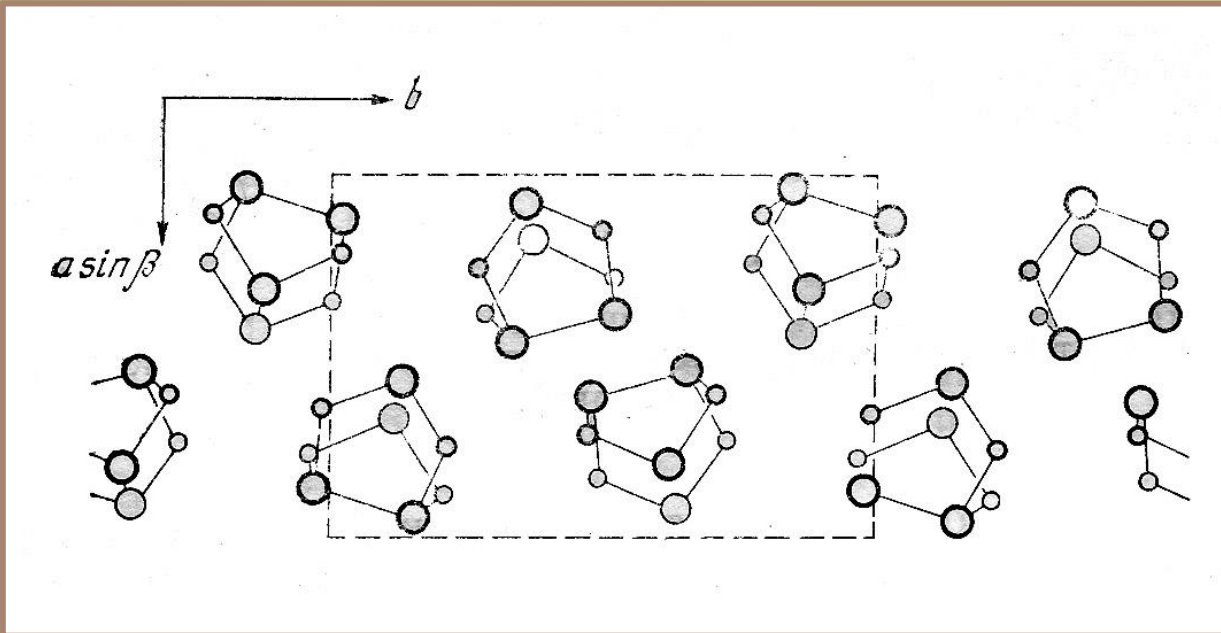
Простые сульфиды (моносulfиды) и их аналоги

Минералы с кольцевой (молекулярной) структурой

Реальгар – от арабского «пыль рудника»

As_4S_4 , моноклинная сингония.

Структура реальгара островная, близка структуре самородной серы. Химическая связь между группировками As_4S_4 слабая, остаточная. Следствие - $T_{\text{пл}}$ 310°C, низкая твердость (1,5-2), совершенная спайность.



Реальгар

Реальгар – минерал низкотемпературных гидротермальных месторождений, встречается как продукт горячих минеральных источников и вулканических возгонов.

Встречается в виде землистых агрегатов, налетов, корочек, иногда образует ограненные кристаллы.



Друза кристаллов
реальгара,
Румыния.

Простые сульфиды (моносulfиды) и их аналоги

Минералы со слоистой структурой

Аурипигмент (название дано по цвету).

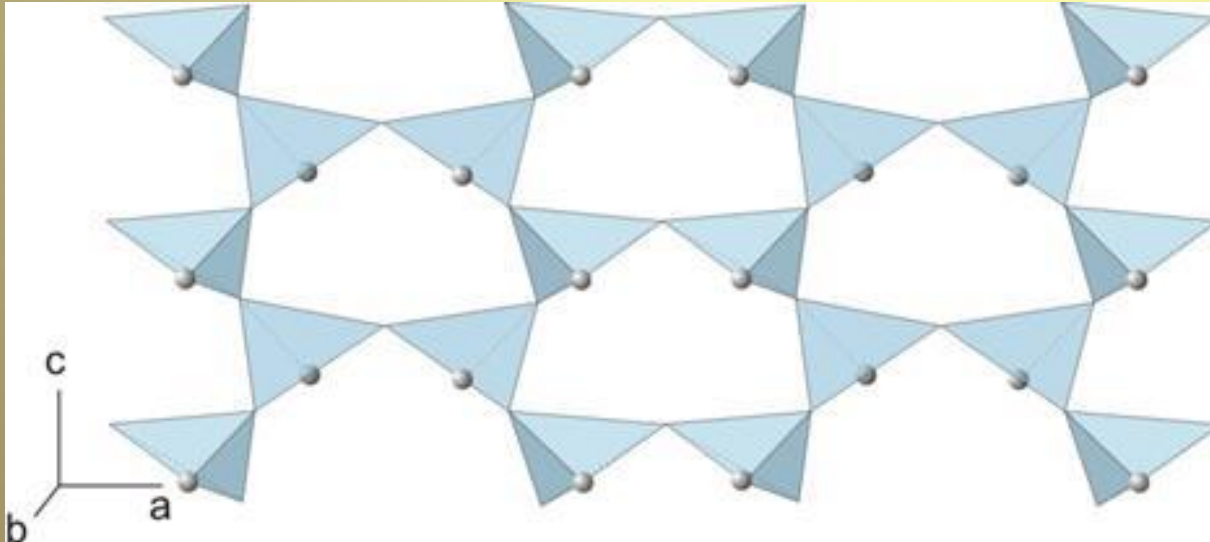
As_2S_3 – моноклинная сингония.

В основе структуры параллельные гофрированные слои (As с КЧ 3).

Как следствие – аурипигмент обладает весьма совершенной спайностью и низкой твердостью (1,5-2).



Аурипигмент. Мен-Кюле, Якутия.



Слой в структуре аурипигмента

Аурипигмент

Аурипигмент – минерал низкотемпературных гидротермальных месторождений, встречается как продукт горячих минеральных источников и вулканических возгонов.

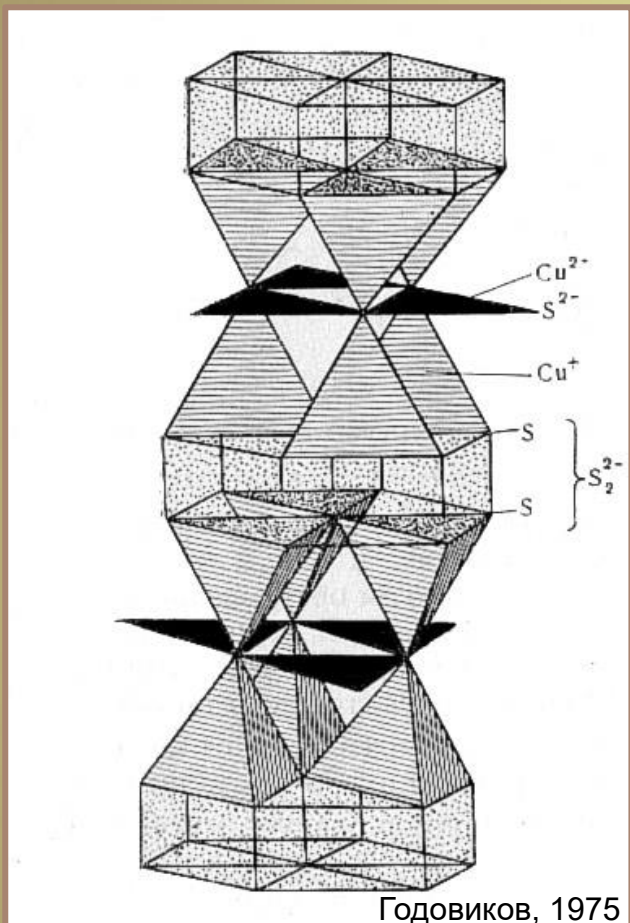
Встречается в виде землистых агрегатов, налетов, корочек, иногда образует ограненные кристаллы.



Аурипигмент.
Эльбрусский р-к,
Сев. Кавказ, Россия.

Ковеллин, CuS

Назван в честь итальянского минералога Н. Ковелли



Calabona Mine, Sardinia, Italy
<https://www.mindat.org>

Гексагональный

Структурная формула $\text{Cu}^{+}_2\text{Cu}^{2+}\text{S}(\text{S}_2)$

Ковеллин можно рассматривать как промежуточный минерал между простыми сульфидами и дисульфидами

Важный рудный минерал; поисковый признак на медное оруденение.

Молибденит

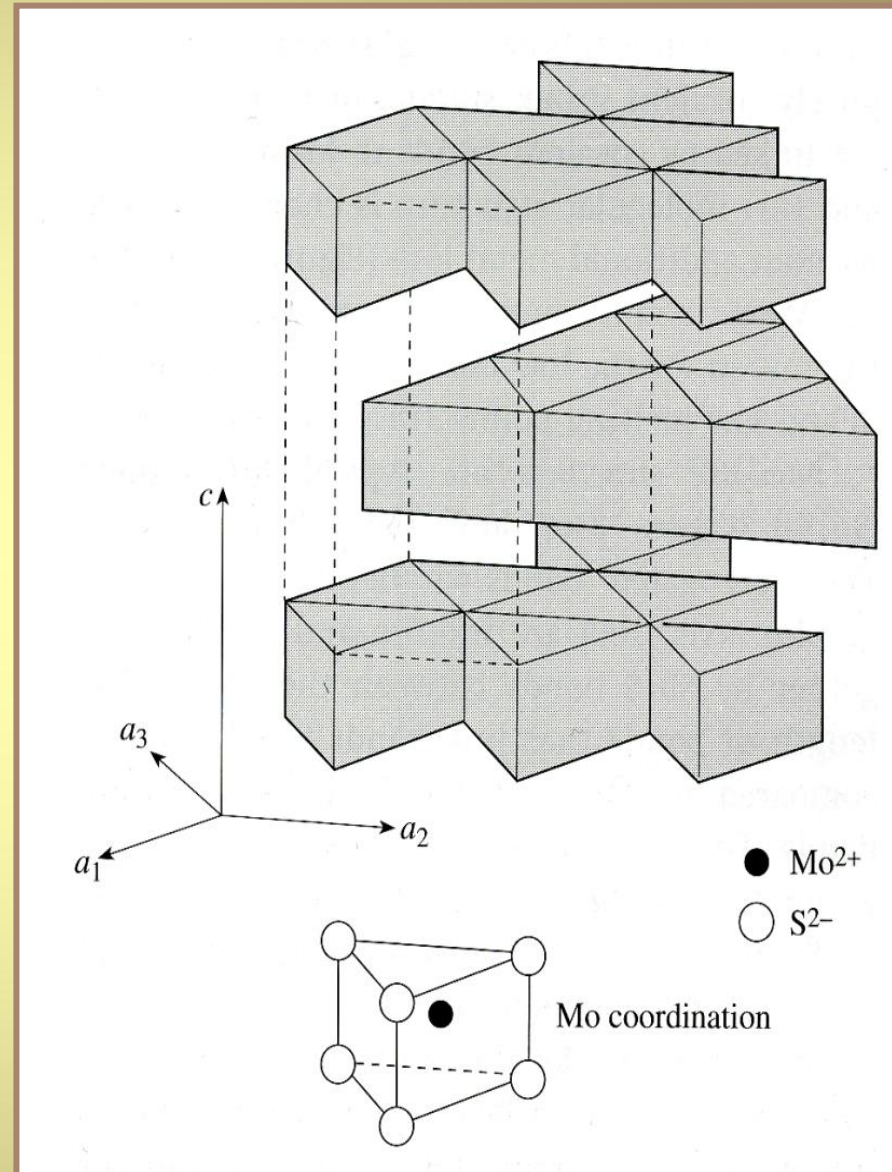
От греческого «молибдос» - свинец

Состав - MoS_2 , характерна примесь Re.

Слоистая структура, образована ПУ (AABVAA) атомов серы; $K\text{Ч}_{\text{Mo}} 6$

Характерна политипия (теоретически выведено 112 (!) возможных политипов).

В природе распространены 2H-политип (~80%) – гексагональный и 3R-политип (~3%) – тригональный. Остальные разновидности молибденита представлены смешано-слойными срастаниями 2H и 3R



Молибденит

2H-политип – уплощенные кристаллы с видимой штриховкой на гранях дипирамид и гексагональной скульптурой роста

3R-политип – ромбоэдрические кристаллы с тригональной скульптурой роста

Re-Os датирование
Используется для датирования сульфидов Mo и Cu (в первую очередь халькопирит и молибденит).



Кристалл молибденита (2H), г. Витоша, Болгария

Полисернистые соединения и их аналоги

Дисульфиды и их аналоги

- К дисульфидам и их аналогам относят соединения с комплексными анионами S_2^{2-} , $(AsS)^{3-}$, $(SbS)^{3-}$ и др. Структуры островные.
- Структуры дисульфидов более плотные с более прочными связями. Следствие – повышенная плотность, твердость и химическая устойчивость дисульфидов.
- Важнейшие катионы – Fe, Co, Ni. Практически отсутствуют дисульфиды Pb, Zn.

Надгруппа пирита

Группа пирита

Группа кобальтина

Надгруппа марказита

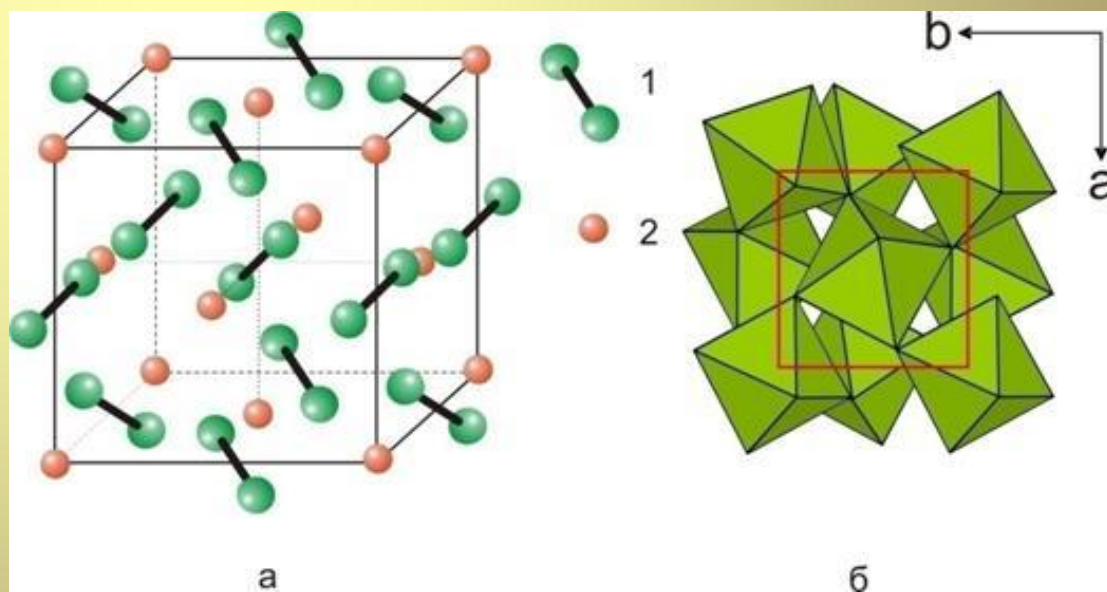
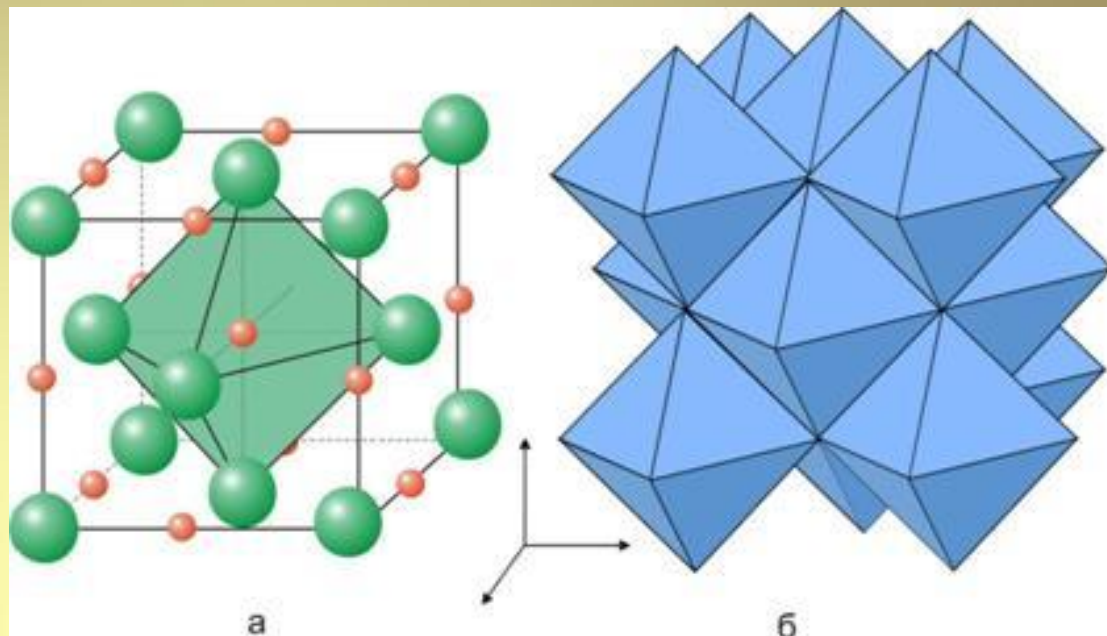
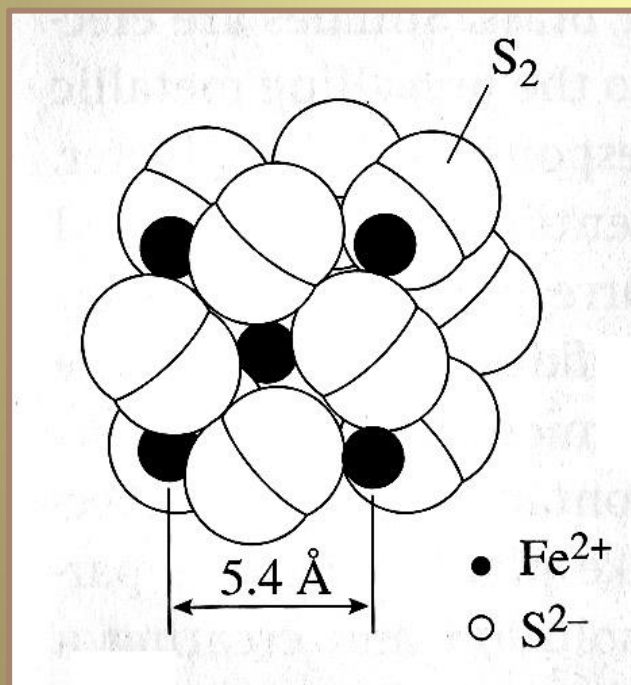
Группа марказита

Группа арсенопирита

Группа леллингита

Группа пирита

*Структурный
архетип NaCl*



Дисульфиды и их аналоги

Группа пирита

Кубические сульфиды, арсениды и др. с формулой MeX_2 или $MeXY$, где

Me – Au, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Ru;

X и Y – As, Bi, S, Se, Sb, Te

Ауростибит $AuSb_2$

Бравоит $(Ni,Co,Fe)S_2$

Ваэсит NiS_2

Вилламанинит

$(Cu,Ni,Co,Fe)S_2$

Гауерит MnS_2

Геверсит $PtSb_2$

Инсизваит $Pt(Bi,Sb)_2$

Каттьерит CoS_2

Крутаит $CuSe_2$

Лаурит RuS_2

Майчнерит $(Pd,Pt)BiTe$

Масловит $PtBiTe$

Пенроузит $(Ni,Co,Cu)Se_2$

Пирит FeS_2

Сперрилит $PtAs_2$

Тестибиопалладит $Pd(Sb,Bi)Te$

Трогталит $CoSe_2$

Фукучилит Cu_3FeS_8

Эрликманит OsS_2

Пирит



Сросток кубических
кристаллов пирита,
Испания



Двойники кубических
кристаллов пирита,
Испания

Пирит



Друза
кубических
кристаллов
пирита,
Испания

Пирит



Кристаллы пирита
октаэдрического габитуса.
Южный р-к, Астафьевское м-
ние, Ю. Урал, Россия.



Сросток пентагондодекаэдрических
кристаллов пирита. Рио-Марина,
Эльба, Италия.

Пирит



Дисковидная конкреция пирита, шт. Иллинойс, США.



Пиритовая конкреция.
Millstream Station, Western
Australia, Australia.
<https://www.mindat.org>

Пирит



Псевдосталактиты
пирита (длина до 8 см).
Михайловский р-к, КМА,
Курская обл., Россия.

Пирит



Пирит по аммониту
(псевдоморфоза). Нижегородская
обл. Ср. Поволжье, Россия.



Пирит по раковинам брахиопод
девонского периода
(псевдоморфозы). Шт. Огайо,
США.

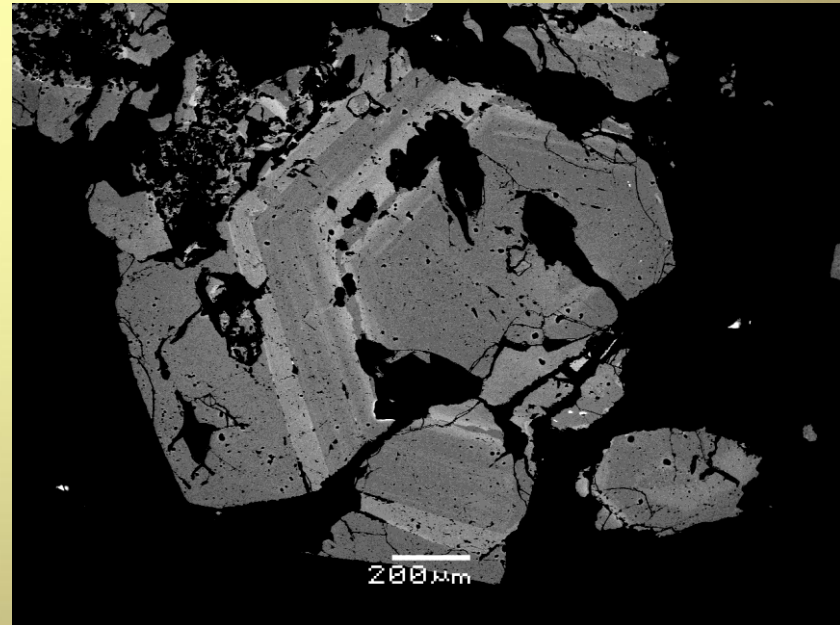
Пирит

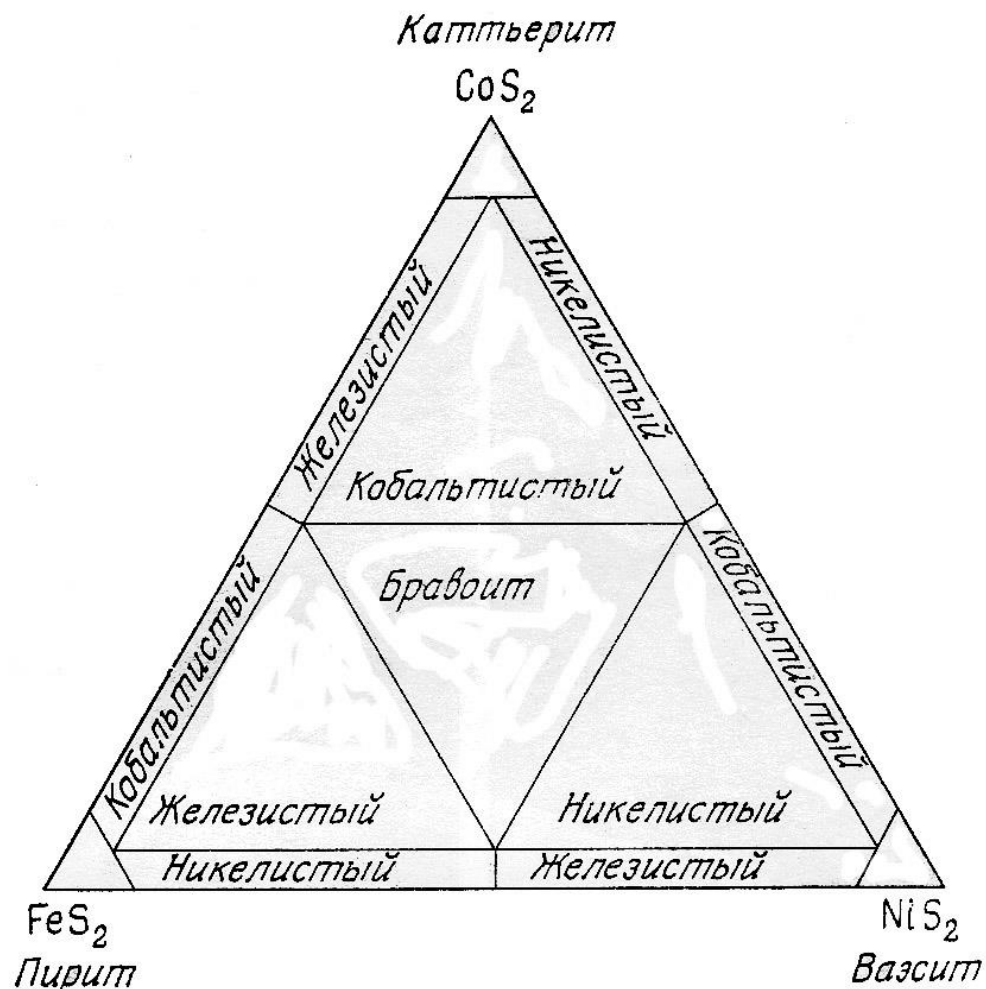
Состав FeS_2

Характерны примеси **Co**, **Ni**, Mn, Cu, Au, Ag, **As**

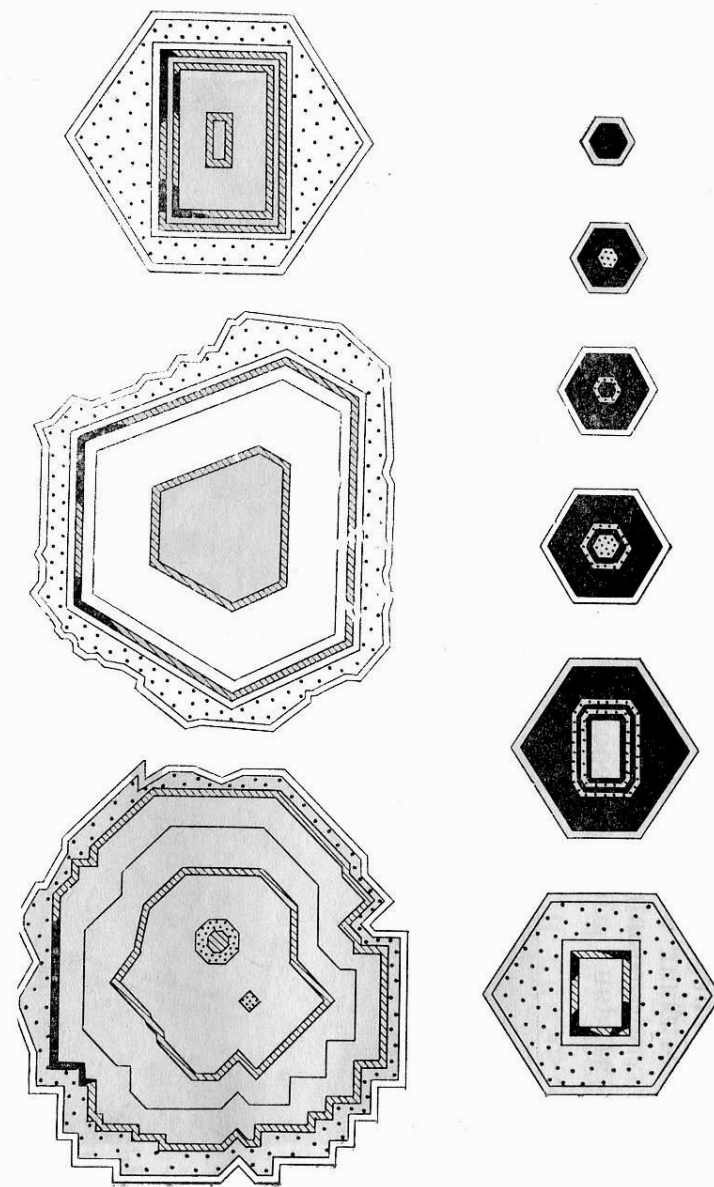
Примесные элементы в пирите и их зональное распределение – типоморфный признак. Так, пирит осадочных пород беден примесями. Для пирита гидротермального генезиса характерны повышенные примеси халькофильных элементов, нередко отмечается зональное строение кристаллов.

Зональный кристалл As-содержащего пирита, уч. Туманный, Чукотка. Фото в отраженных электронах.





Минералы системы
 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2$



Зональные кристаллы бравоита, Болгария

Черное – никелистый каттьерит; мелкие точки – кобальтистый пирит; заштриховано – никелистый пирит; белое пирит; редкие точки – бравоит.

Пирит

- Встречается в разнообразных горных породах, в многочисленных месторождениях различных генетических типов, образуется в различных физико-химических условиях в широком диапазоне T , P , значений pH и Eh .
- Известен во многих магматических (устойчив до T около $700^{\circ}C$!) и метаморфических породах. Пирит – ведущий минерал колчеданных месторождений. Типичный минерал золоторудных, медно-молибденовых, свинцово-цинковых и др. м-ний.
- Типичен для осадочных пород - глин, мергелей, песчаников (при бактериальном восстановлении сульфатов образуются S и H_2S . Последний реагируют с Fe морской воды, в результате чего формируются пиритовые конкреции).

Использование пирита



В древности служил, как правило, для добывания огня.

Как руда на железо на сегодняшний день не рассматривается, т.к. сера является вредной и трудно удаляемой примесью для получаемого металла.

Пирит может использоваться для извлечения серы для дальнейшего получения серной кислоты.

Стратиформные месторождения в кобальтоносных медистых песчаниках и сланцах с Со-содержащим пиритом Центральной Африки (в первую очередь Конго) обеспечивают до 70% добычи Со.

Популярный коллекционный минерал, редко используется в ювелирном деле.

Дисульфиды и их аналоги

Группа кобальтина

Кубические или псевдокубические сульфоарсениды и сульфоантимониды с формулой ABS , где A – Co, In, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru; B – As, Sb

Виллиамит $(Co, Ni)SbS$

Герсдорфит $NiAsS$

Ирарсит $IrAsS$

Кобальтин $CoAsS$

Платарсит $PtAsS$

Толовкит $IrSbS$

Ульманит $NiSbS$

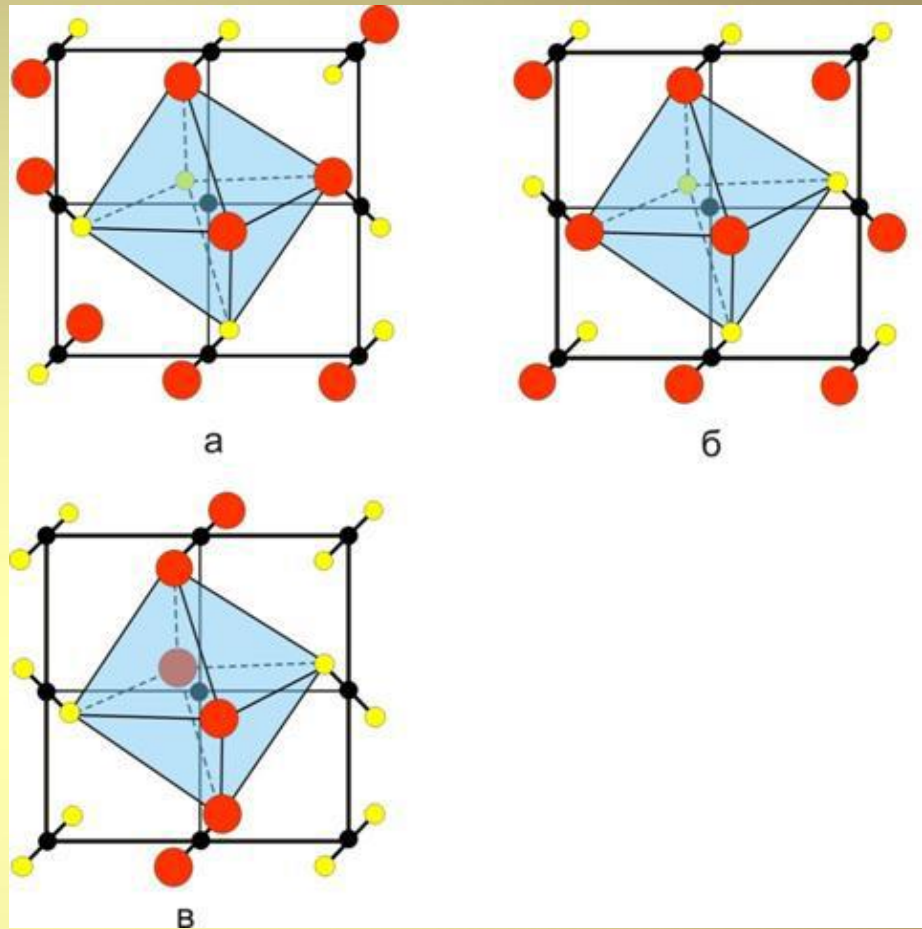
Холлингвортит $RhAsS$

Группа кобальтина

В структуре кобальтина Co^{3+} занимает место Fe^{2+} в структуре пирита, а гантели $[\text{S}_2]^{2-}$ заменяются асимметричными гантелями $[\text{AsS}]^{3-}$.

Такая структура отвечает кубической сингонии (как и у пирита) при неупорядоченном распределении As и S в гантелях (рис. а).

Возможно упорядочение при образовании гантелей (полярные гантели $[\text{AsS}]^{3-}$ или гантели $[\text{As}_2]^{4-}$ и $[\text{S}_2]^{2-}$). Следствие – снижение симметрии структуры до ромбической (рис. б и в).



Дисульфиды и их аналоги

Группа марказита

Ромбические сульфиды, селениды и теллуриды с формулой MeX_2 , где Me – Co, Fe, Ni; X – S, Se, Te

Кулерудит – NiSe_2

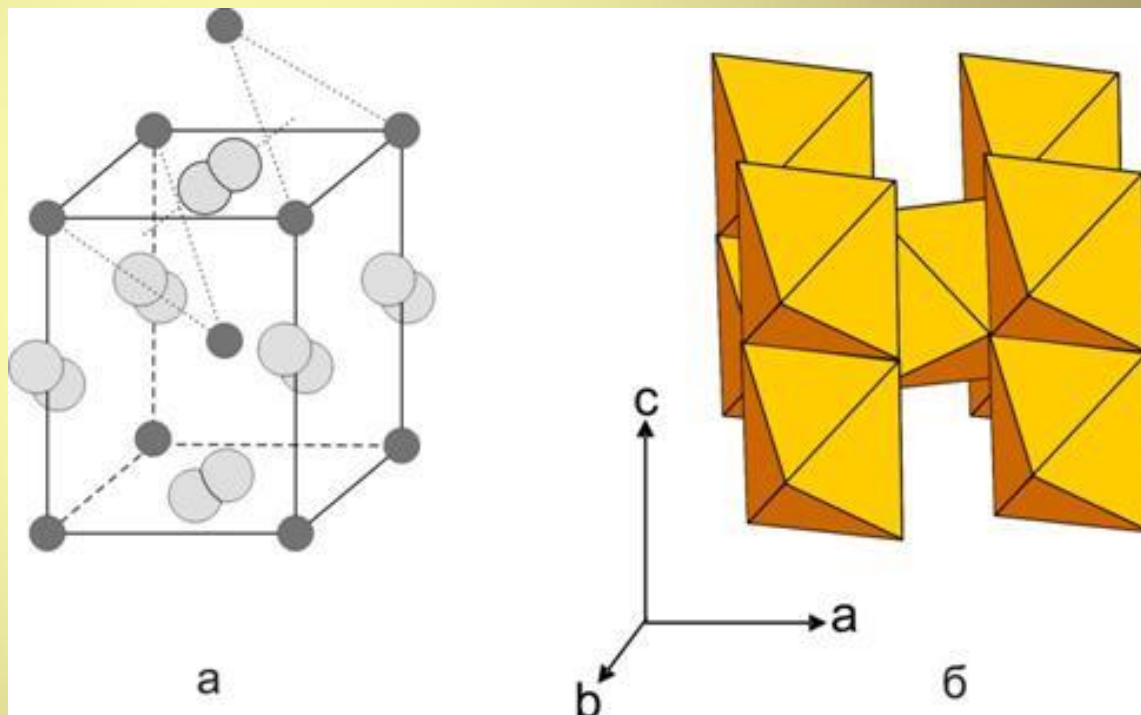
Марказит – FeS_2

Маттагамит – CoTe_2

Ферроселит – FeSe_2

Фробергит – FeTe_2

Хастит – CoSe_2



В ромбической ячейке Fe располагается в вершинах и центре. Гантели $[\text{S}_2]$ – в середине четырех вертикальных ребер и в центре двух горизонтальных граней ячейки.

Марказит



Кристалл марказита, Германия



Друза кристаллов марказита, Германия

Дисульфиды их аналоги

Группа леллингита

Ромбические арсениды, антимониды, сульфоарсениды, сульфоантимониты с общей формулой MeX_2 , где Me – Co, Fe, Ni; X – As, Sb, S

Леллингит FeAs_2

Раммельсбергит NiAs_2

Саффлорит $(\text{Co,Fe})\text{As}_2$



Huanggang Fe-Sn deposit,
Inner Mongolia, China
www.mindat.org

*Интересный факт – наиболее важные **ди**арсениды в своих названиях имеют **двойные** буквы – леллингит, раммельсбергит, са**фф**лорит.*

Дисульфиды их аналоги

Группа арсенопирита

Моноклинные или ромбические
сульфоарсениды и сульфоантимониды с
формулой ABS , где $A - Co, Fe, Os, Ru$; $B - As, Sb$

Арсенопирит – $FeAsS$

Глаукодот – $(Co, Fe)AsS$

Гудмундит – $FeSbS$; Осарсит – $OsAsS$

Руарсит – $RuAsS$



Арсенопирит, Китай

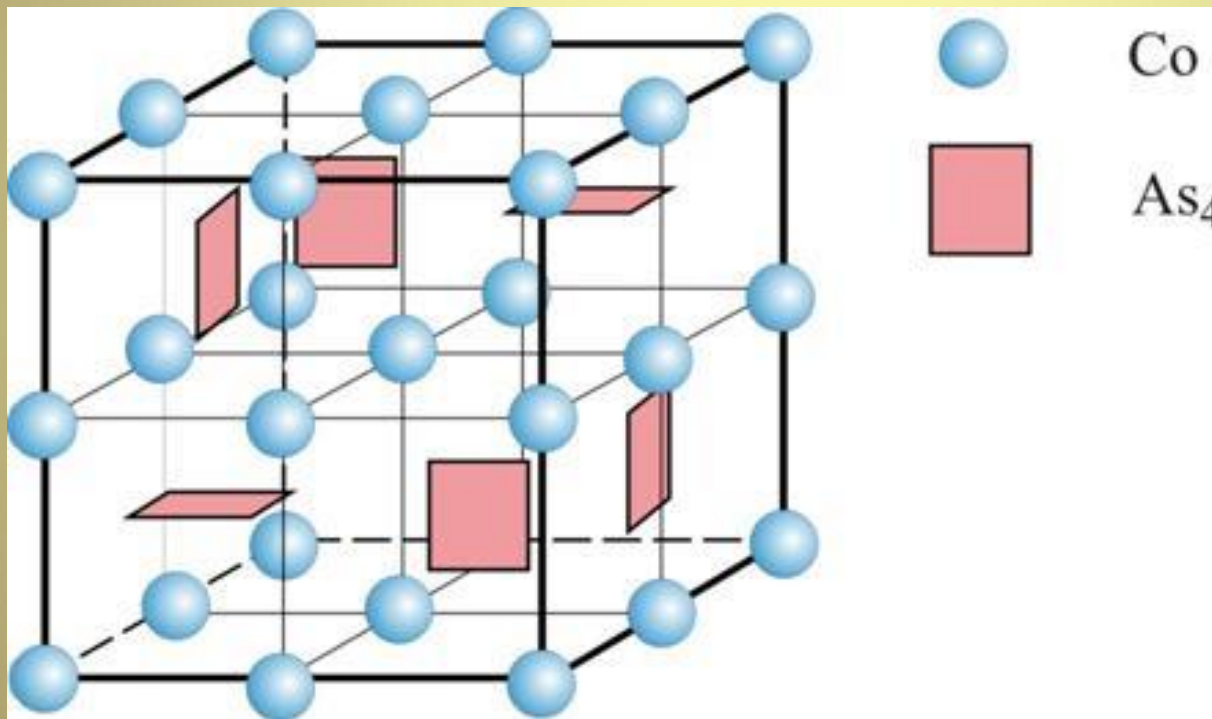
Структуру арсенопирита является аналогом структуры марказита. Из-за искажения октаэдров Fe^{3+} (расстояния $S-As$ укорочены) симметрия арсенопирита снижается до моноклинной.

При упорядочении структуры арсенопирита вместо гантелей $As-S$ могут образовываться гантели $As-As$ и $S-S$; упорядоченный арсенопирит можно представить как комбинацию леллингитовых и марказитовых доменов.

Тетраарсениды

Скуттерудит $\text{Co}_4[\text{As}_4]_3$

Никельскуттерудит $\text{Ni}_4[\text{As}_4]_3$



Кубическая сингония. В основе структуры квадратные радикалы $[\text{As}_4]^{4-}$, располагающиеся в 6 из 8 октантов куба.

Тетраарсениды

Скуттерудит



Никельскуттерудит



Скуттерудит и никельскуттерудит образуют непрерывный изоморфный ряд. Выделяют разновидности - *шмальтин* $(\text{Co}, \text{Ni})_4[\text{As}_4]_3$ и *хлоантит* $(\text{Ni}, \text{Co})_4[\text{As}_4]_3$. Отмечаются примеси Fe, S. Кристаллы часто имеют зональное строение.



Кубооктаэдрический кристалл скуттерудита. Бу-Аззер, Марокко

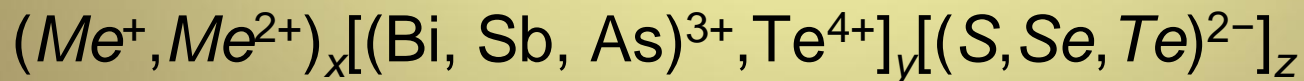
Похожи на арсенопирит и минералы гр. леллингита. Диагностируются по морфологии кристаллов и вторичным продуктам изменения.

Сульфосоли

Термин «сульфосоли» был введен химиками в XIX веке по аналогии с комплексными кислородными солями (сульфаты, фосфаты, арсенаты и др). В кислородных солях проявлена связь между отдельным катионом и комплексным анионом $(MeO_m)^{n-}$.

В сульфосолях S (Se,Te) играет сходную с кислородом роль, формируя комплексный анион.

В структурах сульфосолей атомы металлов и атомы As, Sb, Bi,Te не связаны друг с другом (связаны через анион S, Se,Te). Это отличает сульфосоли от обычных сульфоарсенидов, сульфоантимонидов и др., в которых As, Sb, Bi, Te напрямую связаны с металлами и выполняют роль аниона.



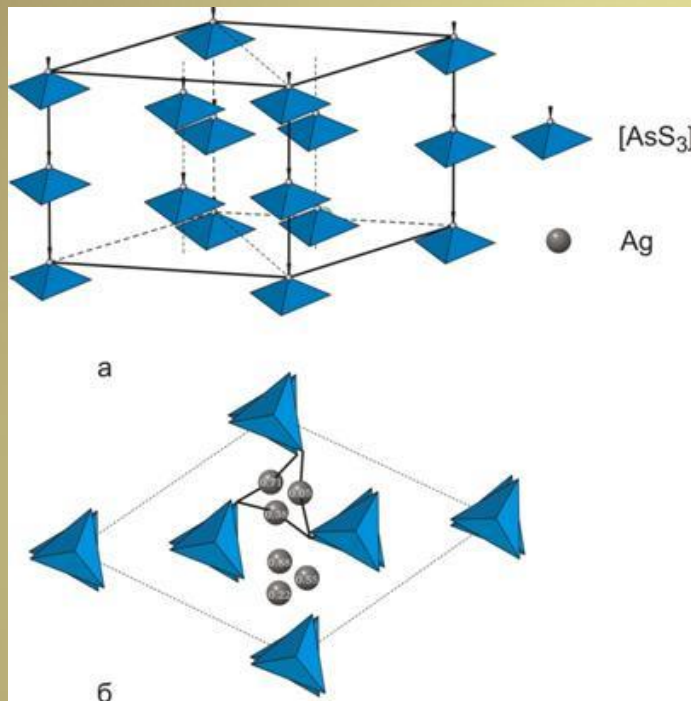
Me – Ag, Cu, Pb, Fe, Hg (Mn, Cd, Sn, Tl)

Двойственное положение Te!

Сульфосоли

- В структурах сульфосолей установлены анионные пирамидальные TS_3 (преобладают) и тетраэдрические TS_4 группы
- С точки зрения кристаллохимии, сульфосоли почти также разнообразны, как и силикаты. Для сульфосолей известны *островные, цепочечные, слоистые и каркасные* структуры.
- На сегодняшний день установлено около 300 (!) минеральных видов

Красные серебряные руды (прусит $\text{Ag}_3[\text{AsS}_3]$ – пираргирит $\text{Ag}_3[\text{SbS}_3]$).



Прусит

Imiter Mine, Morocco

www.mindat.org



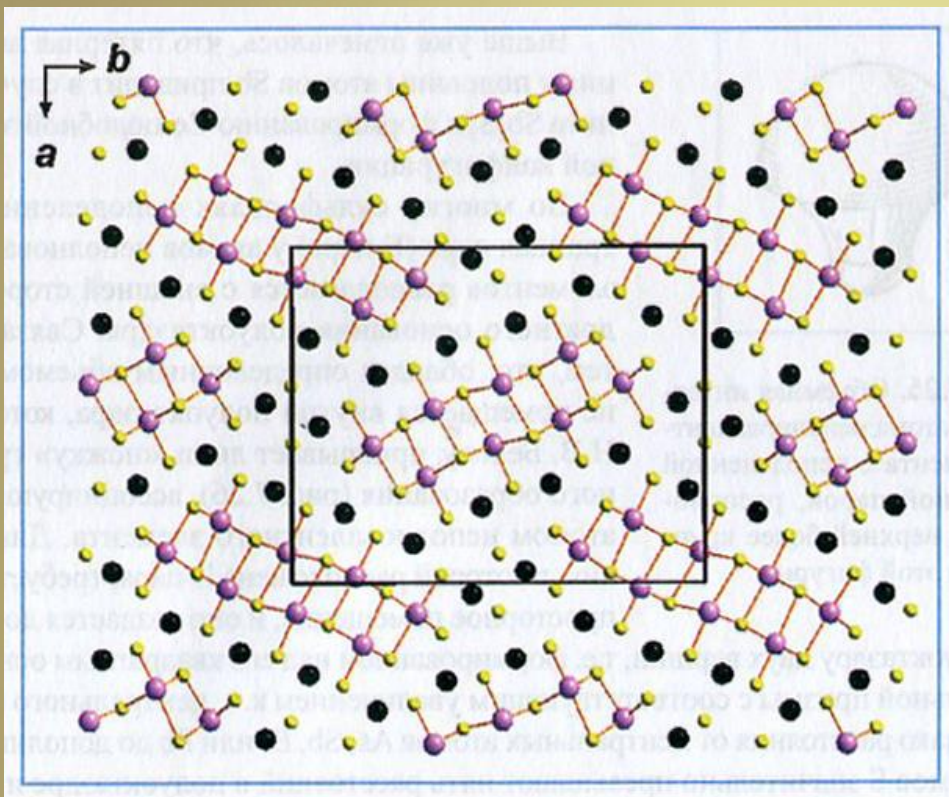
Пираргирит

Zgounder Mine, Morocco

www.mindat.org

Радикалы $[\text{XS}_3]^{3-}$ – пирамидальные (зонтичные) группы, направленные вершинками в одну сторону. Эти группы расположены в узлах элементарной ячейки, на серединах вертикальных ребер и внутри ячейки и выстраиваются в колонки вдоль оси с. Атомы Ag соединяют атомы серы оснований пирамид. Поскольку все вершинки радикалов $[\text{XS}_3]^{3-}$ направлены в одну сторону, появляется полярность структуры, которая приводит к гемиморфности кристаллов красных серебряных руд.

Козалит $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$

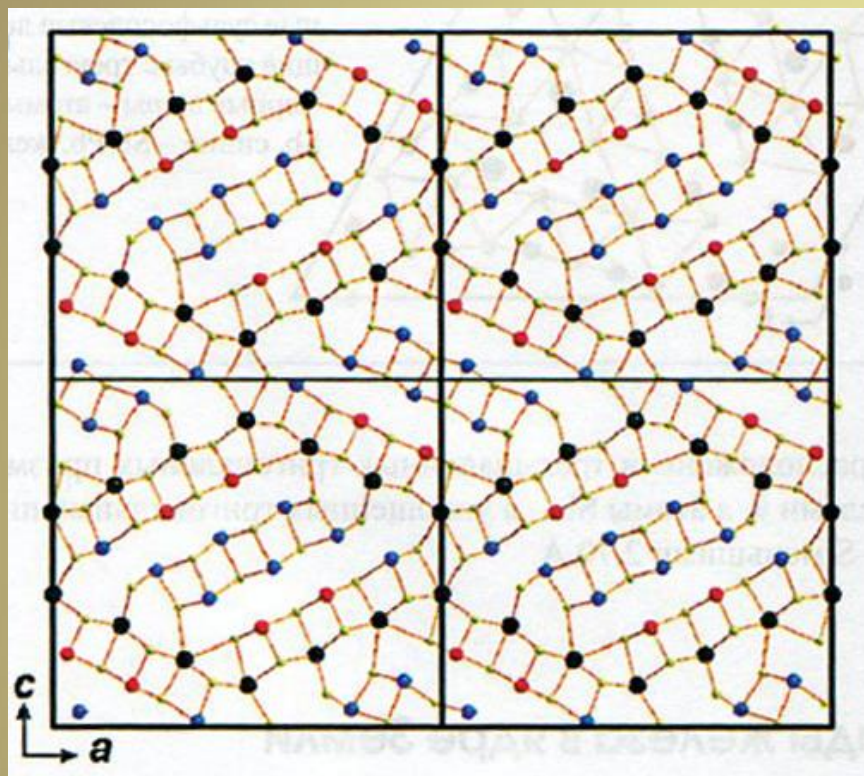


Паркетная упаковка сдвоенных четырехрядных сульфосолевых нитей в структуре козалита $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$; желтые шары – S, фиолетовые – Bi, черные – Pb (Пущаровский, 2020).



Козалит (кристаллы до 4 см).
Кара-Оба, Казахстан. Образец:
Мин. музей им.А.Е. Ферсмана
РАН.
<http://geo.web.ru/druza>

Буланжерит $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$



Формализованная модель структуры буланжерита $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$; синие шары – позиции Sb и Pb, черные – Pb, красные – Sb, желтые – S (Пущаровский, 2020).

В структуре выделяются 6- и 12-рядные ленты.



Буланжерита на кварце.
Николаевский р-к,
Дальнегорск.
Фото А.Дмитриев.
<https://webmineral.ru/>

Минералы группы блёклых руд

Первые упоминания о блёклых рудах в работах Валлериуса (1747).

Известны около 100 названий минералов группы (большинство устаревшие).

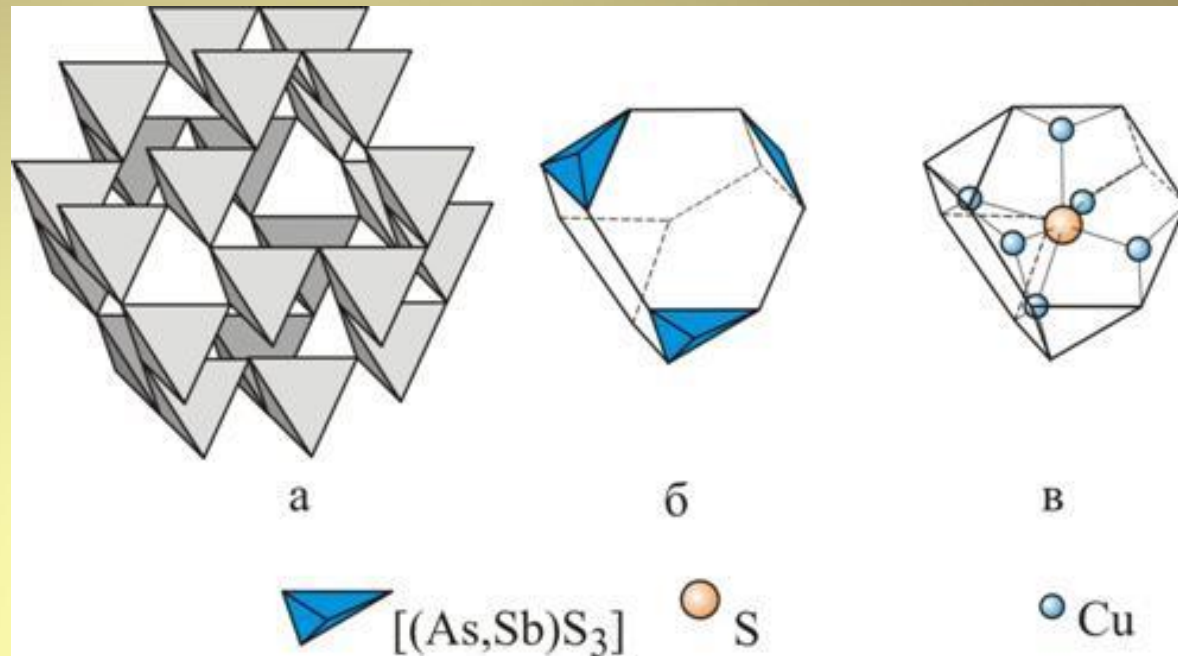
На сегодняшний день выделяется 13 мин. видов (2020 г.)

Блёклые руды - основные минералы концентраторы и носители серебра и ртути в земной коре!!!



Минералы группы блёклых руд

Структуры блёклых руд можно вывести из структуры сфалерита (увошенная элементарная ячейка сфалерита).



Половина Cu занимает ТП (рис. а), образующие каркас структуры. В каркасе выделяют крупные «фонари», в которые вписаны «лавесовские полиэдры» - крупные тетраэдры с усеченными вершинами (рис. б). Вторая половина Cu располагается в тетраэдрах в пределах «лавесовских полиэдров». Атомов Cu в полиэдре 6 ($4Cu^+$ и $2Cu^{2+}$). При этом возникает избыточный заряд $2+$, который компенсируется вхождением в центр «лавесовского полиэдра» дополнительного аниона S^{2-} .

Минералы группы блёклых руд

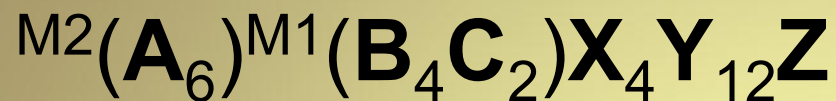


Двойник прорастания тетраэдрита
вершины и ребра которого покрыты
эпитаксически выросшим
халькопиритом.
Берёзовское (Au) месторождение, Урал.



Тетраэдрит с эпитаксически
выросшими кристаллами
халькопирита и сфалерита.
2-й Советский рудник,
Дальнегорск.

Классификация блёклых руд



A = Cu⁺, Ag⁺, □; **B** = Cu⁺, Ag⁺;

C = Zn²⁺, Fe²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Fe³⁺;

X = Sb³⁺, As³⁺, Bi³⁺, Te⁴⁺; **Y** = S²⁻, Se²⁻; **Z** = S²⁻, Se²⁻, □.

Примеры минералов гр. блеклых руд:

Теннантит-(Zn) Cu₆(Cu₄Zn₂)As₄S₁₂S

Тетраэдрит-(Fe) Cu₆(Cu₄Fe₂)Sb₄S₁₂S

Аргентотетраэдрит-(Fe) Ag₆(Cu₄Fe₂)Sb₄S₁₂S

Жиродит-(Zn) Cu₆(Cu₄Zn₂)As₄Se₁₂Se

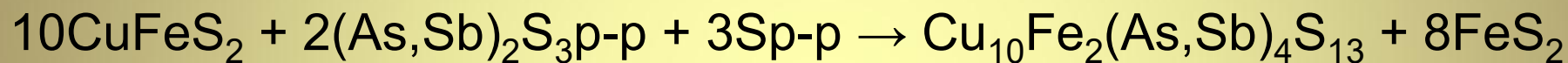
Хакит-(Hg) Cu₆(Cu₄Hg₂)Sb₄Se₁₂Se

Голдфилдит (Cu₄□₂)(Cu₄Cu⁺₂)Te₄S₁₂S

Типоморфные особенности блёклых руд

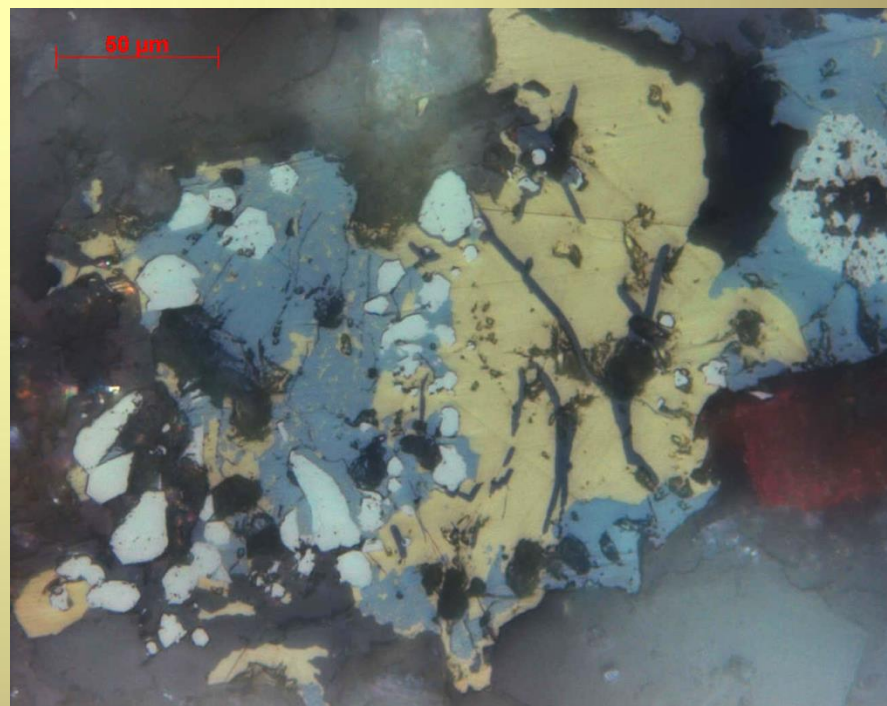
Блеклые руды – типичные гидротермальные минералы, кристаллизующиеся в интервале T 100-400 °C; возникают при глубоко прошедших процессах дифференциации вещества с накоплением As, Sb, Bi, Te, Se. Стандартный путь формирования блеклых руд – замещение более раннего халькопирита.

Возможная реакция:



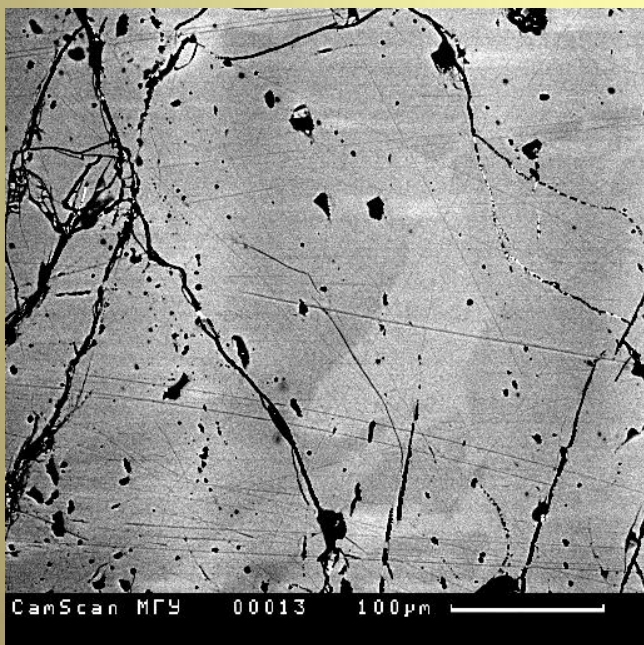
В окислительных условиях возникают цинкистые блеклые руды вместо железистых, высокомедистые блеклые руды, а также селенистые блеклые руды.

Замещение халькопирита агрегатом блеклой руды и пирита, уч. Туманный, Чукотка. Фото в отраженном свете.



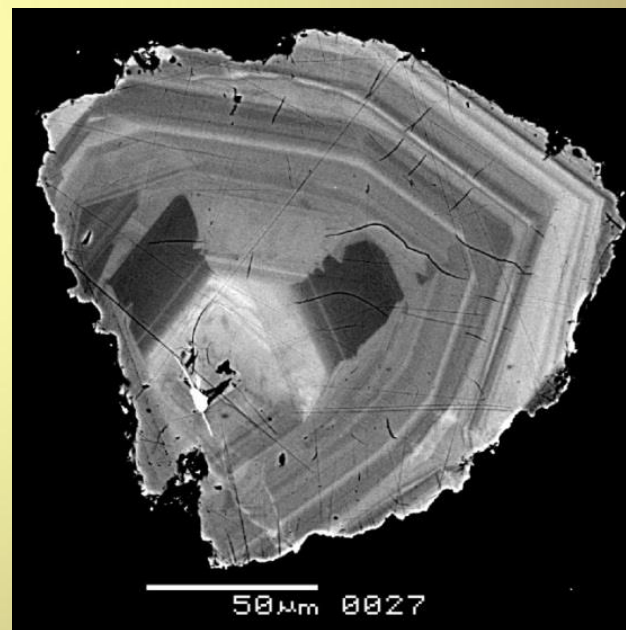
Типоморфные особенности блёклых руд

Плутоногенные месторождения – кристаллы не обладают резко выраженной зональностью (вариации As-Sb, Zn-Fe).



Теннантит, Берёзовское месторождение, Ср. Урал

Вулканогенные месторождения - кристаллы проявляют четкую зональность (вариации As-Sb-Te-Bi, S-Se, Cu-Ag, Zn-Fe-Cu-Hg-Cd).



Резко зональные кристаллы Bi-Se-Te-теннантита – Bi-Se-Te тетраэдрита – Bi-Se-голдфилдита

Генезис халькогенидов

Магматогенные образования (сульфидные тв. р-ры, сульфиды ЭПГ; месторождения ЭПГ, сульфидные месторождения Cu-Ni-Co-ЭПГ)

Метасоматиты и гидротермальные образования (скарны, грейзены и др., золоторудные, колчеданные, свинцово-цинковые, сурьмяно-ртутные, мышьяковые месторождения; современные гидротермальные образования)

Осадочные и гидротермально-осадочные толщи

Зоны гипергенеза

Метаморфические образования

Магматогенные сульфиды

Сульфидные твердые растворы

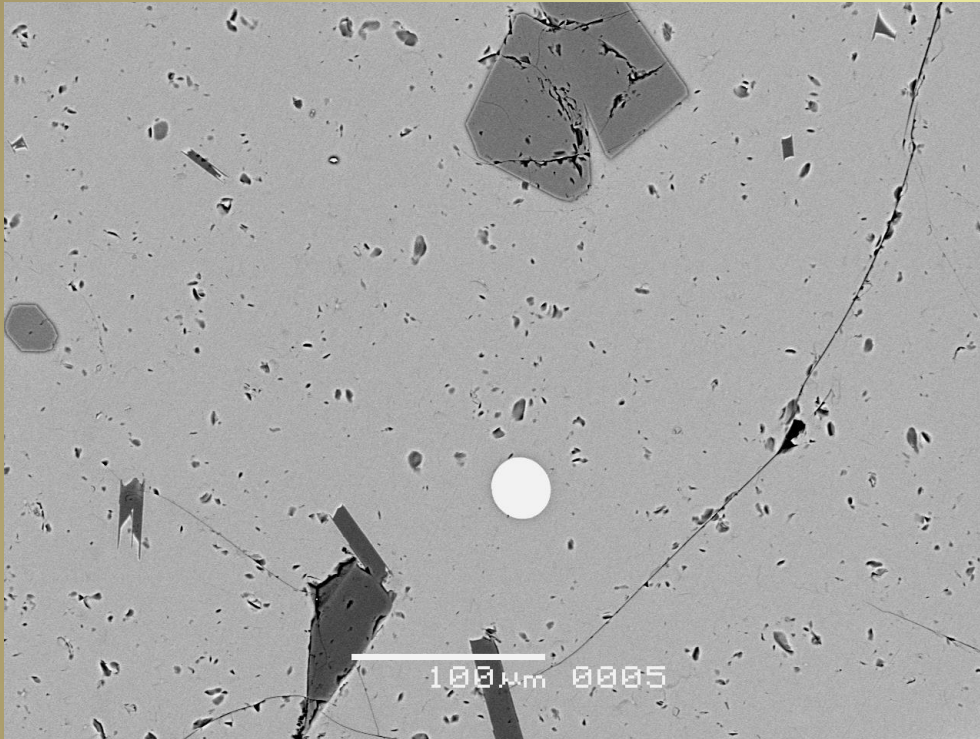
Mss (monosulfide solid solution) – моносульфидный твердый раствор $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu})\text{S}$, гексагональный, структура пирротина.

Iss (intermediate solid solution) – промежуточный твердый раствор $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ni})\text{S}$, кубический, разупорядоченная структура сфалерита. Состав тех и других сульфидных твёрдых растворов близок к MeS

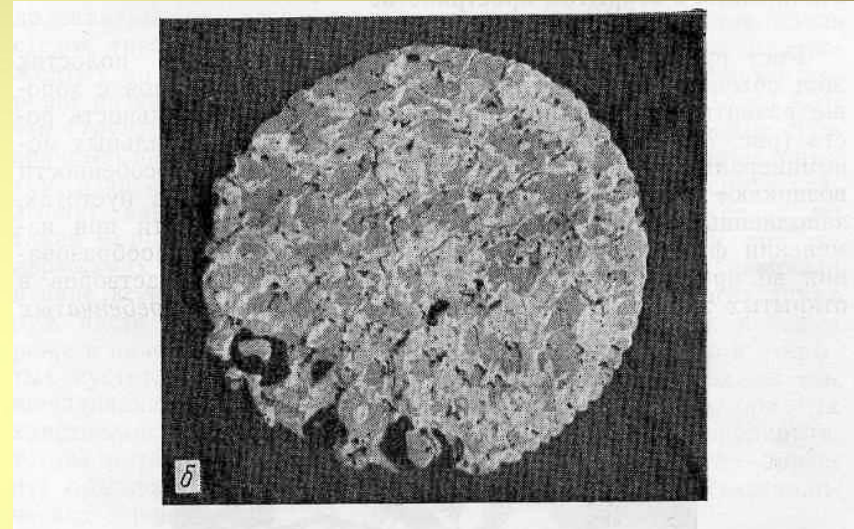
Кристаллизационная дифференциация сульфидных расплавов, обычно, идет с истощением Fe и накоплением Cu от раннего Mss состав которого близок к пирротину ($T_{\text{крст.}} \sim 1190^\circ \text{C}$) до относительно позднего Iss близкого по составу халькопириту ($T_{\text{крст.}} \sim 750^\circ$).

Магматогенные сульфиды

Сульфидные твердые растворы



Капля сульфидного твердого раствора в базальтовом стекле, Срединно-Атлантический хребет

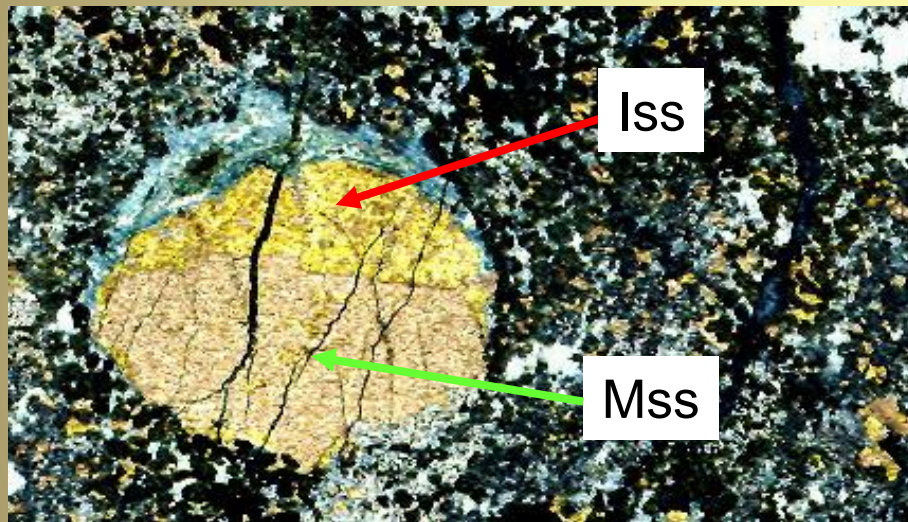


Капля сульфидного расплава в толеитовых базальтах Срединно-Атлантического хребта. Продукты кристаллизации расплава – тёмные таблички гексагональный $Mss = (Fe, Ni)S$, светлая матрица кубический $Iss = (Fe, Cu, Ni)S$

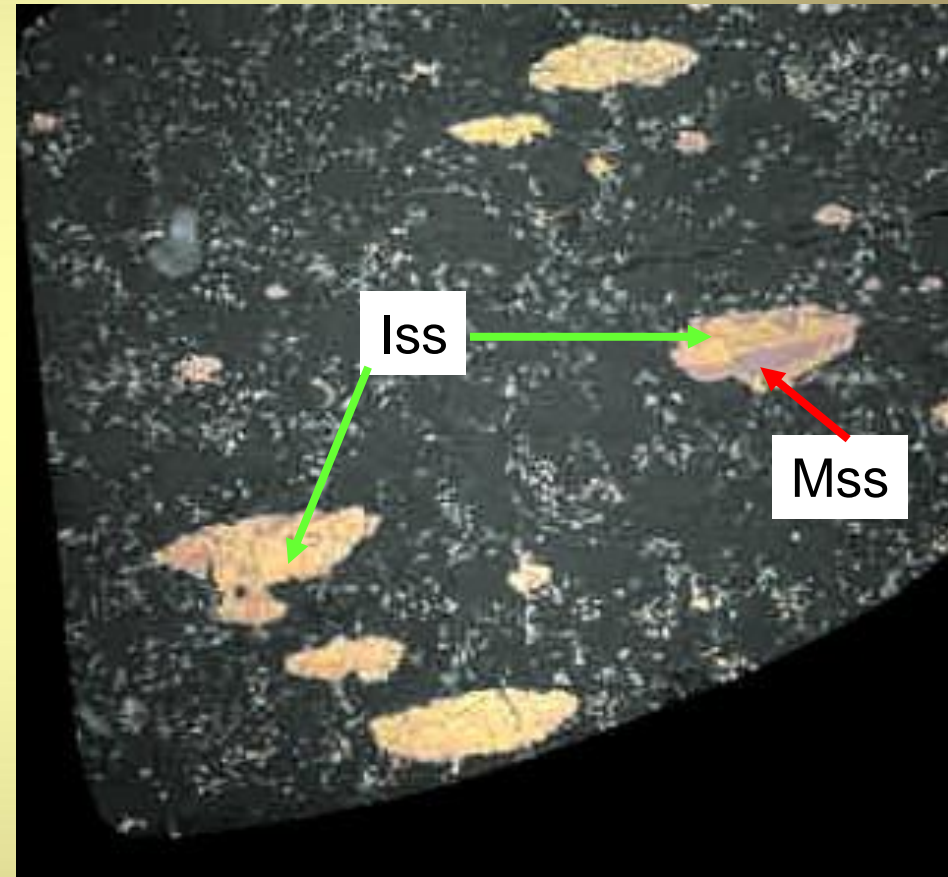
Магматогенные сульфиды

Сульфидные твердые растворы

Капельники в интрузивных породах Норильского рудного поля



Капельники в троктолитах.
Рудник Маяк

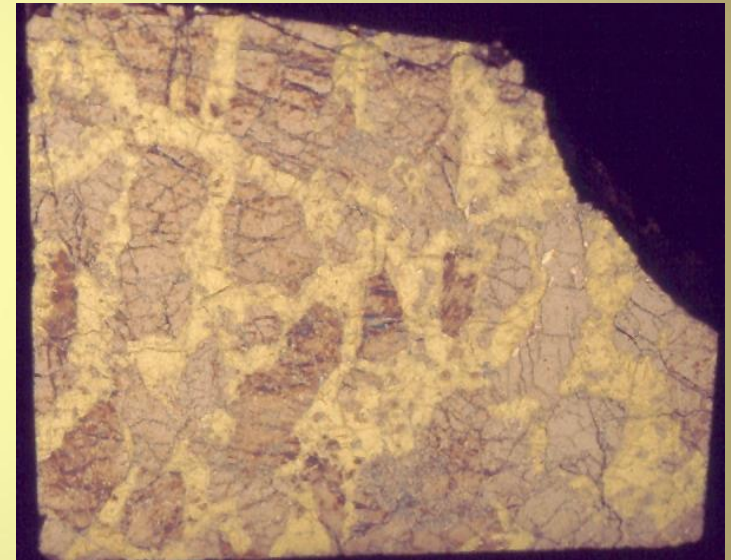
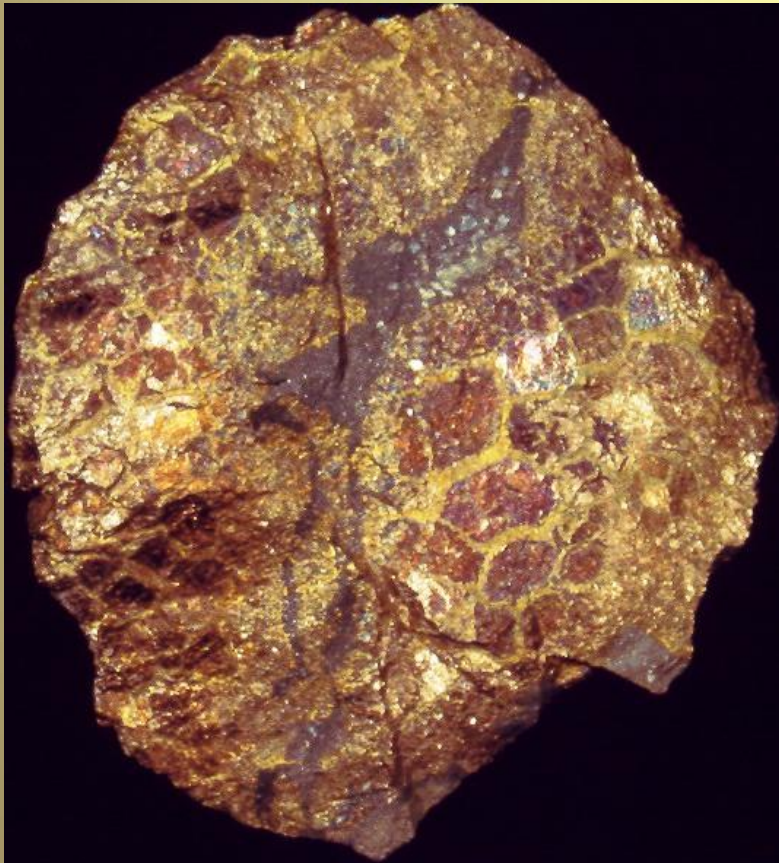
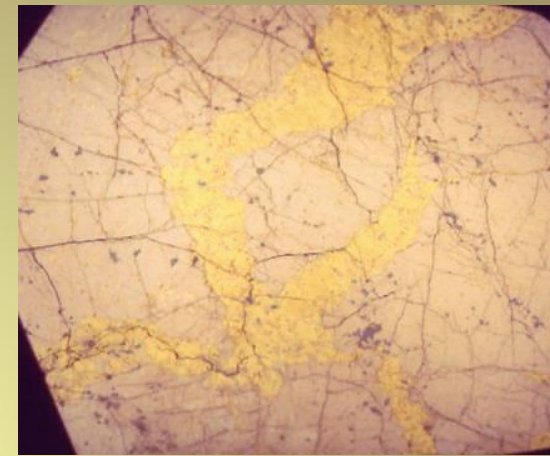


Капельники в пикритах. 10 см. Рудник Маяк (серые фазы – хромшпинелиды, черное – оливин)

Магматогенные сульфиды

Сульфидные твердые растворы

Продукты кристаллизации
сульфидных расплавов. Сплошные
руды. Норильское рудное поле



Ранние выделения и вкрапленники –
гексагональный $Mss = (Fe, Ni, Cu)_3S$
Цементирующая масса – кубический
 $Iss = (Fe, Cu, Ni)_3S$.

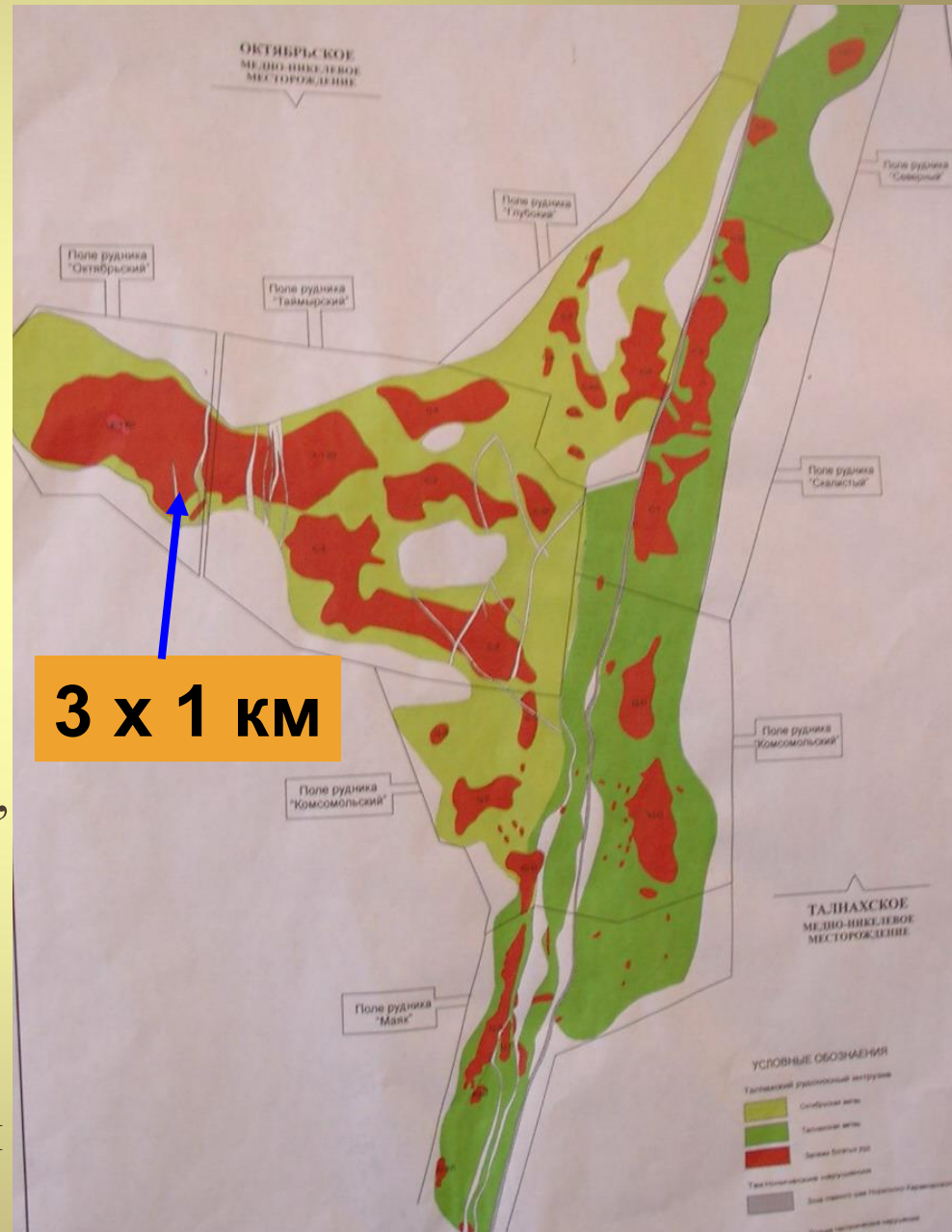
Материалы Спиридонова Э.М.

Норильское рудное поле

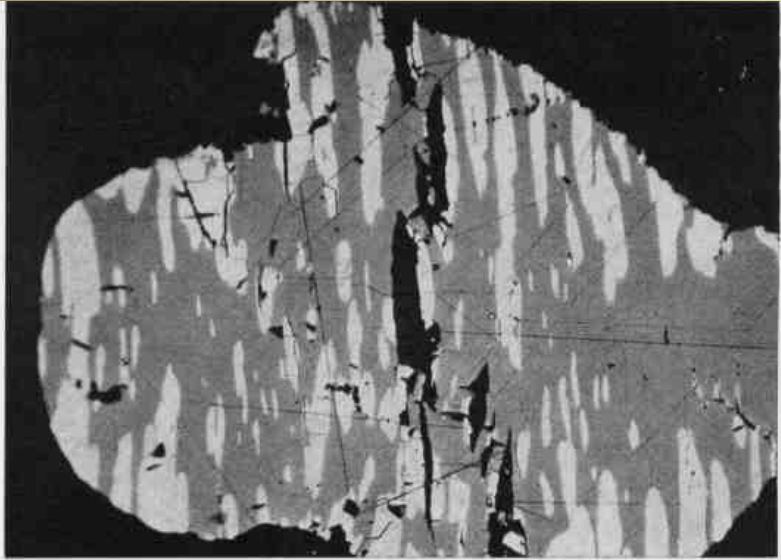
Залежи магматических сульфидных руд (красные) в нижней части Талнахского и Таймырского, а также под Талнахским (зелёный) и под Таймырским (жёлто-зелёный) интрузивами

Мощность сульфидных залежей около 25 м (максимум до 75 м!)

Руды, сложенные в основном **Mss**, содержат заметные количества Rh (до 20 г/т), Os, Ru и первые г/т Pd, Pt, Ag. Руды, сложенные **Iss**, бедны тугоплавкими платиноидами и содержат десятки – первые сотни г/т Pd, Pt, Ag.



Продукты превращений Mss



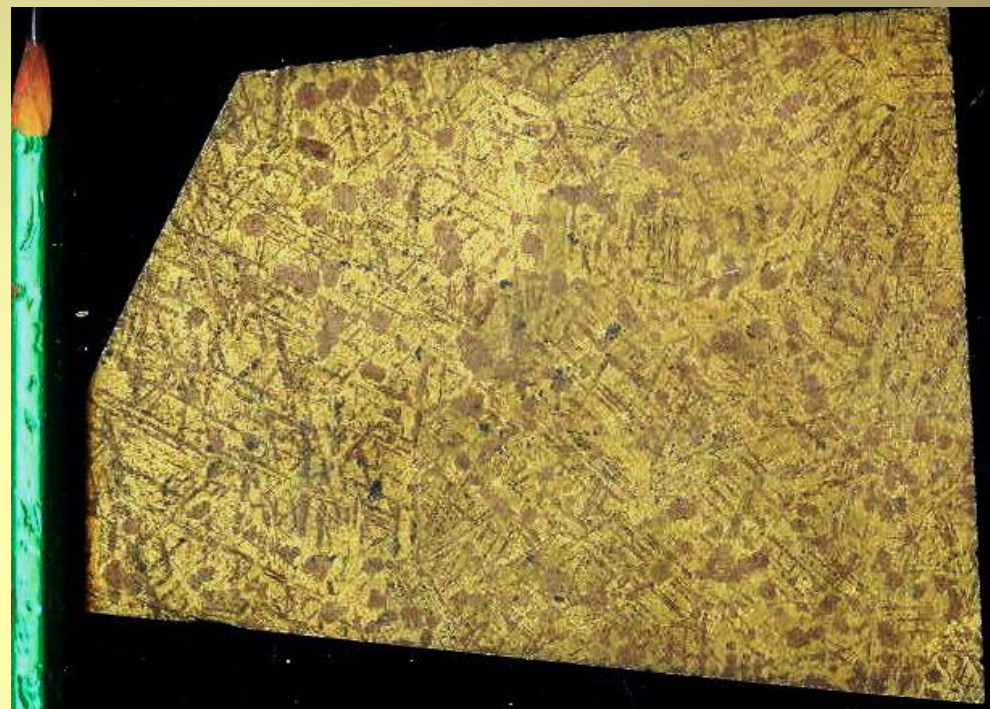
Структуры распада пирротин
— пентландит.

Mss распадается,
преимущественно, на
пирротин и пентландит.

При высоких T формируется
гексагональный пирротин со
структурой NiAs. Вакансии
распределены статистически.

Пентландит $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$
устойчив при $T < 610^\circ\text{C}$.
Магматогенный пентландит
обеднен примесями.

Продукты превращений Iss



Халькопирит+кубанит+пентландит

При $T > 600^{\circ}\text{C}$ Iss имеет разупорядоченную структуру сфалерита.

По мере охлаждения претерпевает ряд превращений (формирование сложных структур распада, двойники полиморфных переходов).

Метасоматиты и гидротермальные образования

Известковые скарны:

*молибденит (Тырныауз), галенит,
сфалерит, халькопирит, пирит (Приморье,
Болгария), кобальтин (Дашкесан),
висмутин.*

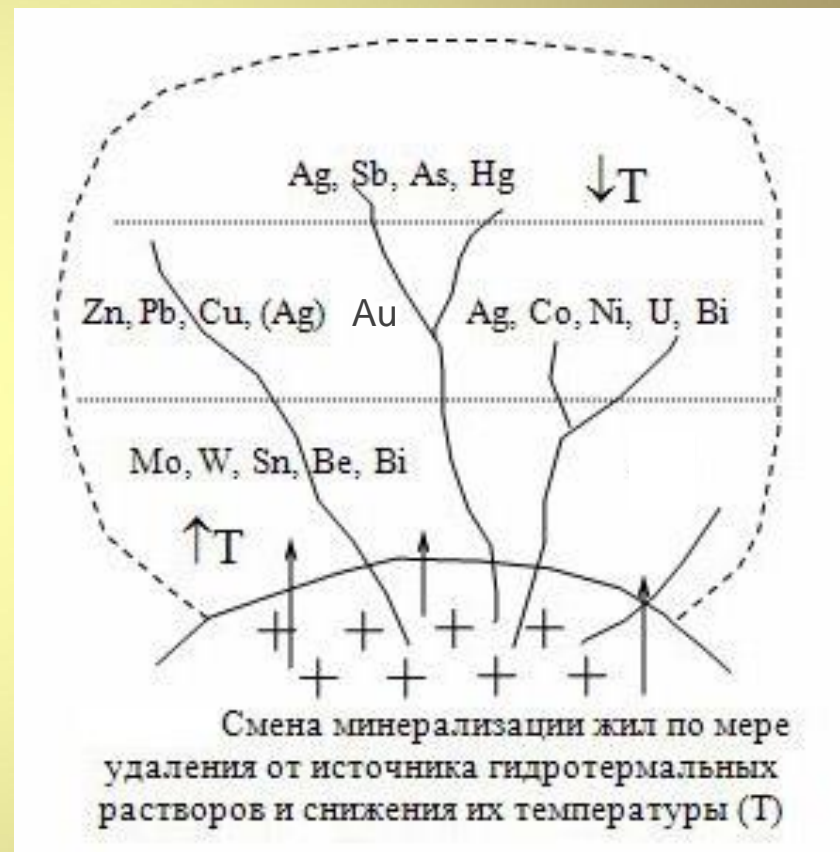
Грейзены:

*арсенопирит, пирит, халькопирит,
пирротин, молибденит, тунгستنит,
висмутин, станнин, козалин и др.*

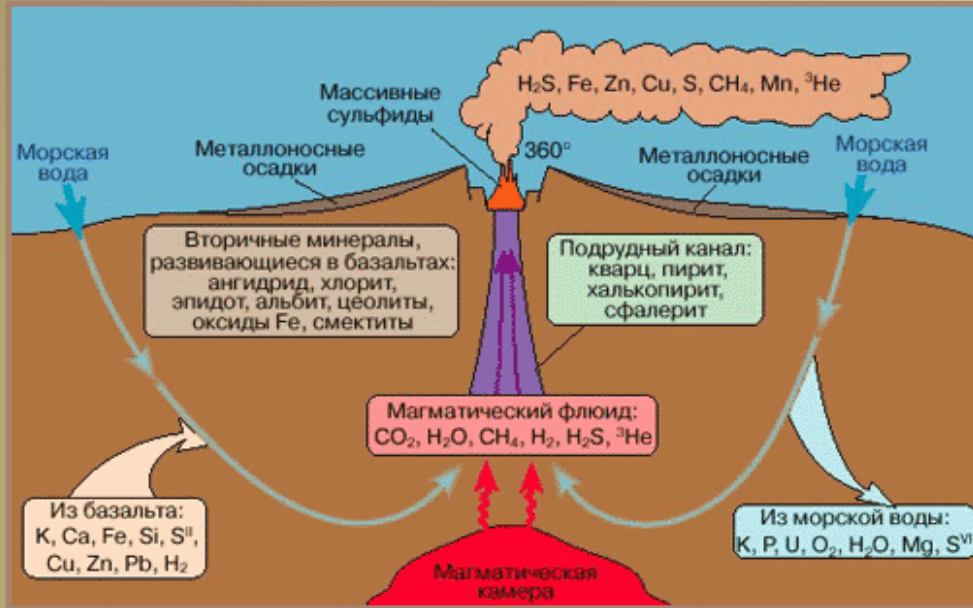
Гидротермальные образования

В соответствии с температурой образования гидротермальные месторождения обычно разделяются на три группы:

- 1) высокотемпературные, возникающие в интервале температур $400—300^{\circ}\text{C}$;
- 2) среднетемпературные, с температурами образования от 300 до 200°C ;
- 3) низкотемпературные, отвечающие температурам ниже 200°C .



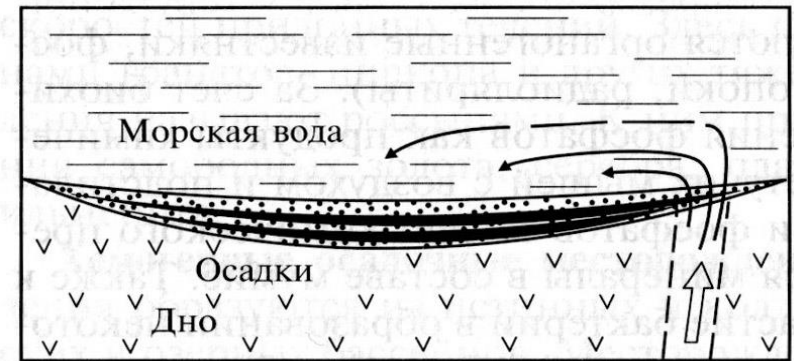
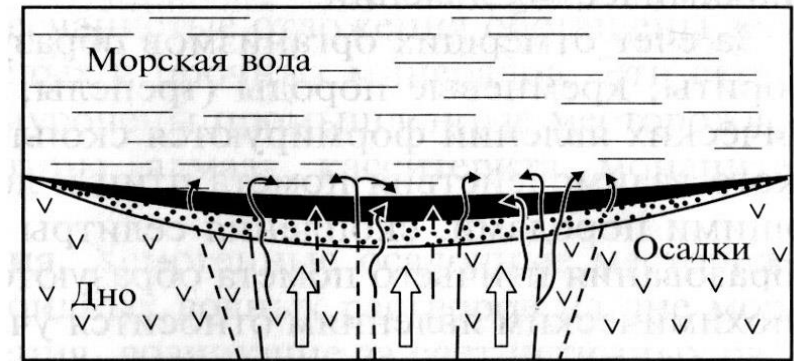
Гидротермальные и гидротермально-осадочные образования



Современные «черные курильщики»

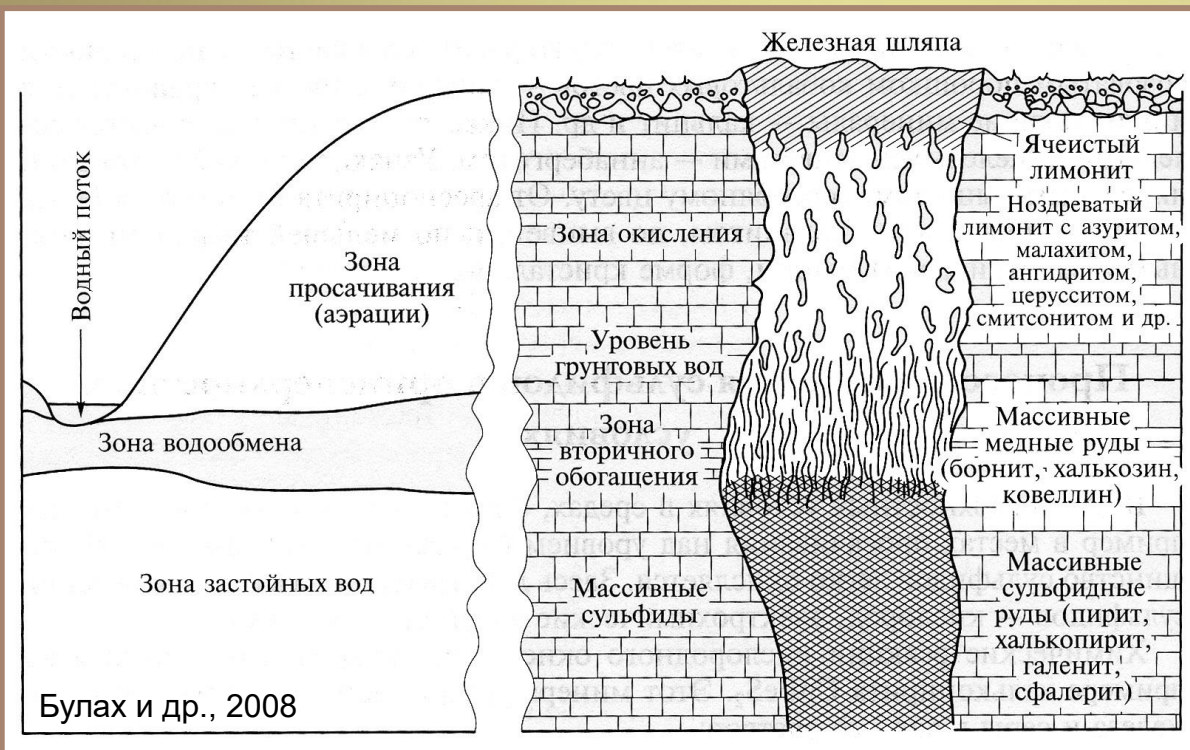
Схема геохимических процессов в гидротермальной системе срединно-океанического хребта (по данным Д.В. Гричука).

Схемы формирования гидротермально-осадочных месторождений



Генезис халькогенидов

Строение зоны окисления сульфидного тела



Большинство сульфидов в гипергенных условиях не устойчивы (исключение — киноварь).

Зона окисление — интенсивное окисление первичных сульфидов, значительная часть металлов может перейти в сульфатную форму.

Водорастворимые сульфаты Cu, Fe, Zn и т.д. нередко просачиваются на глубокие горизонты месторождений. Попадая в восстановительные условия сульфаты восстанавливаются, происходит «цементация» новообразованными сульфидами первичных руд со значительным их обогащением полезными компонентами. Формируется зона **цементации или зона вторичного сульфидного обогащения**. Руды зоны цементации — богатые руды Cu, Ag, Au (борнит 64 %, ковеллин — 66,5 %, халькозин — 80 % Cu).

Природные электрохимические процессы

Электрохимические процессы заключаются в обмене заряженными частицами и веществом в пограничном слое системы твердая фаза – раствор, обуславливающие протекание анодных (окислительных) и катодных (восстановительных) реакций.

Электрохимический ряд халькогенидов (в соответствии с величиной электродных потенциалов по мере их убывания):

пирит-халькопирит-арсенопирит-блеклая руда-висмутин-пирротин-галенит-киноварь-сфалерит.

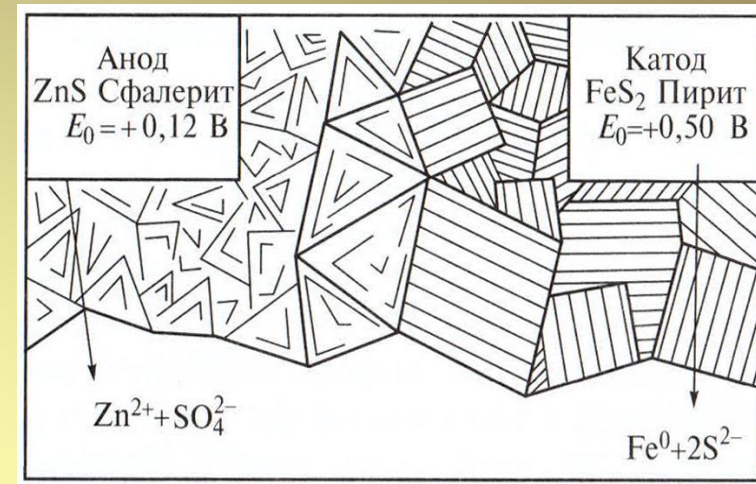
При взаимодействии минералов с различными значениями электродных потенциалов возникают микрогальванические системы с протекающими природными электротоками. Величина ЭДС достигает 0,2-0,4 В.

Положение минерала в ряду определяет характер электрохимической реакции.

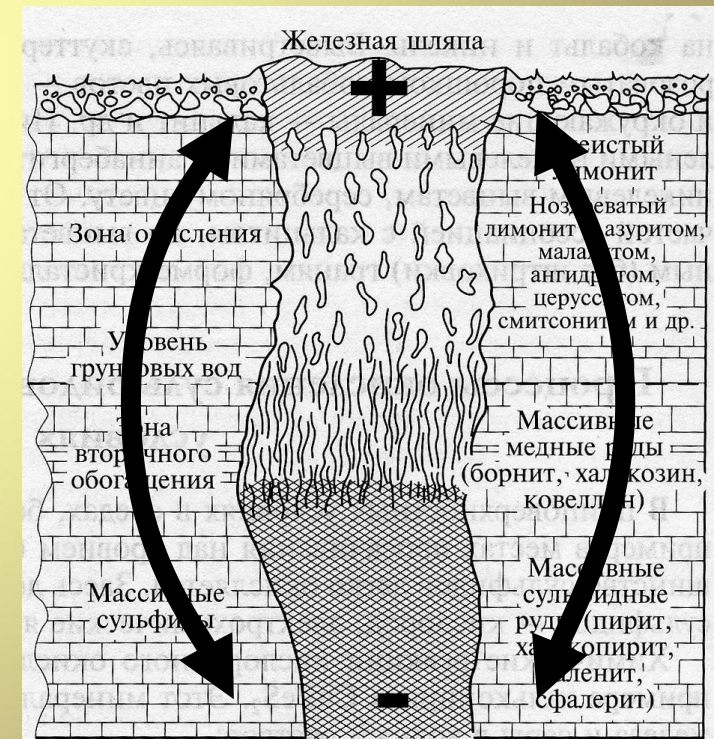
Так, в сростании пирита и сфалерита сфалерит является анодом, донором электронов (быстро окисляется с образованием сульфатов цинка), а пирит катодом (минерал-катод принимает электроны, теоретически он должен восстанавливаться, но этого может не происходить, т.к. избыточные электроны могут рассеиваться в массе сульфидов).

Микрогальваническая система - контакт двух минералов. Макрогальваническая система — все сульфидное тело в зоне гипергенеза.

Таким образом, за счет электрохимических реакций в гипергенных условиях происходит интенсивное изменение руд, сопровождающиеся образованием вторичных минералов и формированием ореолов рассеяния металлов.



Булах и др., 2008



Биохимические процессы с участием сульфидов

Разложение сульфидов происходит не только в результате их химического взаимодействия с агентами выветривания, но и при широком участии постоянно присутствующих в поверхностной зоне свободного водообмена тиобактерий. Эти бактерии разрушают сульфиды, окисляя сульфидную серу до сульфат-ионов. Скорость окисления пирита с участием бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* во много раз превосходит скорость абиогенного, т.е. чисто химического окисления.

- Окисление пирита, марказита, а также пирротина у угленосных толщах идет с выделением энергии и может приводить к *самовозгоранию углей*.
- Воздействие тиобактерий на руды может менять их технологические свойства
- Тиобактерии используют при переработке бедных сульфидных руд. При окислении сульфидов образуются водорастворимые сульфаты, которые собираются и гальваническим способом перерабатываются с выделением чистых металлов.

Кучное выщелачивание бедных Си руд и отходов переработки. Р-к „Асарел”, Болгария



Метаморфические образования

Для метаморфических пород сульфиды не характерны.

При метаморфизме сульфиды либо замещаются более устойчивыми окислами и силикатами (так, сфалерит при метаморфизме переходит в цинкит ZnO , франклинит, ZnFe_2O_4 , виллемит $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$), либо выщелачиваются с дальнейшим выносом продуктов растворения флюидами.

Существенно реже сульфиды в метаморфических породах сохраняются, подвергаясь перекристаллизации или даже плавлению (галенит).

В процессе серпентинизации ультраосновных пород в присутствии сульфидной серы формируются разнообразные сульфиды Fe, Ni и Co – пирротин, пентландит обогащенный примесями Co, Cu, Rh..., кобальтпентландит Co_9S_8 , годлевскит Ni_7S_6 , макинавит Fe_9S_8 , хизлевудит Ni_3S_2 , миллерит NiS.