

# 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.

S  $3s^2 3p^4$

Se  $4s^2 4p^4$

Te  $5s^2 5p^4$

As  $4s^2 4p^3$

Sb  $5s^2 5p^3$

Bi  $6s^2 6p^3$

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

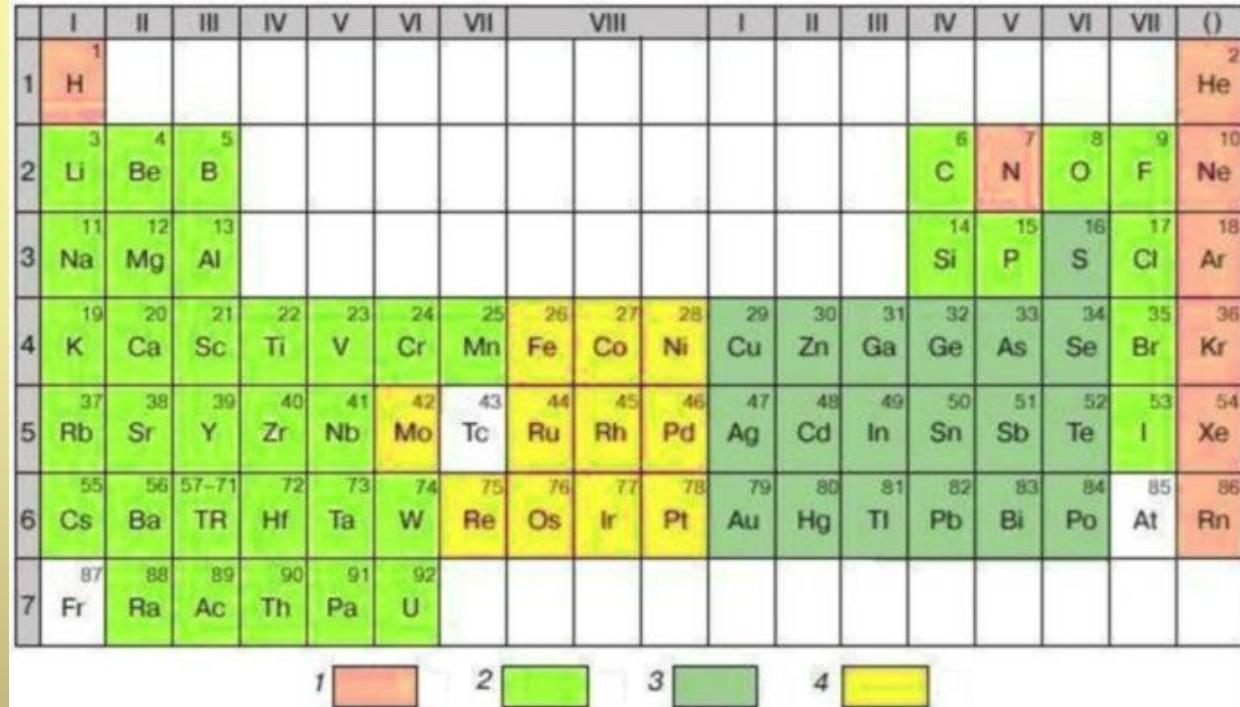
Типичные **сидерофильные** элементы: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

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.



# 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, H<sub>2</sub>O, OH, Cl

# Распространенность главных видообразующих элементов халькогенидов в земной коре, %

**Fe 4,1**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**(Si ~ 27, O ~ 47,4)**

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

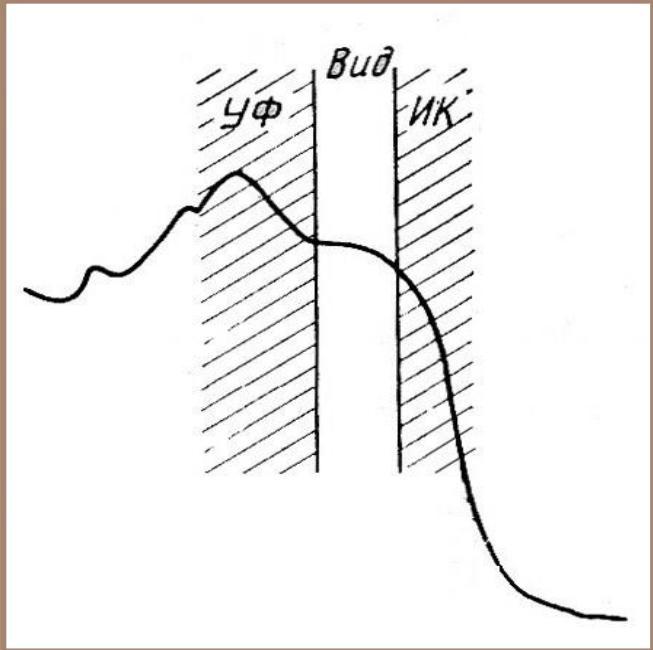
Сульфиды и их аналоги характеризуются большим разнообразием структур и сложными донорно-акцепторными связями, которые носят промежуточный характер между ионными, ковалентными и металлическими связями, по-разному проявляемыми в объеме решетки.

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).

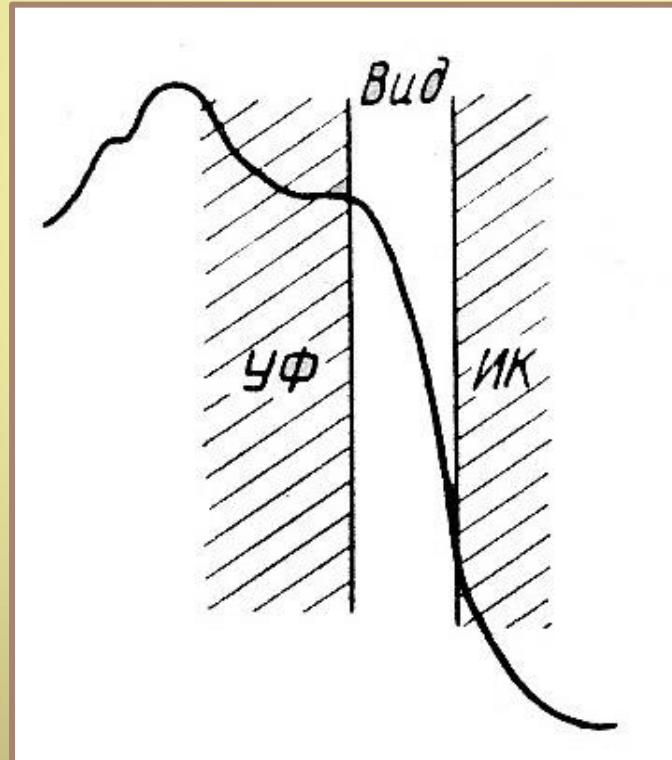


Минералы, как правило, с низкой твердостью, многие ковкие, электропроводны, проявляют магнитные свойства.

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

$Me_3X$

$Me_2X$  – аргентит  $Ag_2S$ , халькозин  $Cu_2S$

$Me_3X_2$

$MeX$  – галенит  $PbS$ , сфалерит  $ZnS$ , ковеллин  $CuS$

$Me_3X_4$

$Me_2X_3$  – антимонит  $Sb_2S_3$

$MeX_2$  – пирит  $FeS_2$

$MeX_3$

*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 (Fe[S<sub>2</sub>], Fe[AsS], Fe[As<sub>2</sub>])*  
*тетраарсениды (Co<sub>4</sub>[As<sub>4</sub>]<sub>3</sub>)*

*Сульфосоли (Ag<sub>3</sub>[AsS<sub>3</sub>], Cu<sub>10</sub>(Zn,Fe)<sub>2</sub>[SbS<sub>3</sub>]<sub>4</sub>S).*

*Минералы с координационными, островными, цепочечными, слоистыми структурами.*

# Группа сфалерита

Кубические сульфиды, селениды и теллуриды с общей формулой  $\text{MeX}$ , где  $\text{Me} = \text{Zn, Fe, Hg, Cd}$ ;  $\text{X} = \text{S, Se, Te}$ .

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

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  $\text{NaCl}$  и галенит  $\text{PbS}$  изоструктурны.

# Структурные типы

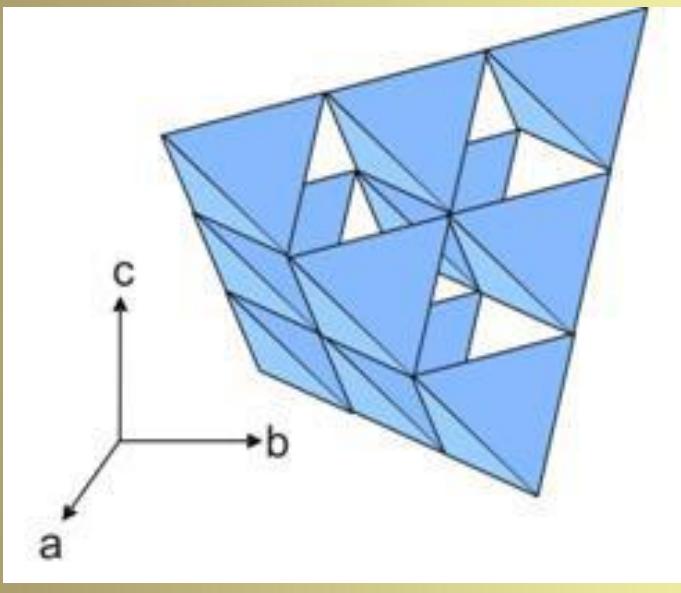
Можно выделять семейства родственных структур, причем степень родства может быть разной.

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

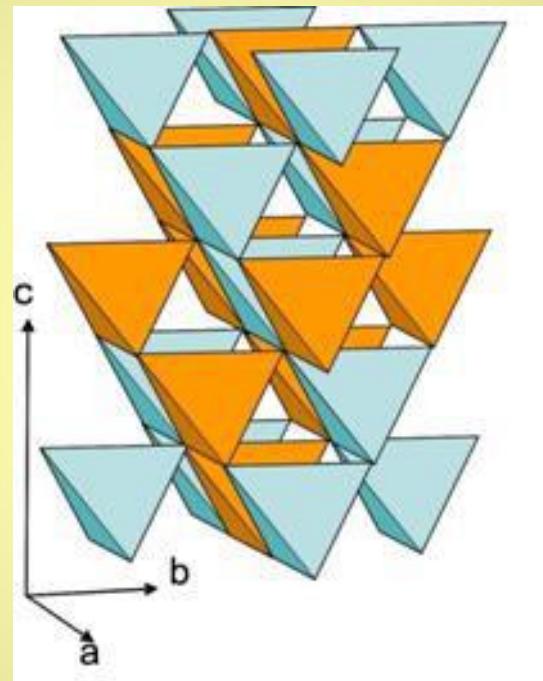
Так, структурный тип алмаза служит архетипом для целой серии структур минералов, характеризующихся последовательным усложнением состава с соответствующими изменениями в симметрии и параметрах элементарных ячеек:

алмаз C → сфалерит ZnS → халькопирит CuFeS<sub>2</sub> → станнин Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub>; дальнейшее усложнение приводит к появлению структур талнахита Cu<sub>9</sub>(Fe,Ni)<sub>8</sub>S<sub>16</sub>, моихукита Cu<sub>9</sub>Fe<sub>9</sub>S<sub>16</sub> (твёрдые растворы внедрения), блеклых руд (тетраэдрит Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>).

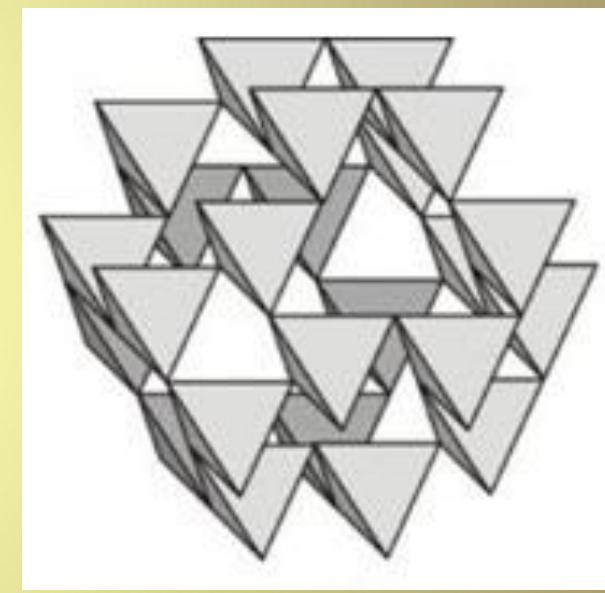
# Структурный архетип - структура алмаза



Сфалерит



Халькопирит



Блеклые руды

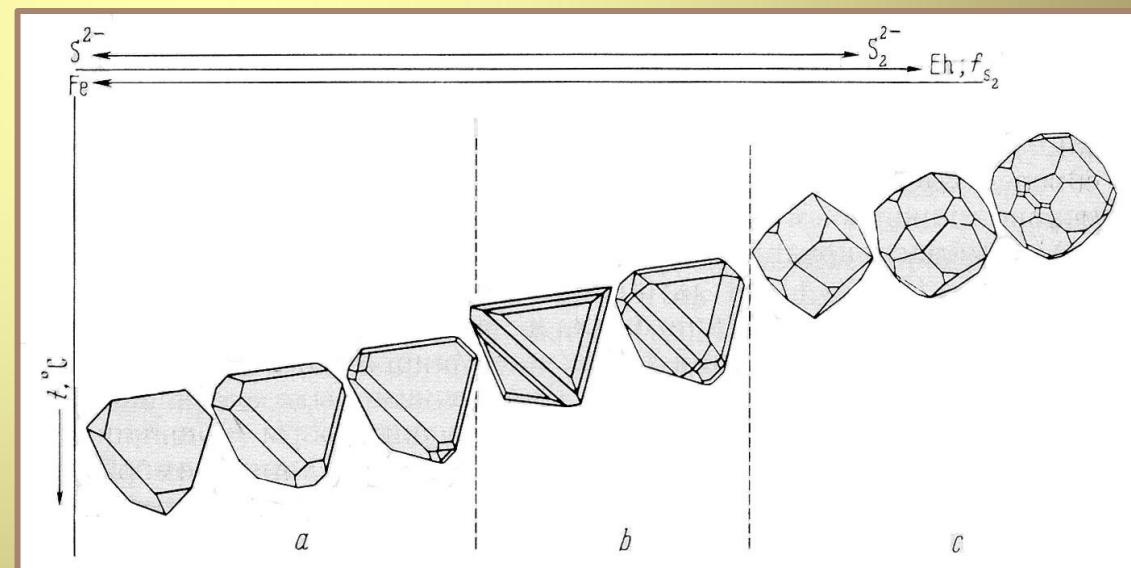
# Сфалерит

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

Иногда формирует ритмично-зональная сферолитовые или порошковатые агрегаты.

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

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



Один из примеров смены габитуса кристаллов сфалерита в зависимости от Т 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 – клейофан

Химический состав сфалерита несет информацию о условиях его формирования.

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

Клейофан 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. Джезказган, Казахстан.

# Люминесценция сфалерита

Маложелезистый сфалерит (клейофан) 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.

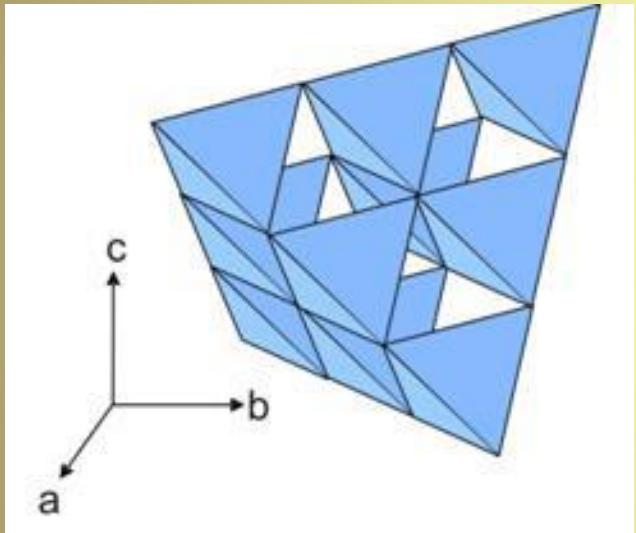
Химически чистый сфалерит используют для изготовления различных светосоставов и светящихся красок.

# Халькопирит и станин

Халькопирит –  $\text{CuFeS}_2$   
Станин –  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$

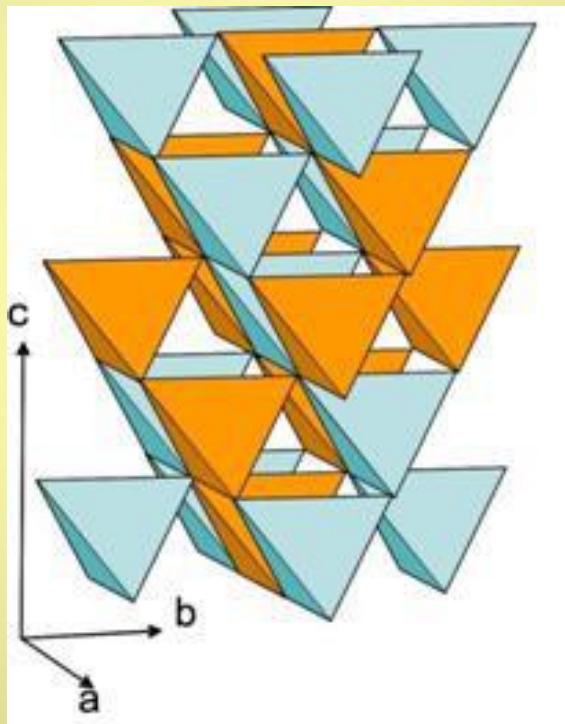
Структуры являются производными от структуры сфалерита

а



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

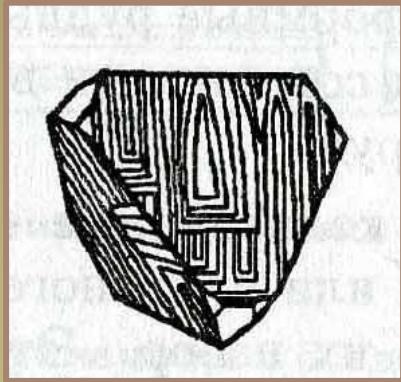
б



В структуре халькопирита  $\text{Cu}$  и  $\text{Fe}$  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  $\text{Cu}_9(\text{Fe},\text{Ni})_8\text{S}_{16}$  - моихукит  $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ ).

# Халькопирит и станин

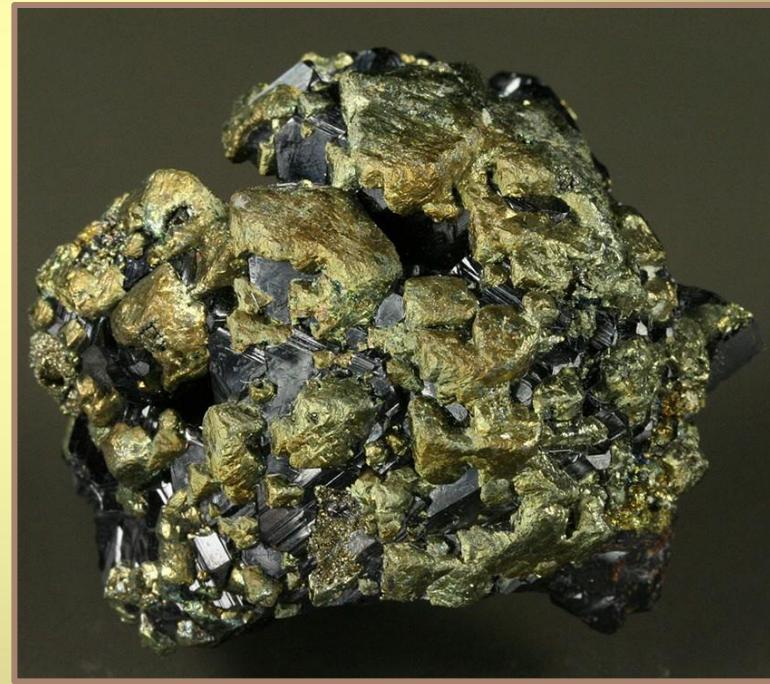


Тетрагональный тетраэдр



Друза кристаллов халькопирита на доломите, шт. Оклахома, США

Следствие близости структур – частые эпитаксические срастания халькопирита и станина со сфалеритом



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  $F\text{-}43m$ ), их формулы могут быть выражены как  $(\text{Cu},\text{Fe})\text{S}$  и  $(\text{Cu},\text{Fe},\text{Sn})\text{S}$ .

Структура кубических фаз в точности соответствует структуре сфалерита  $\text{ZnS}$ .

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 станин

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



Abb. 378

Vergr. 150mal  
China

RAMDORF

Waldbach, Германия Фотографии в отраж.  
свете. Николи x

# Халькопирит и станнин

Переход высокий кубический станнин  $\rightarrow$  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.



Abb. 391

RAMDOHR-ERHENBERG  
Vergr. 110mal, Ölimmersion, Nic. +  
Vila Apacheta, Bolivien

Zinnkies, zeigt bei gekreuzten Nicols hier eine eigentümliche, mikroklin-ähnliche Gitterzwillinglamellierung



Abb. 390 Vergr. 250mal, Immersion, Nic. + RAMDOHR  
Conrad Mine, Howell, New South Wales

Zinnkies mit hervorragender und sehr regelmäßiger Umwandlungslamellierung nach dem Würfel der Hochtemperaturform. Wenige Körnchen von Kupferkies (weiß)



Фотографии в отражённом свете. Николи x

# Халькопирит и станин

Распад халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  – сфалерит  $\text{ZnZnS}_2$

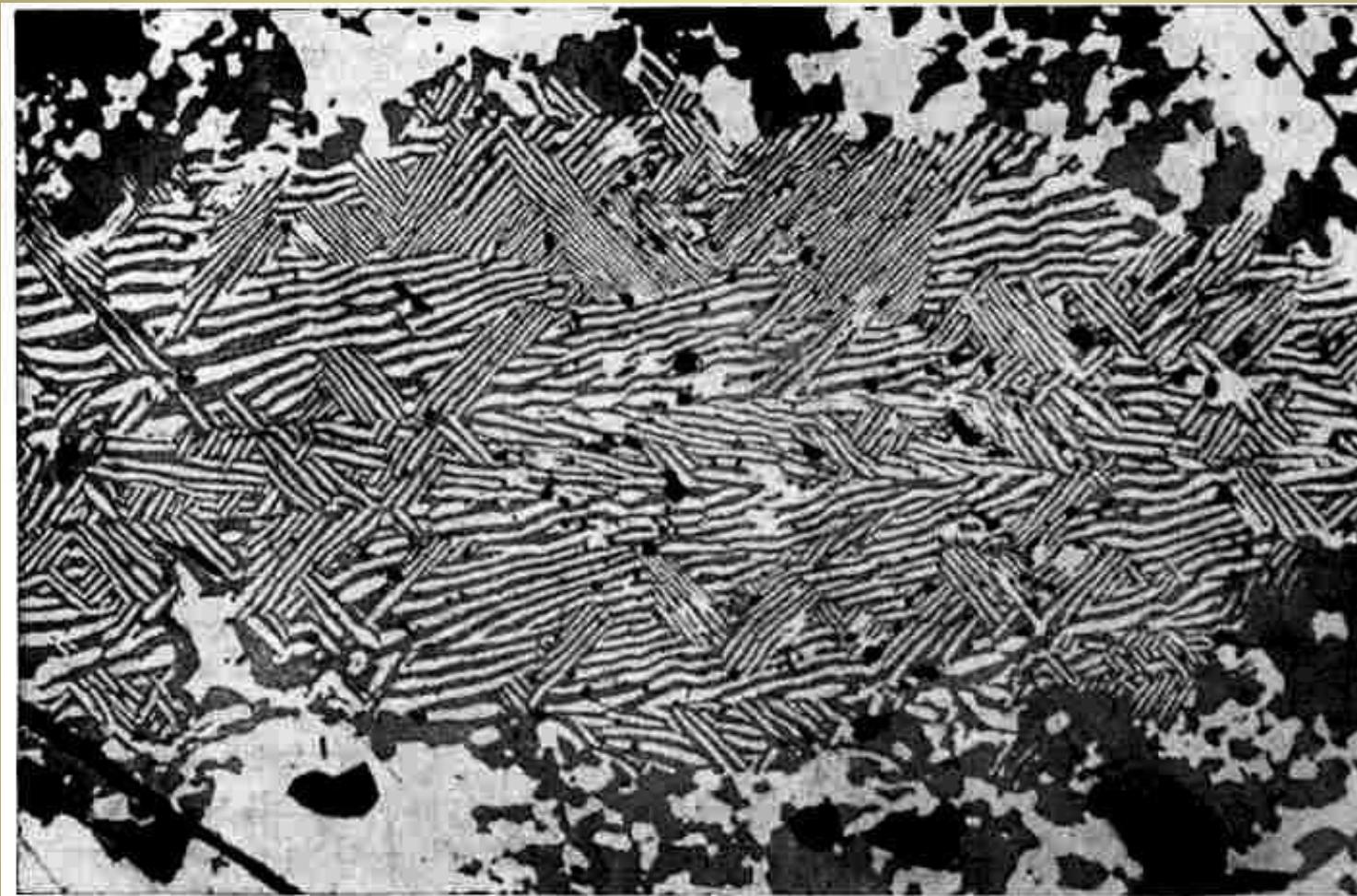


Abb. 379a

Vergr. 150mal, Immersion

STAROSTIN

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

# Халькопирит и станнин

Распад халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  – сфалерит  $\text{ZnZnS}_2$

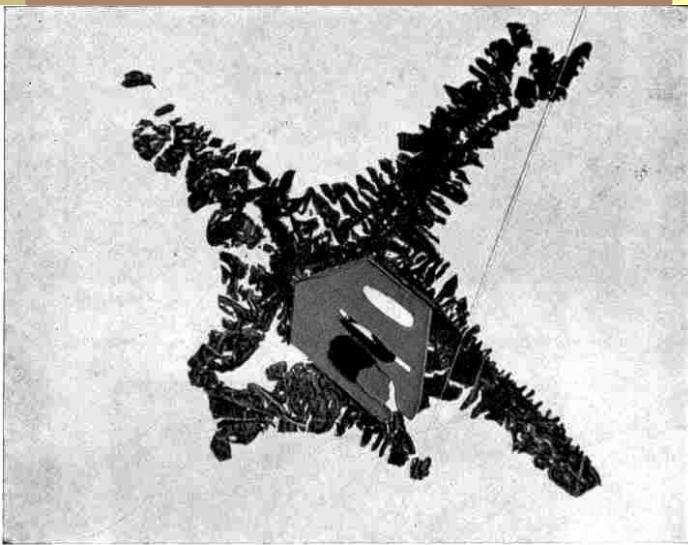
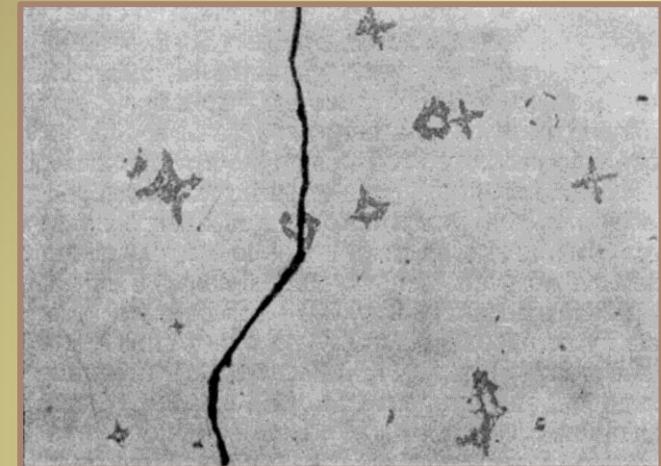
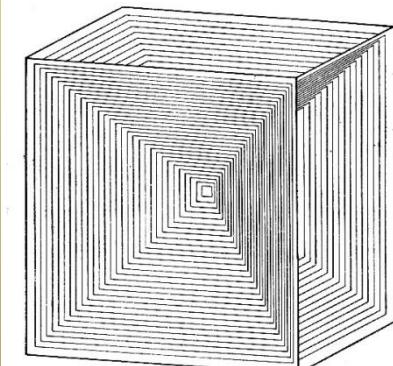
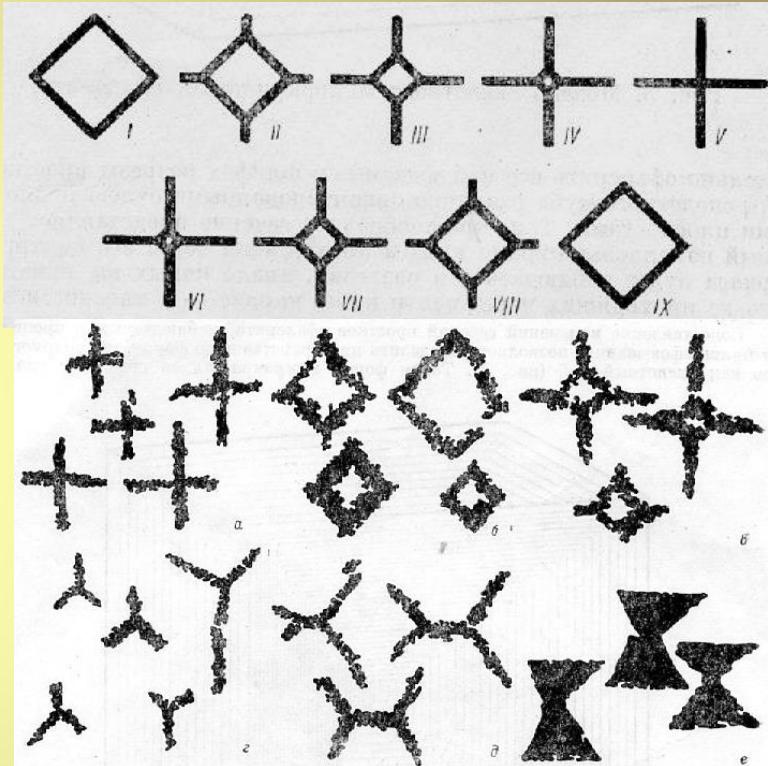


Abb. 382 E

Vergr. 1000mal, Immersion  
Röros, Norwegen

JÖSANG

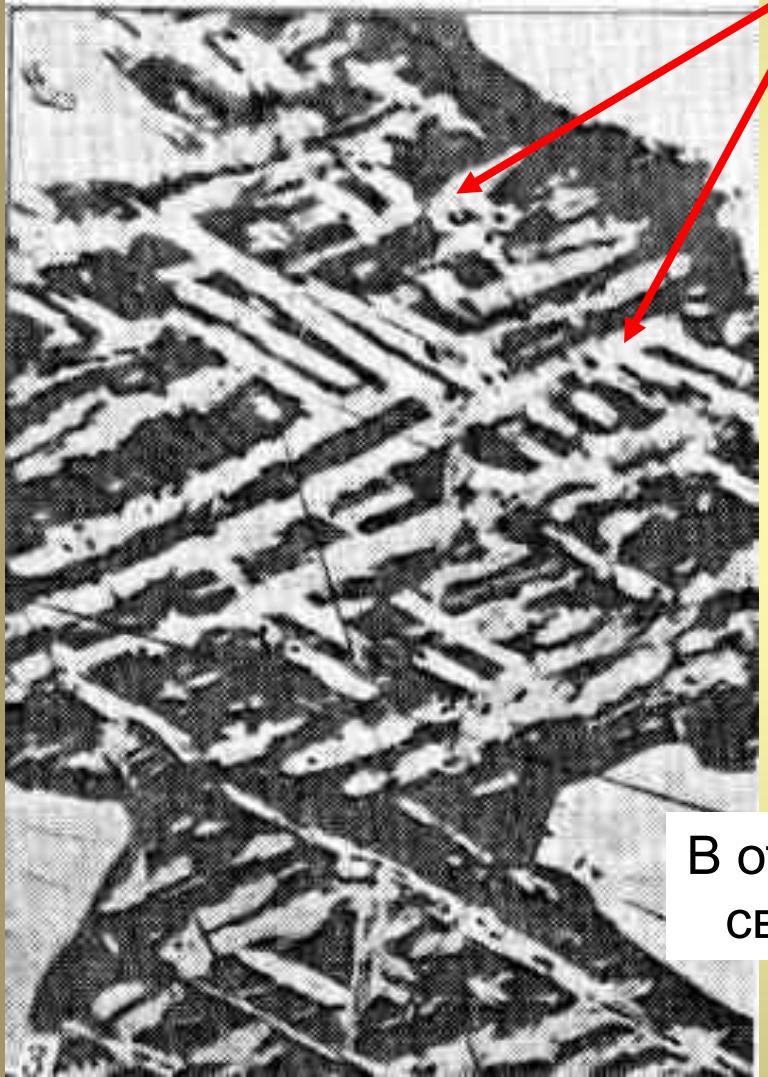
Besonders großer und schöner Zinkblendensterne in Kupferkies. Die Entmischung beginnt an einem Skelett-Kristall von Magnetit



Форма скелетных кристаллов сфалерита в халькопирите

# Халькопирит и станин

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



В отраж.  
свете

Португалия

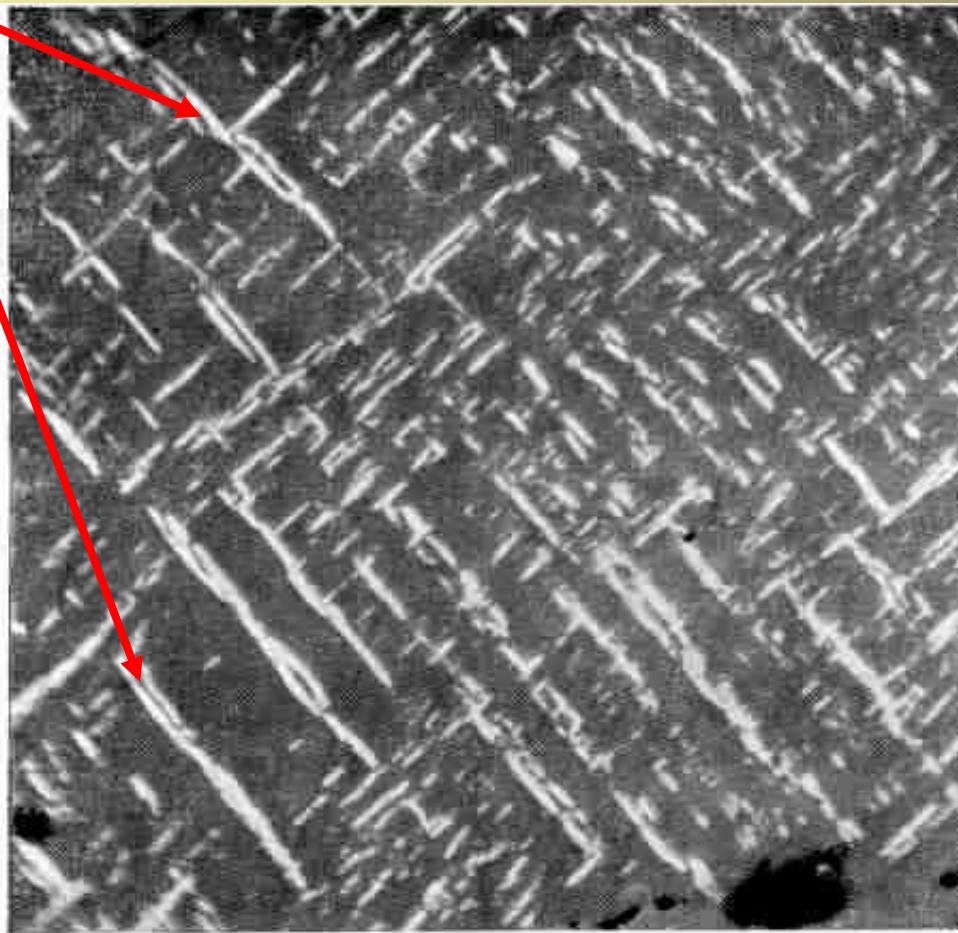


Abb. 392a Vergr. 500mal, Ölimmersion  
Schwarzenberg, Sachsen

RAMDOHR

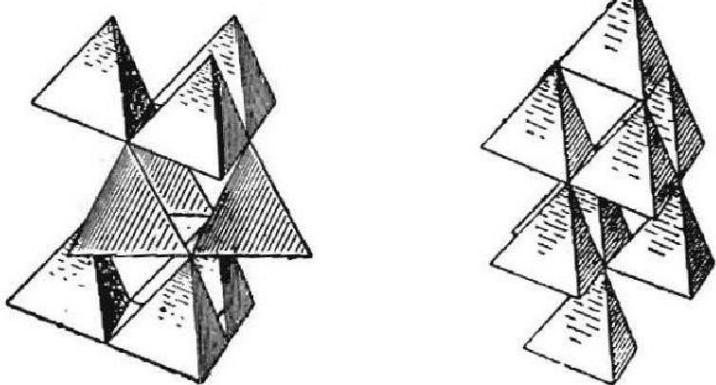
Zinnkies mit „Entmischungskörpern“ von Kupferkies // (100).  
Schnitt etwa // (001). Es könnte aber auch Produkt des Zerfalls  
eines ursprünglich wie im nachstehenden Beispiel „komplexen Zinn-  
kieses“ (Abb. 398) sein

# Группа вюртцита

Вюртцит назван в честь французского химика XIX века Вюртца.

**Структурный архетип - структура лонсдейлита**

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



Структуры сфалерита и вюртцита можно рассматривать как собранные из одинаковых слоев, но по разному развернутых друг относительно друга.  
*Характерны различные политипные модификации!*

Гексагональная плотнейшая упаковка – АВАВАВ...

Катионы занимает половину ТП.

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

**Вюртцит –  $ZnS$**

**Гринокит –  $CdS$**

**Кадмоселит –  $CdSe$**

**Бусекит –  $(Fe,Zn,Mn)S$**

**Рамбергит –  $MnS$**

# Группа вюрцитита

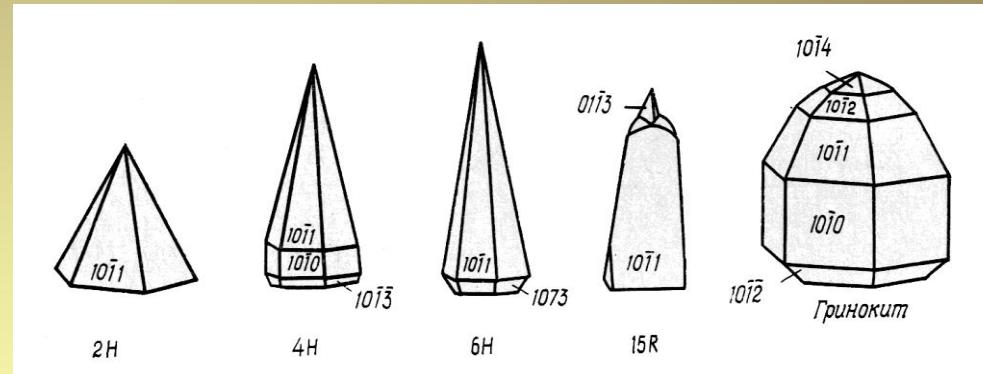
Образуют небольшие кристаллы или радиально лучистые агрегаты.



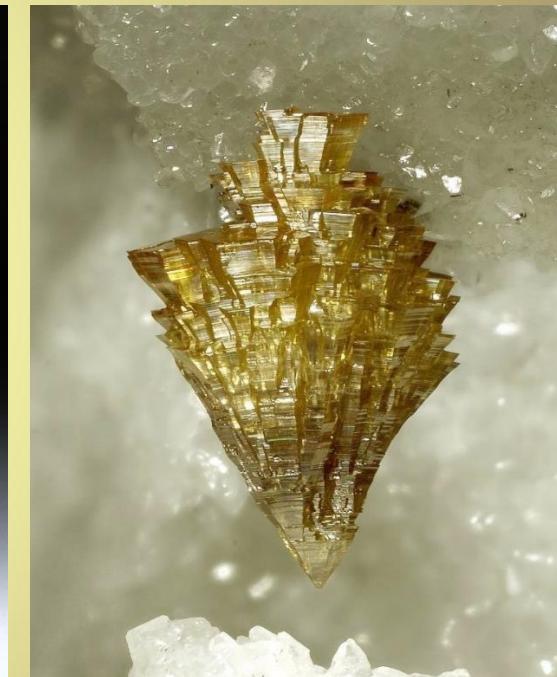
Вюрцит. Thomaston Dam railroad cut, Connecticut, USA. [www.mindat.org](http://www.mindat.org)



Гринокит. Siglo Veinte Mine, Llallagua Mine, Potosí Department, Bolivia  
[www.mindat.org](http://www.mindat.org)



Příbram, Czech Republic.  
[www.mindat.org](http://www.mindat.org)



Вюрцит. Val Pulita, Carrara, Tuscany, Italy.  
[www.mindat.org](http://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 (Франклайн, США). В зоне гипергенеза замещаются вторичными минералами Zn. При этом может формироваться гринокит.

# Кубанит и изокубанит

Состав -  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$

Кубанит – ромбическая сингония.

Структура на основе вюрцита.

ПУ атомов S; два типа тетраэдров – с Cu и Fe

Магнитен.

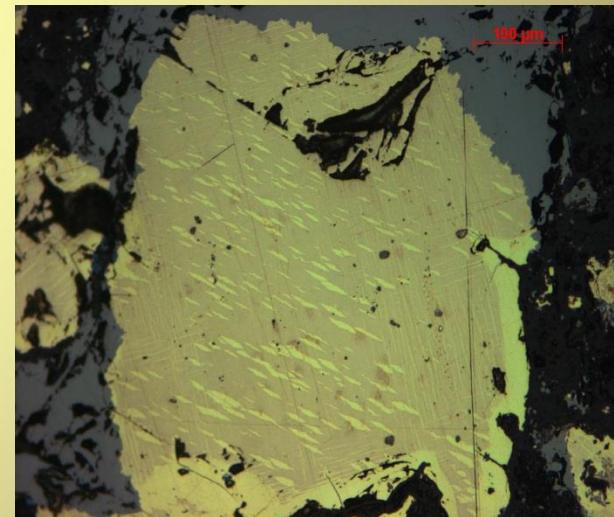
*Кубанит – распространенный минерал Cu-Ni руд.*

При  $T$  более  $200^{\circ}\text{C}$  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)



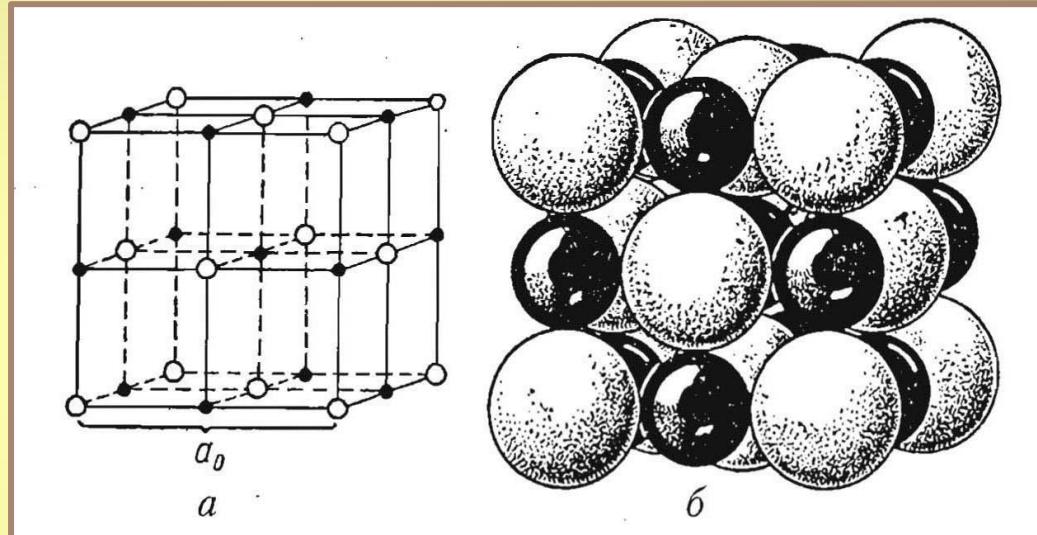
Изокубанит со структурами распада твердого раствора. Рудное поле Семенова, САХ

# Простые сульфиды (моносульфиды) 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**

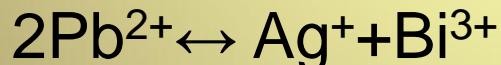
Клаусталит – PbSe

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 ( $PbCO_3$ ), пиromорфитом ( $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ) 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  $M_eX$ , где A – Co, Ni, Pd, Pt; X – As, Bi, Sb, Se, Sn, Te.

**Брейтгауптит – NiSb**

Имгрэйт – 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)

Юаньджиангит – AuSn

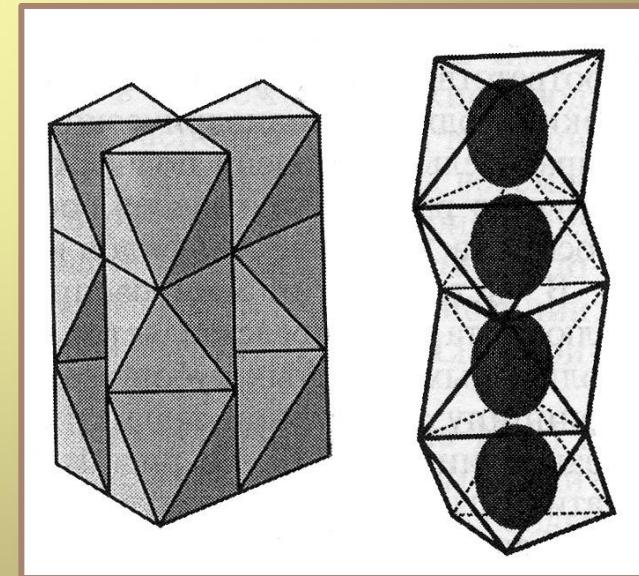
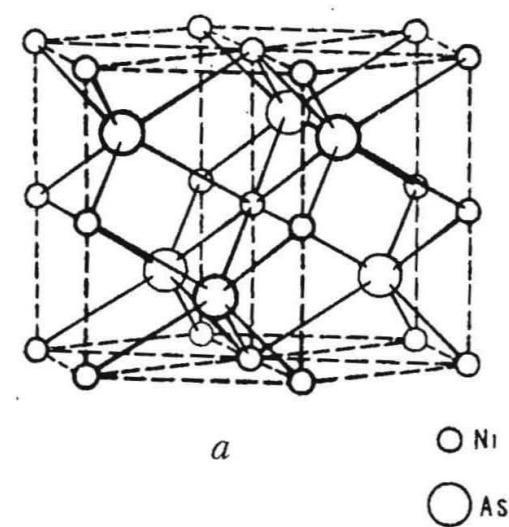
Изоструктурны минералам группы никелина троилит – FeS (гексагональный) и пирротин –  $Fe_{1-x}S$  (гексагональный и моноклинный).

# 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.

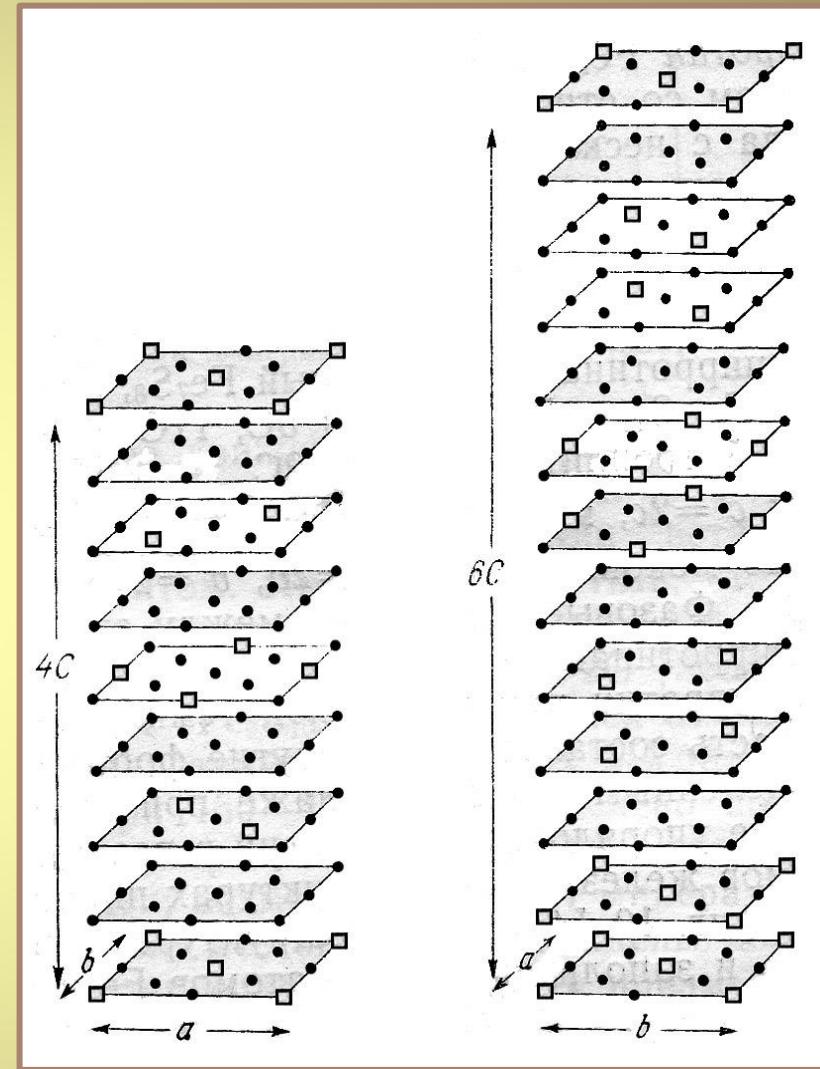
Пирротин имеет дефектную производную структуру троилита в которой часть позиций Fe вакантны.

Формула –  $Fe_{1-x}S$

Пирротин образующийся при  $T > 300^\circ C$  гексагональный со структурой NiAs. Ваканции распределены статистически.

При более низких температурах образуются моноклинный пирротин  $Fe_7S_8$ , а также пирротины с составами  $Fe_9S_{10}$  (гекс.),  $Fe_{10}S_{11}$  (ромб.) и  $Fe_{11}S_{12}$  (гекс.).

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



Структуры низкотемпературных моноклинного  $Fe_7S_8$  (4C) и гексагонального  $Fe_{11}S_{12}$  (6C) пирротинов

# 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.

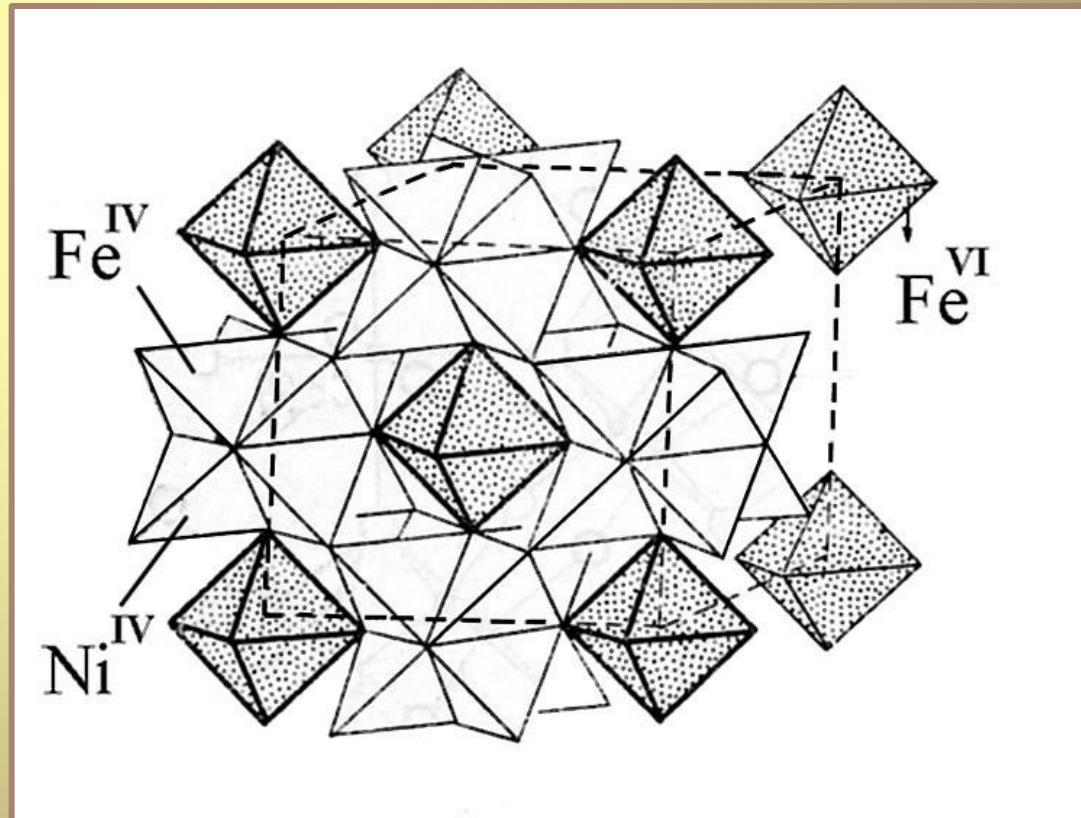
# Группа пентландита

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

**Аргентопентландит –  $Ag(Fe,Ni)_8S_8$**   
Жеффруаит –  $(Ag,Cu,Fe)_9(Se,S)_8$   
**Кобальтпентландит –  $Co_9S_8$**

Манганшадлунит –  $(Mn,Pb,Cd)(Cu,Fe)_8S_8$   
**Пентландит –  $(Fe,Ni)_9S_8$**   
Шадлунит –  $(Pb,Cd)(Fe,Cu)_8S_8$

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  $610^{\circ}\text{C}$ . 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.

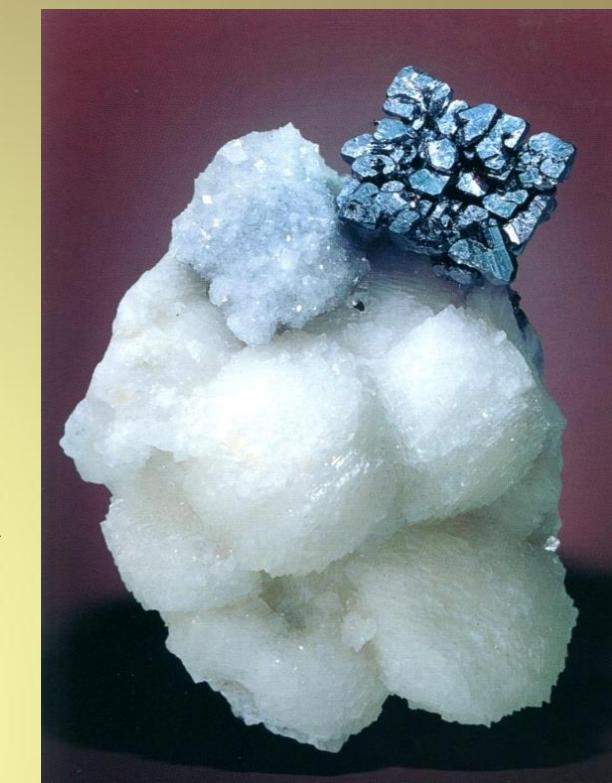


# Аканит – $\text{Ag}_2\text{S}$

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

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

Переход аргентит-аканит незакаливаемый - качественный геотермометр!



Аргентит на кальците, Мексика



Ценная руда  
на серебро  
(87% Ag).

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



# Халькозин – $\text{Cu}_2\text{S}$

Известно несколько модификаций:

Моноклинная (структура на основе искаженной ПГУ близкая акантиту) – до 103,5°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)

*Аканит и халькозин ковкие.  
Режутся ножом!*



Сросток  
псевдогексагональных  
кристаллов халькозина,  
США

# Тиошпинели и их аналоги

Кубические минералы (24 мин. видов, 2019) с общей формулой  $A^{2+}B^{3+}S_4$ , где атомы X (S, Se) образуют ПКУ

А (тетр.) – Co, Cu, Fe, Ni, Zn

В (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.

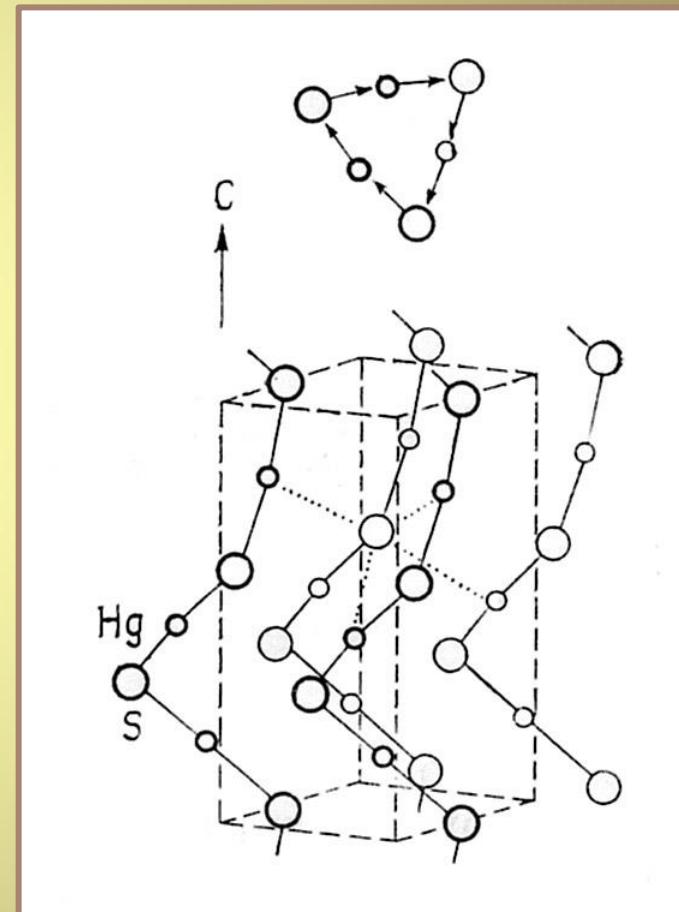
Метациннабарит – куб. (гр. сфалерита)

Гиперциннабарит – гекс. (структурно близок вюрциту)

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

Структура киновари близка к деформированной структуре галенита. Параллельно оси с 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%).



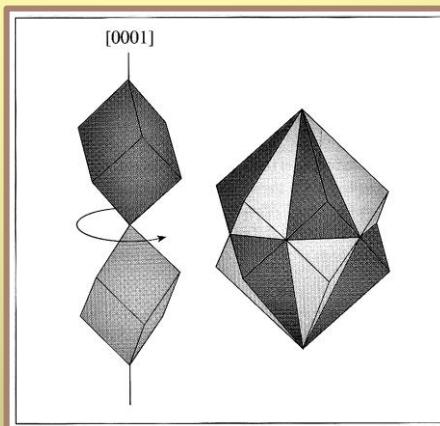
# Формы выделения киновари

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

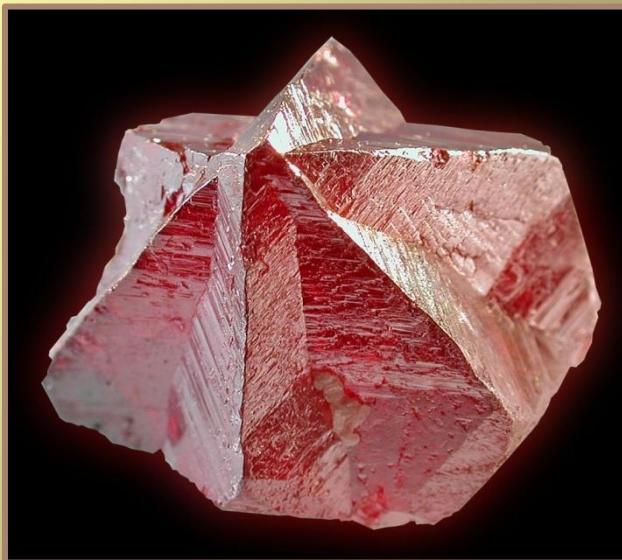
Порошковатая – образуется при динамометаморфизме, а также в гипергенных условиях в зоне окисления при разложении Hg-содержащих минералов.

## Кристаллическая.

Кристаллы таблитчатого, изометричного или столбчатого облика. Двойники прорастания.



Кристаллы киновари в кальците, Альмаден, Испания.



Двойники проастанания киновари, Китай

# Киноварь

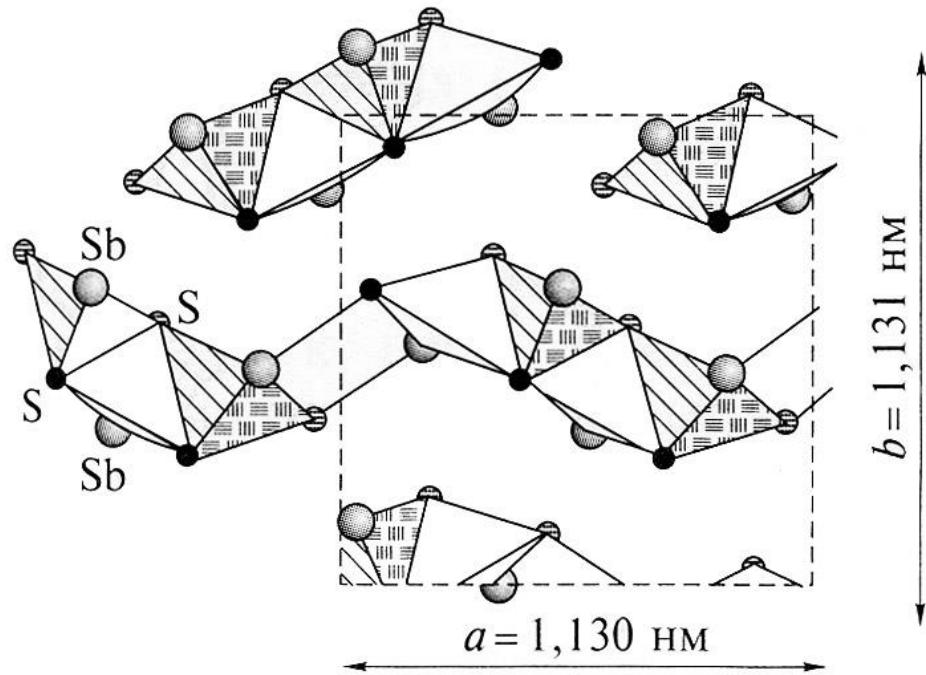


Киноварь – типичный низкотемпературный гидротермальный минерал.

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 ( $Bi_2S_3$ )



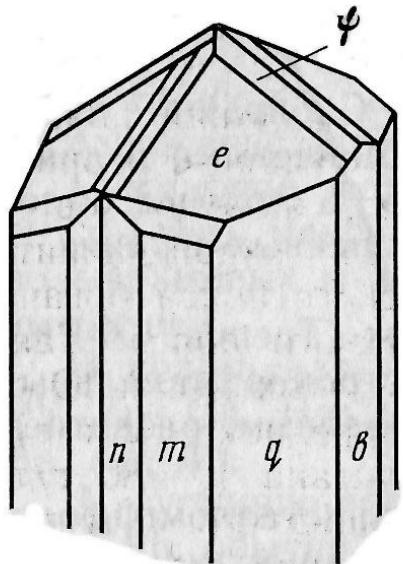
В структуре стибнита проявляются зигзагообразные цепочки –  $Sb-S-Sb-S-Sb-Sb-$ , которые связываются в ленты, вытянутые вдоль оси с.

Сингония ромбическая

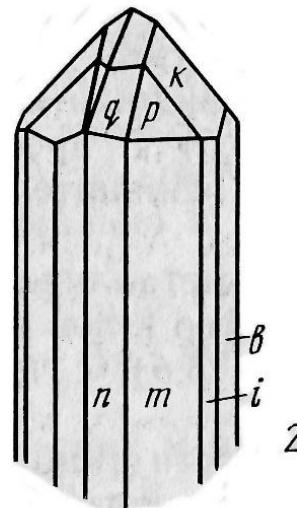
В природе стибнит часто встречается в виде хорошо образованных столбчатых кристаллов и друз. Кристаллы с разнообразно сформированными головками, обладают штриховкой, часто с полисинтетическим двойникованием.

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

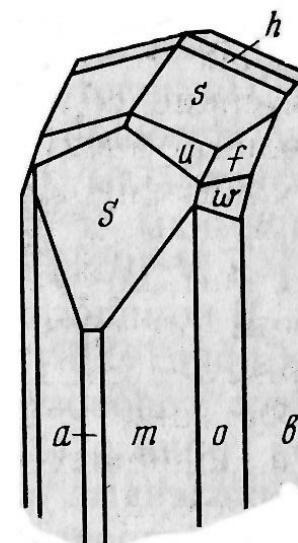
# Стибнит



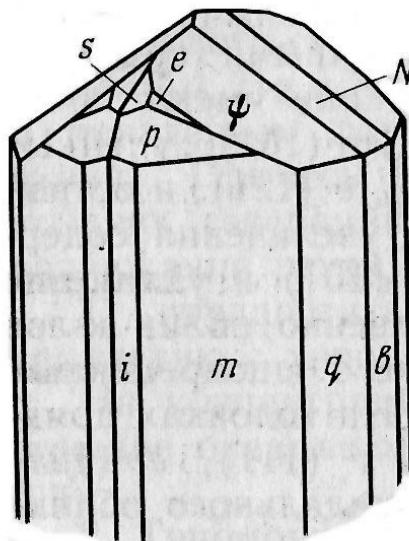
1



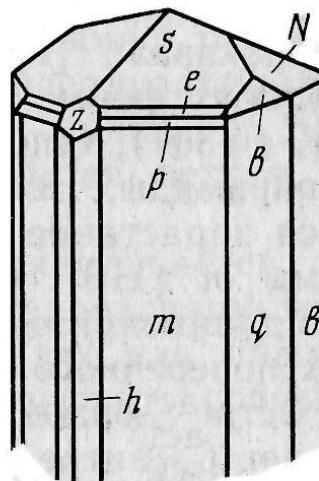
2



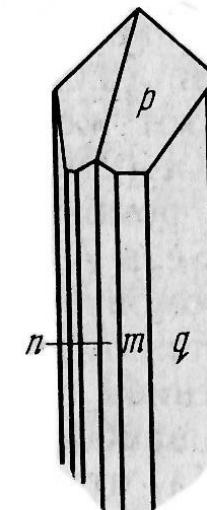
3



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

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

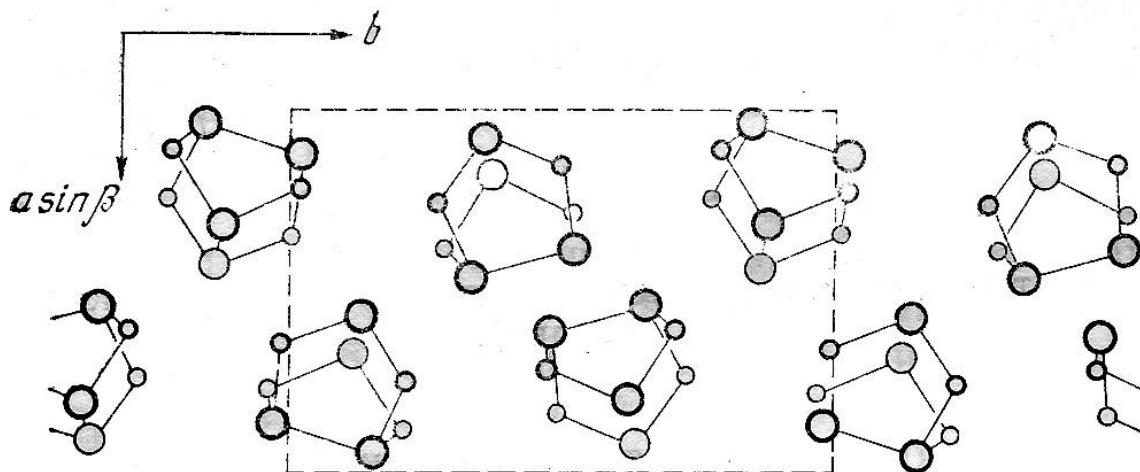
При преобладании в гидротермальных растворах  $Bi$  над  $Pb$  образуется  $Pb$ -содержащий висмутин. При высокой активности  $Pb$  формируются висмутсодержащий галенит и другие минералы  $Pb$ .

# Простые сульфиды (моносульфиды) и их аналоги Минералы с кольцевой (молекулярной) структурой

## Реальгар – от арабского «пыль рудника»

$\text{As}_4\text{S}_4$ , моноклинная сингония.

Структура реальгара островная, близка структуре самородной серы. Химическая связь между группировками  $\text{As}_4\text{S}_4$  слабая, остаточная. Следствие -  $T_{\text{пл}} 310^{\circ}\text{C}$ , 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 (моносульфиды) и их аналоги

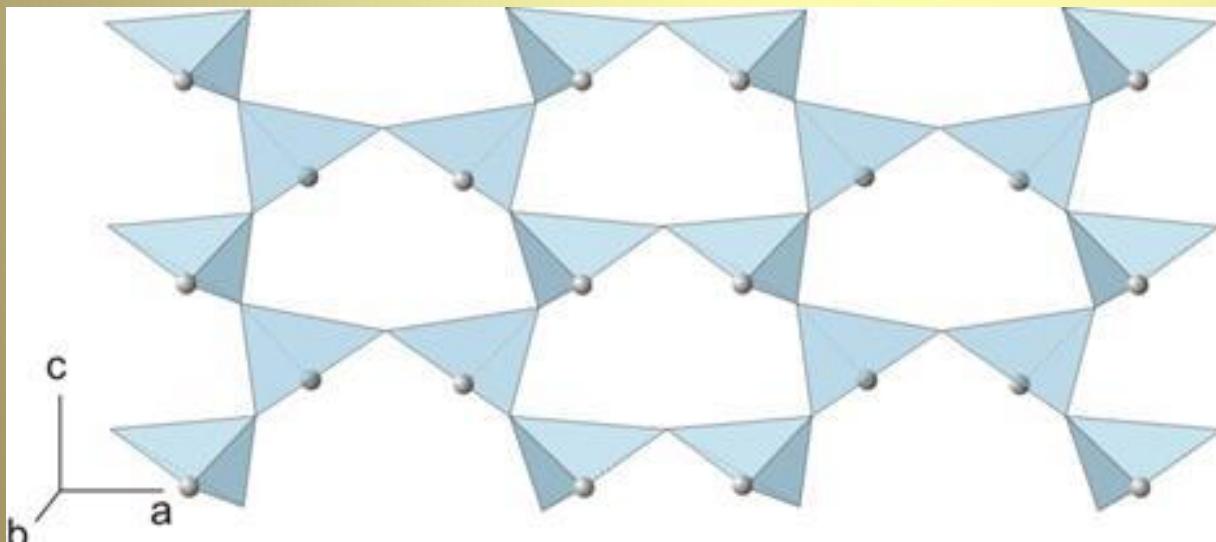
## Минералы со слоистой структурой

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.

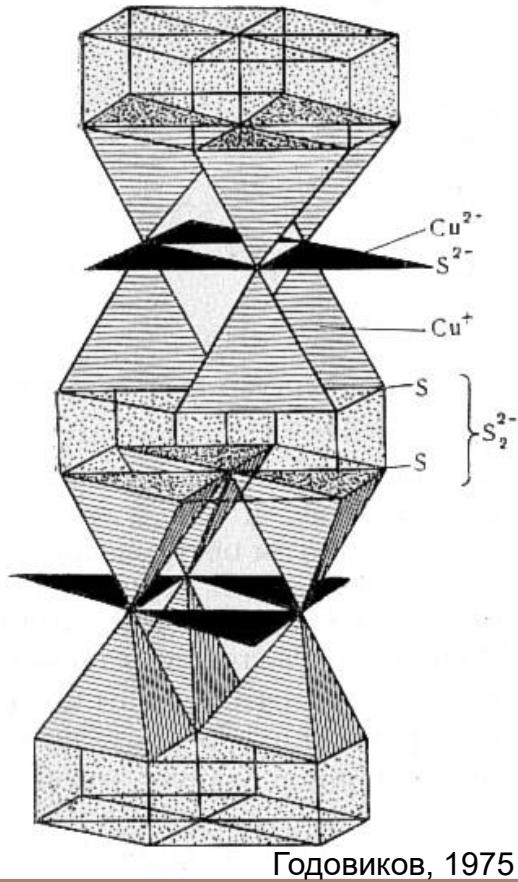
Встречается в виде землистых агрегатов, налетов, корочек, иногда образует ограненные кристаллы.



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

# Ковеллин, CuS

Назван в честь итальянского минералога Н. Ковелли



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



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

Важный рудный минерал; поисковый признак на медное оруденение.

# Молибденит

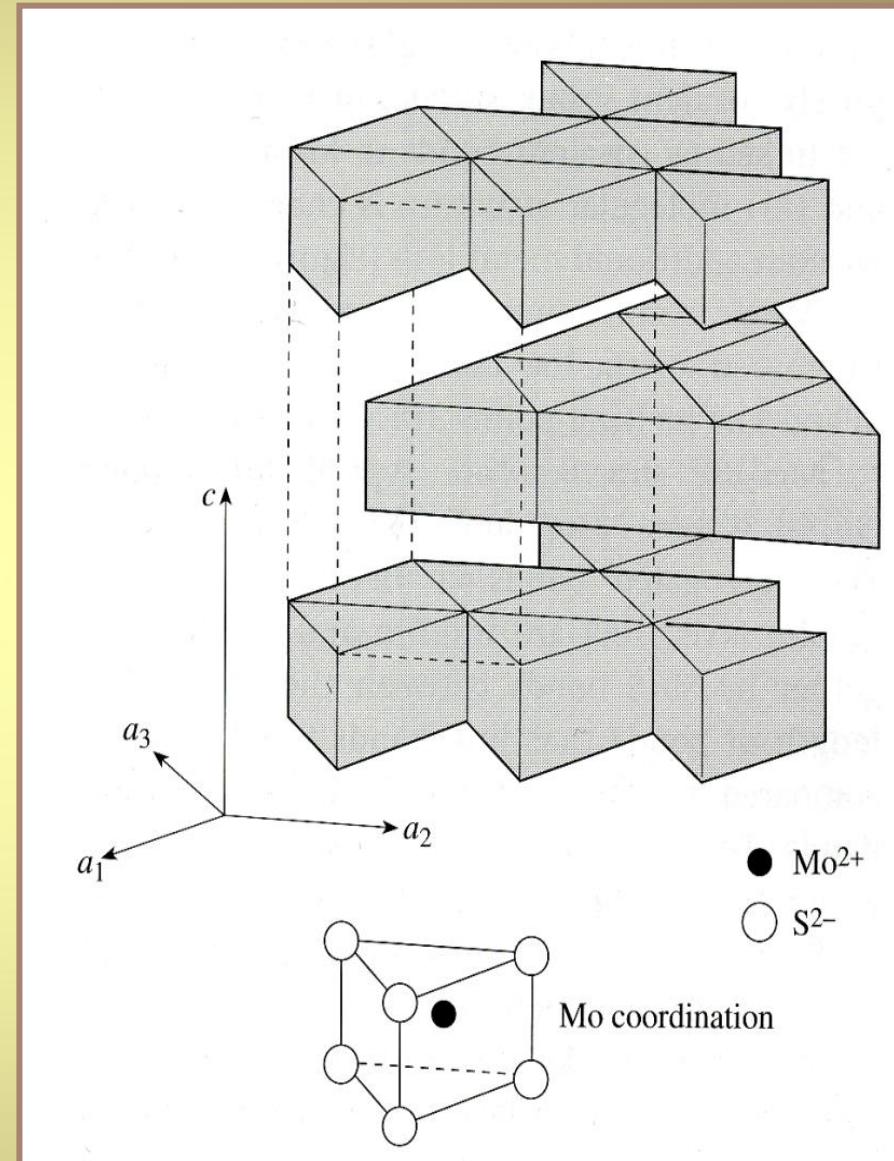
От греческого «молибдос» - свинец

Состав -  $\text{MoS}_2$ , характерна примесь  $\text{Re}$ .

Слоистая структура, образована ПУ (AABBA<sub>A</sub>) атомов серы; КЧ<sub>Mo</sub> 6

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

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



# Молибденит

2Н-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 (2Н), 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

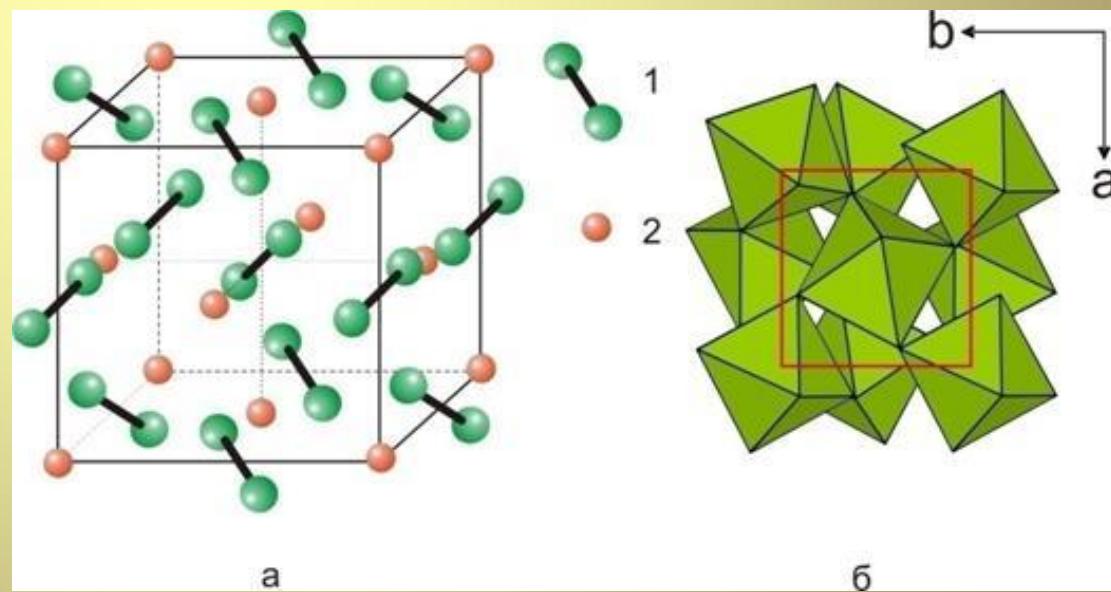
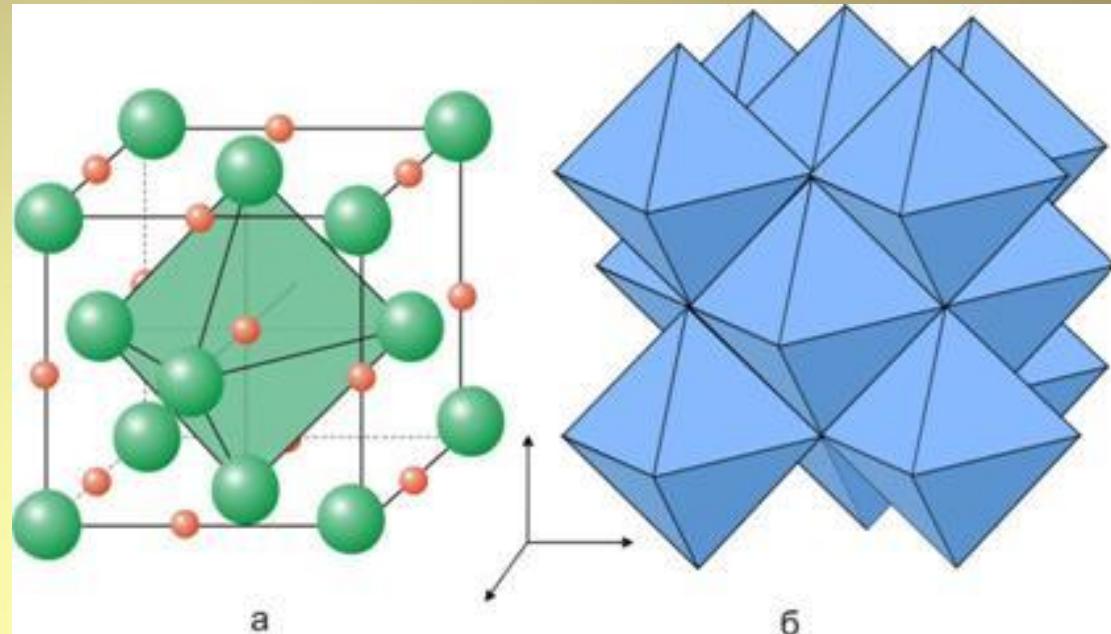
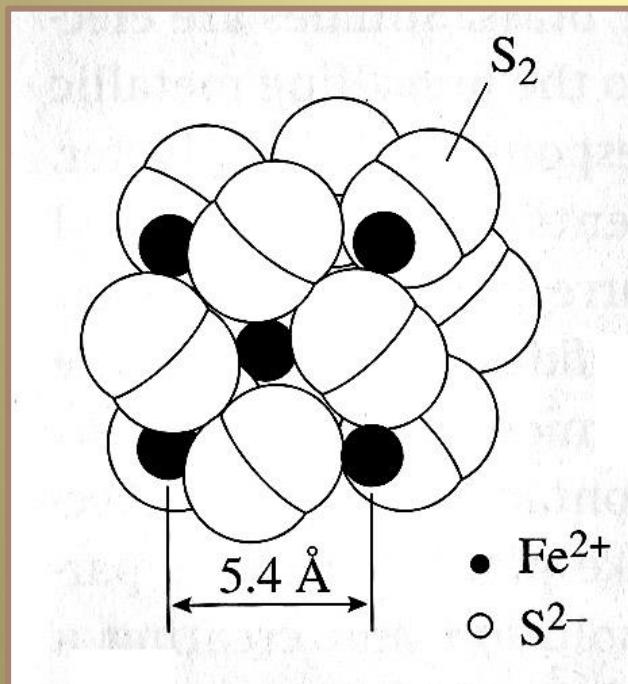
Группа марказита

Группа арсенопирита

Группа леллингита

# Группа пирита

*Структурный  
архетип  $NaCl$*



# Дисульфиды и их аналоги

## Группа пирита

Кубические сульфиды, арсениды и др. с формулой  $\text{MeX}_2$  или  $\text{MeXY}$ , где

$\text{Me}$  – Au, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Ru;

$\text{X}$  и  $\text{Y}$  – As, Bi, S, Se, Sb, Te

**Ауростибит**  $\text{AuSb}_2$

**Бравоит**  $(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})\text{S}_2$

Ваэсит  $\text{NiS}_2$

Вилламанинит

$(\text{Cu},\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})\text{S}_2$

Гауерит  $\text{MnS}_2$

**Геверсит**  $\text{PtSb}_2$

**Инсизвайт**  $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Sb})_2$

Каттьерит  $\text{CoS}_2$

Крутайт  $\text{CuSe}_2$

**Лаурит**  $\text{RuS}_2$

Майнерит  $(\text{Pd},\text{Pt})\text{BiTe}$

Масловит  $\text{PtBiTe}$

Пенроузит  $(\text{Ni},\text{Co},\text{Cu})\text{Se}_2$

**Пирит**  $\text{FeS}_2$

**Сперрилит**  $\text{PtAs}_2$

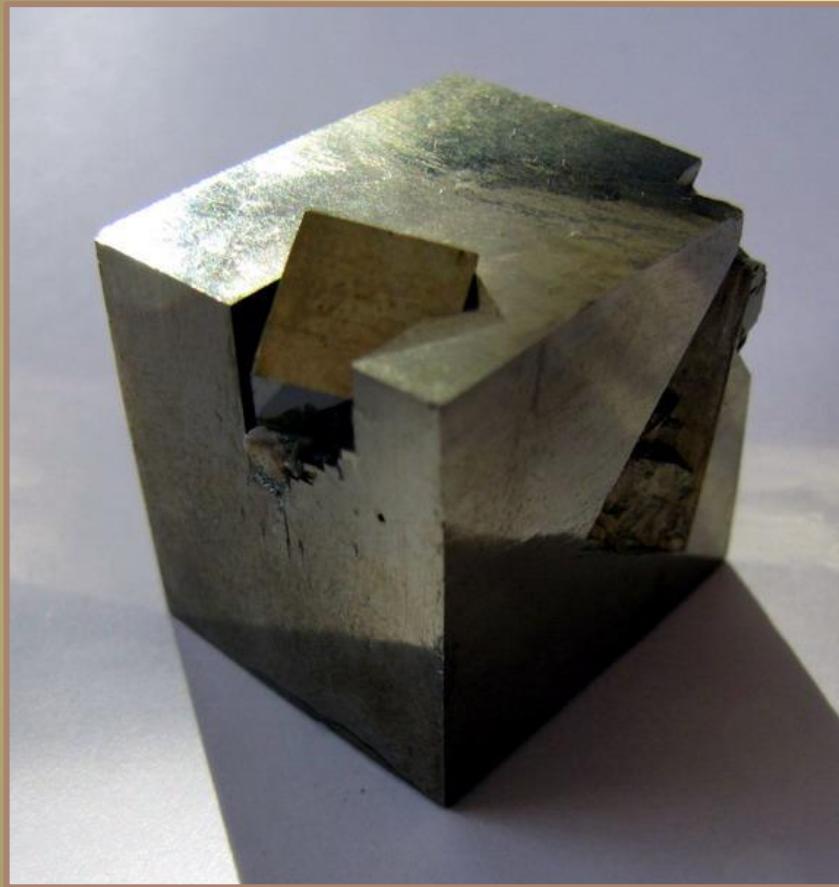
Тестибиопалладит  $\text{Pd}(\text{Sb},\text{Bi})\text{Te}$

Трогталит  $\text{CoSe}_2$

Фукучилит  $\text{Cu}_3\text{FeS}_8$

**Эрликманит**  $\text{OsS}_2$

# 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.

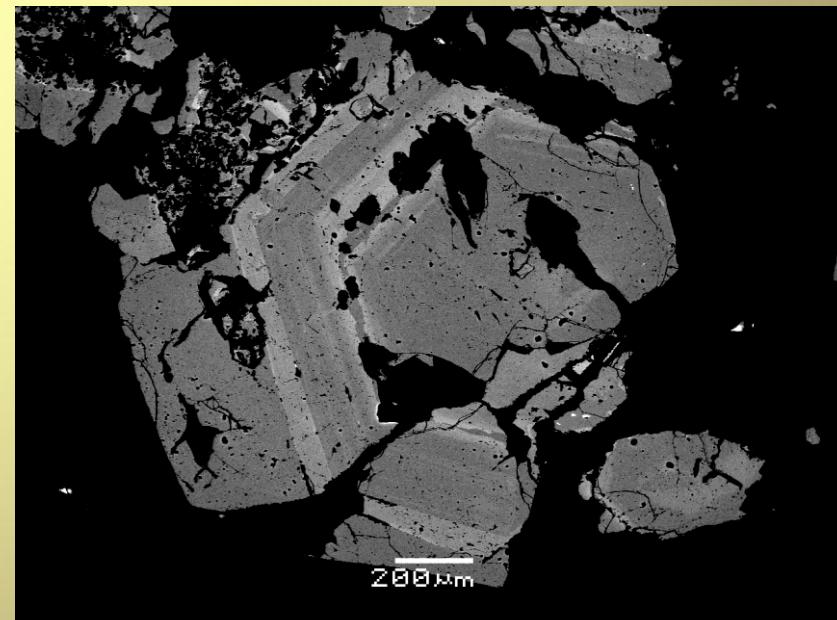
# Пирит

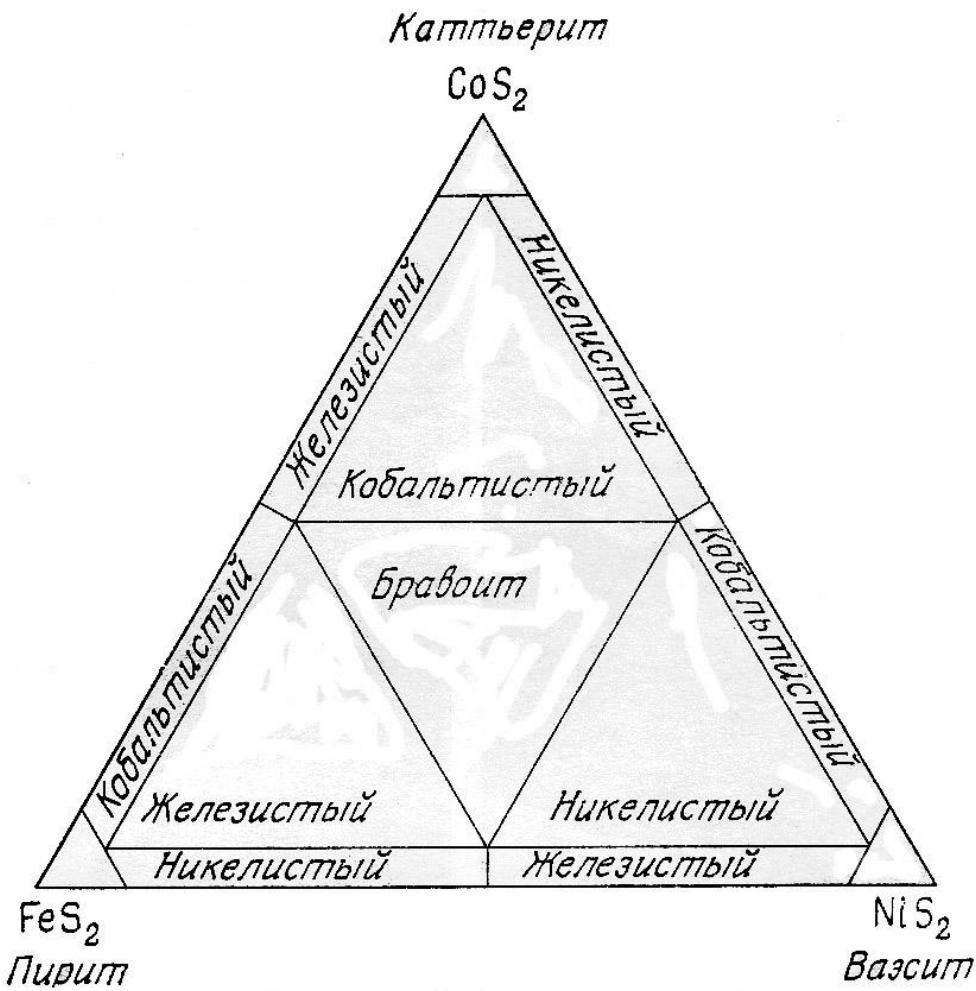
Состав  $\text{FeS}_2$

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

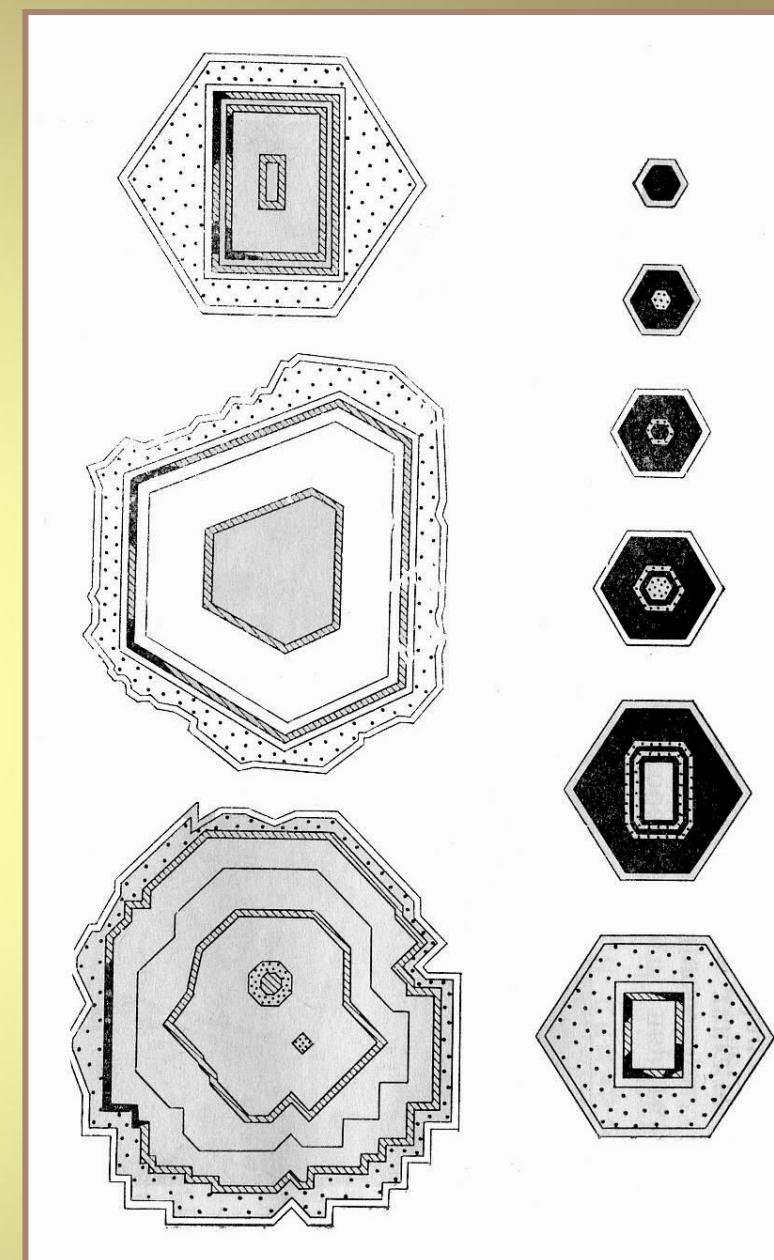
Примесные элементы в пирите и их зональное распределение – типоморфный признак. Так, пирит осадочных пород беден примесями. Для пирита гидротермального генезиса характерны повышенные примеси халькофильных элементов, нередко отмечается зональное строение кристаллов.

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





Минералы системы  
 $FeS_2$ - $CoS_2$ - $NiS_2$



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 Т, Р, значений pH и Eh.
- Известен во многих магматических (устойчив до Т около 700°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<sub>2</sub>S. 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 Co-содержащим пиритом Центральной Африки (в первую очередь Конго) обеспечивают до 70% добычи Co.

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

Вилли~~а~~мит  $(Co, Ni)SbS$

Платарсит  $PtAsS$

Герсдорфит  $NiAsS$

Толовкит  $IrSbS$

Ирасит  $IrAsS$

Ульманит  $NiSbS$

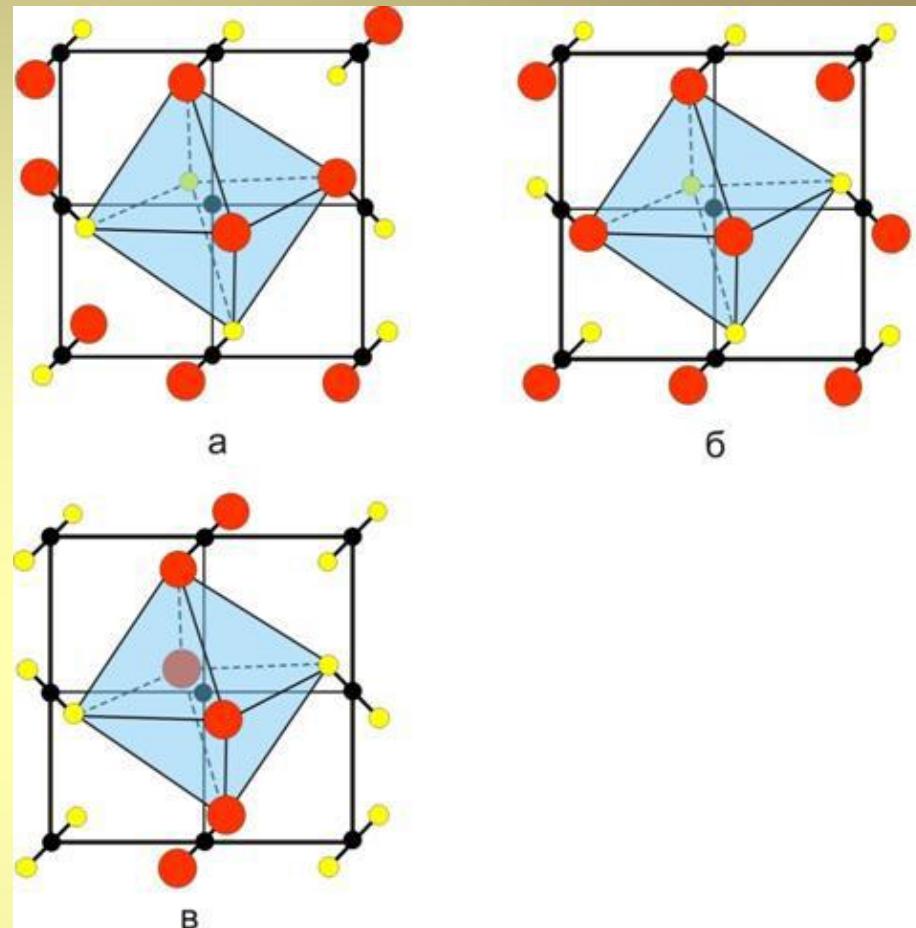
Кобальтин  $CoAsS$

Холлингвортит  $RhAsS$

# Группа кобальтина

В структуре кобальтина  $\text{Co}^{3+}$  занимает место  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{MeX}_2$ , где  $\text{Me} = \text{Co, Fe, Ni}$ ;  $\text{X} = \text{S, Se, Te}$

Кулерудит –  $\text{NiSe}_2$

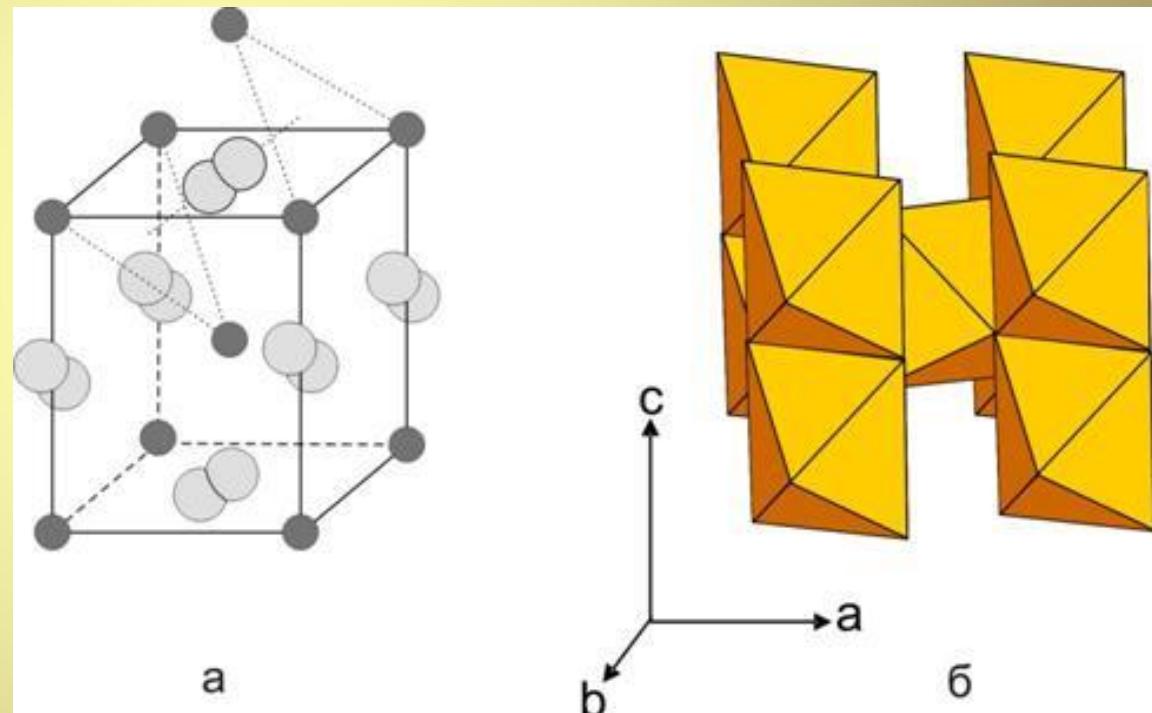
**Марказит –  $\text{FeS}_2$**

Маттагамит –  $\text{CoTe}_2$

Ферроселит –  $\text{FeSe}_2$

Фробергит –  $\text{FeTe}_2$

Хастит –  $\text{CoSe}_2$



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  $\text{MeX}_2$ , где  $\text{Me} = \text{Co, Fe, Ni}$ ;  $\text{X} = \text{As, Sb, S}$

**Леллингит  $\text{FeAs}_2$**

**Раммельсбергит  $\text{NiAs}_2$**

**Саффлорит  $(\text{Co,Fe})\text{As}_2$**



Huanggang Fe-Sn deposit,  
Inner Mongolia, China  
[www.mindat.org](http://www.mindat.org)

*Интересный факт – наиболее важные **диарсениды** в своих названиях имеют **двойные** буквы – леллингит, раммельсбергит, саффлорит.*

# 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*

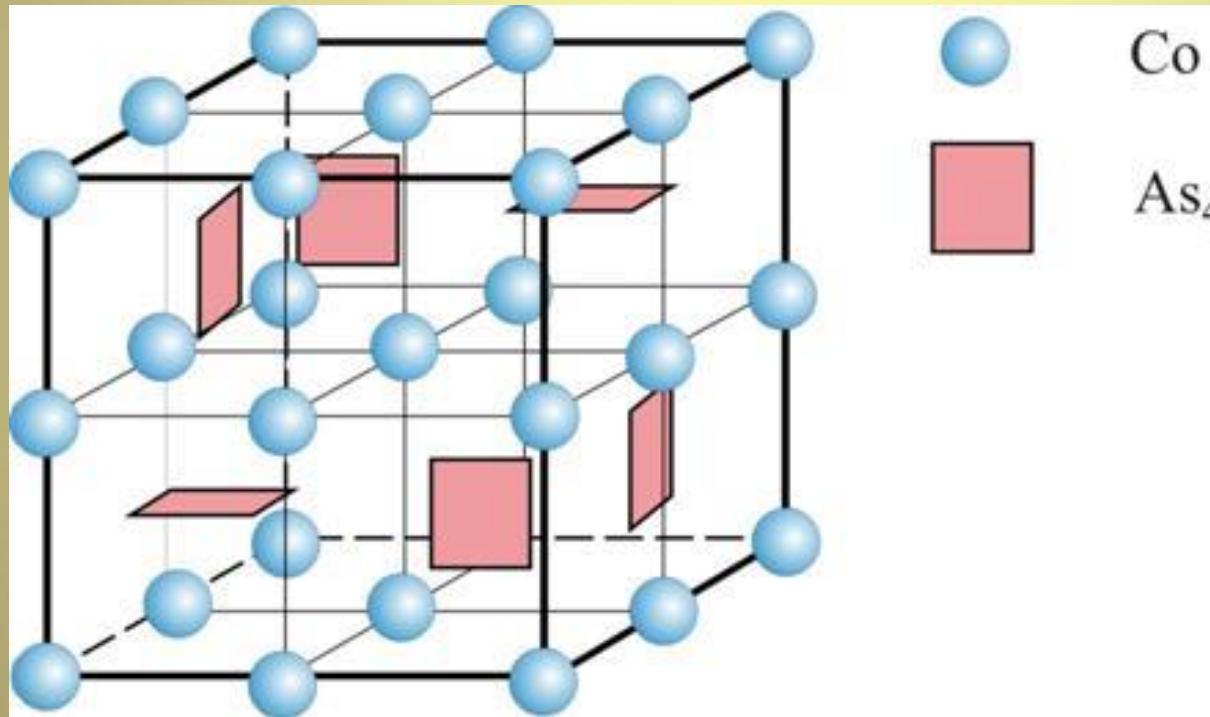
Структуру арсенопирита является аналогом структуры марказита. Из-за искажения октаэдров  $Fe^{3+}$  (расстояния  $S-As$  укорочены) симметрия арсенопирита снижается до моноклинной.

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 *хлоантиит*  $(\text{Ni},\text{Co})_4[\text{As}_4]_3$

Отмечаются примеси Fe, S. Кристаллы часто имеют зональное строение.



Кубооктаэдрический кристалл скуттерудита. Бу-Аззэр, Марокко

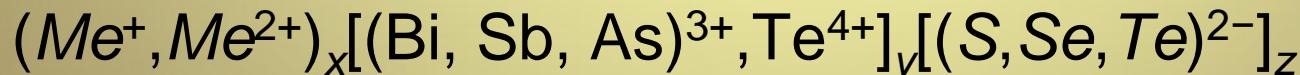
Похожи на арсенопирит и минералы гр. леллингита. Диагностируются по морфологии кристаллов и вторичным продуктам изменения.

# 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  $(\text{MeO}_m)^{n-}$ .

**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.**



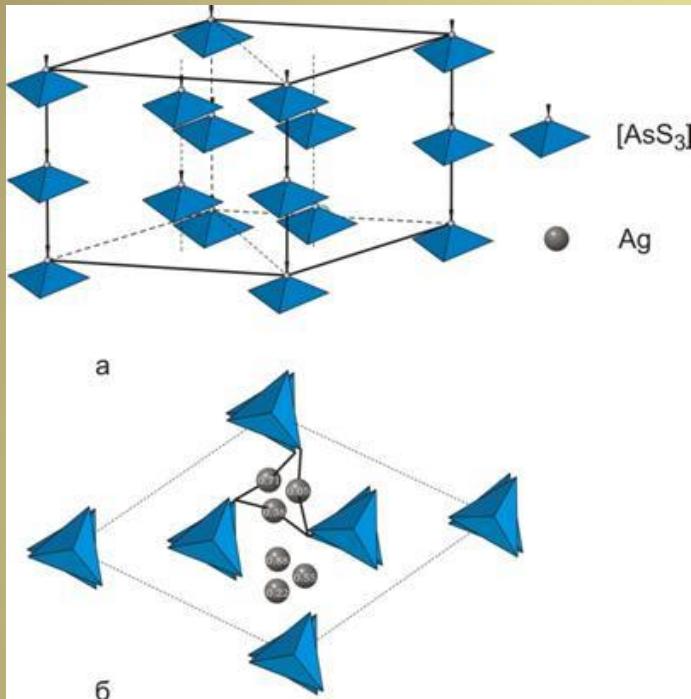
*Me – Ag, Cu, Pb, Fe, Hg (Mn, Cd, Sn, Tl)*

*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 (прустит $\text{Ag}_3[\text{AsS}_3]$ – пиаргирит $\text{Ag}_3[\text{SbS}_3]$ ).



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.

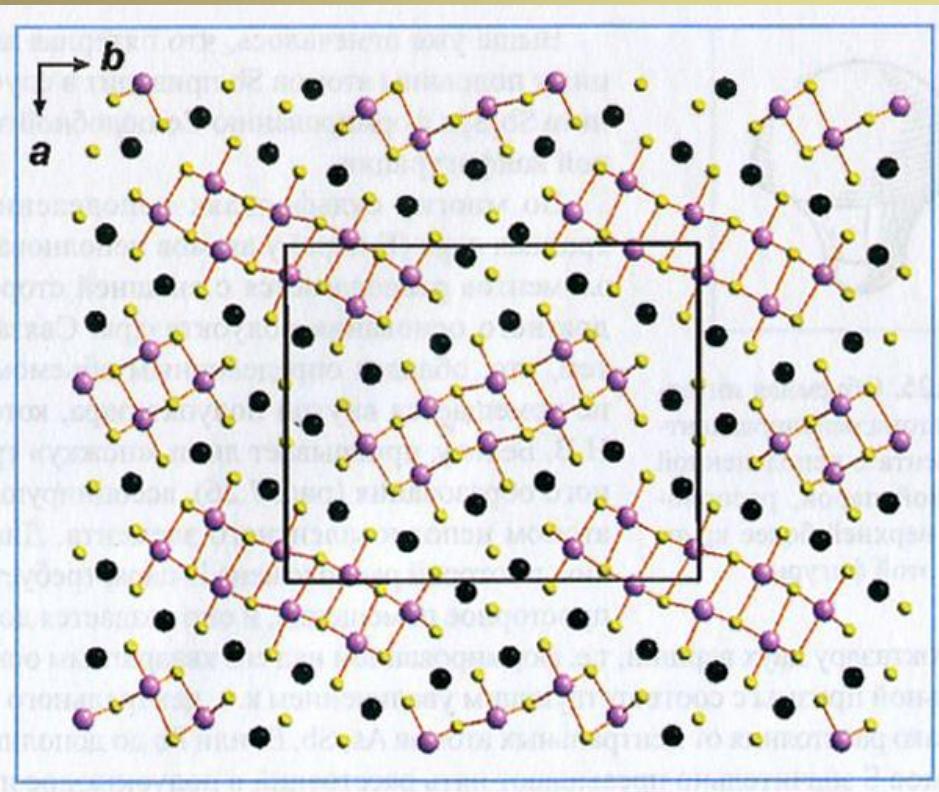


Прустит  
Imiter Mine, Morocco [www.mindat.org](http://www.mindat.org)



Пиаргирит  
Zgounder Mine, Morocco [www.mindat.org](http://www.mindat.org)

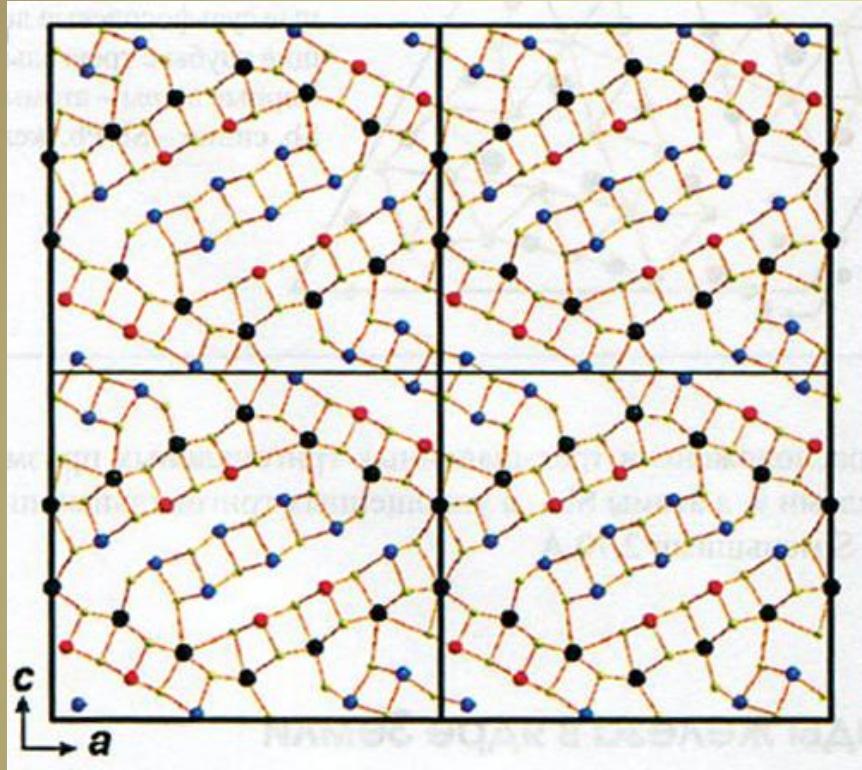
# Козалит $Pb_2Bi_2S_5$



Паркетная упаковка сдвоенных четырехрядных сульфосолевых нитей в структуре козалита  $Pb_2Bi_2S_5$ ; 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 $Pb_5Sb_4S_{11}$



Формализованная модель структуры буланжерита  $Pb_5Sb_4S_{11}$ ; синие шары – позиции Sb и Pb, черные – Pb, красные – Sb, желтые – S (Пущаровский, 2020).  
В структуре выделяются 6- и 12-рядные ленты.



# Минералы группы блёклых руд

*Первые упоминания о блеклых рудах в работах Валлериуса (1747).*

*Известны около 100 названий минералов группы (большинство устаревшие).*

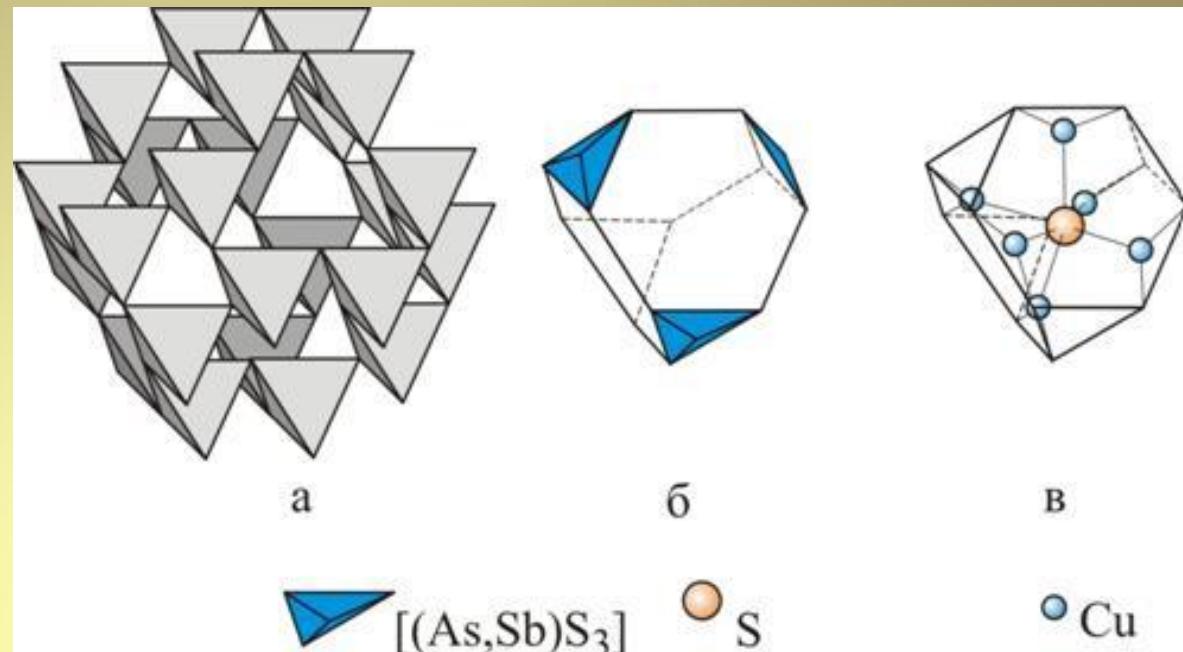
*На сегодняшний день выделяется 13 мин. видов (2020 г.)*

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



# Минералы группы блёклых руд

Структуры блеклых руд можно вывести из структуры сфалерита (увосьмеренная 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 ( $4\text{Cu}^+$  и  $2\text{Cu}^{2+}$ ). При этом возникает избыточный заряд  $2+$ , который компенсируется входением в центр «лавесовского полиэдра» дополнительного аниона  $\text{S}^{2-}$ .

# Минералы группы блёклых руд



©Б.Кантор

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



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

# Классификация блёклых руд



$$\mathbf{A} = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \square; \quad \mathbf{B} = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+;$$

**C = Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>;**

$$X = Sb^{3+}, As^{3+}, Bi^{3+}, Te^{4+}; \quad Y = S^{2-}, Se^{2-}; \quad Z = S^{2-}, Se^{2-}, \square.$$

## Примеры минералов гр. блеклых руд:

Теннантит-(Zn)  $\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{Zn}_2)\text{As}_4\text{S}_{12}\text{S}$

Тетраэдрит-(Fe)  $\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{Fe}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{12}\text{S}$

## Аргентотетраэдрит-(Fe) $\text{Ag}_6(\text{Cu}_4\text{Fe}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{12}\text{S}$

Жиродит-(Zn)	$\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{Zn}_2)\text{As}_4\text{Se}_{12}\text{Se}$
--------------	---

Хакит-(Hg)  $\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{Hg}_2)\text{Sb}_4\text{Se}_{12}\text{Se}$

## Голдфилдит $(\text{Cu}_4\text{□}_2)(\text{Cu}_4\text{Cu}^+)_2\text{Te}_4\text{S}_{12}\text{S}$

# Типоморфные особенности блёклых руд

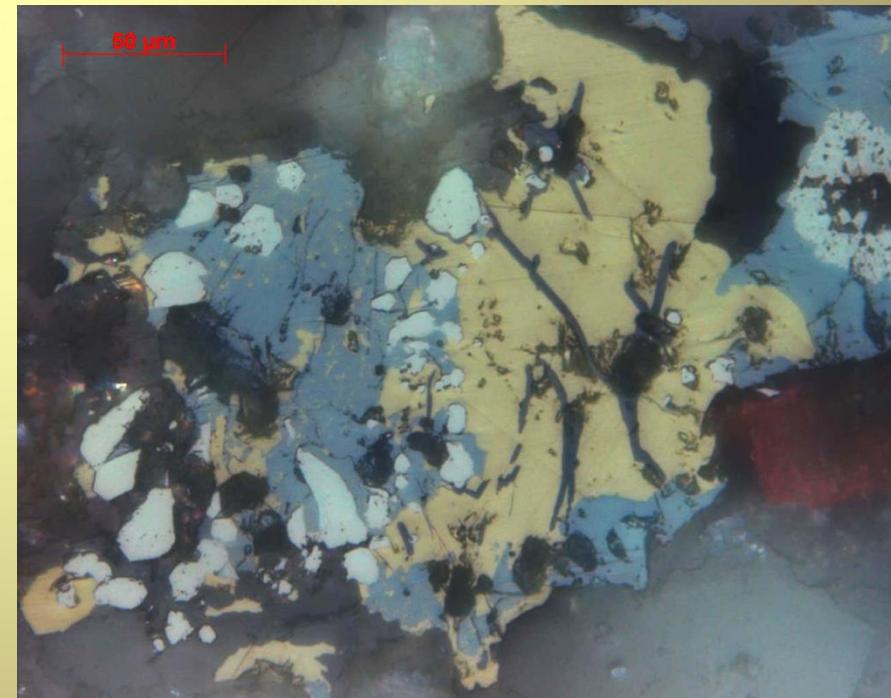
Блеклые руды – типичные гидротермальные минералы, кристаллизующиеся в интервале  $T$  100-400 °С; возникают при глубоко прошедших процессах дифференциации вещества с накоплением As, Sb, Bi, Te, Se. Стандартный путь формирования блеклых руд – замещение более раннего халькопирита.

Возможная реакция:



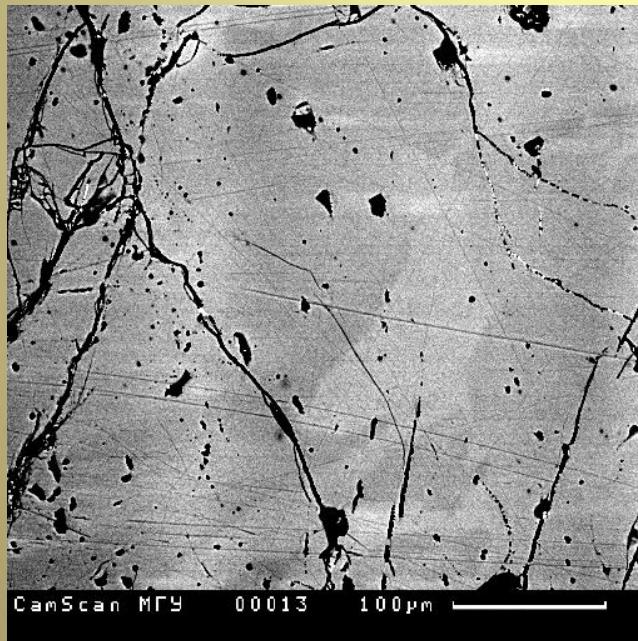
В окислительных условиях возникают цинкистые блеклые руды вместо железистых, высокомедистые блеклые руды, а также селенистые блеклые руды.

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



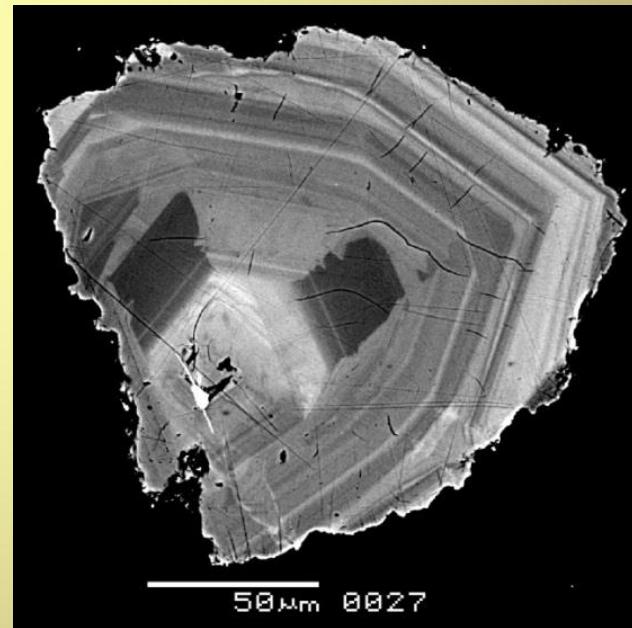
# Типоморфные особенности блёклых руд

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, сурьмянортутные, мышьяковые месторождения; современные гидротермальные образования)

Осадочные и гидротермально-осадочные толщи

Зоны гипергенеза

Метаморфические образования

# Магматогенные сульфиды

## Сульфидные твердые растворы

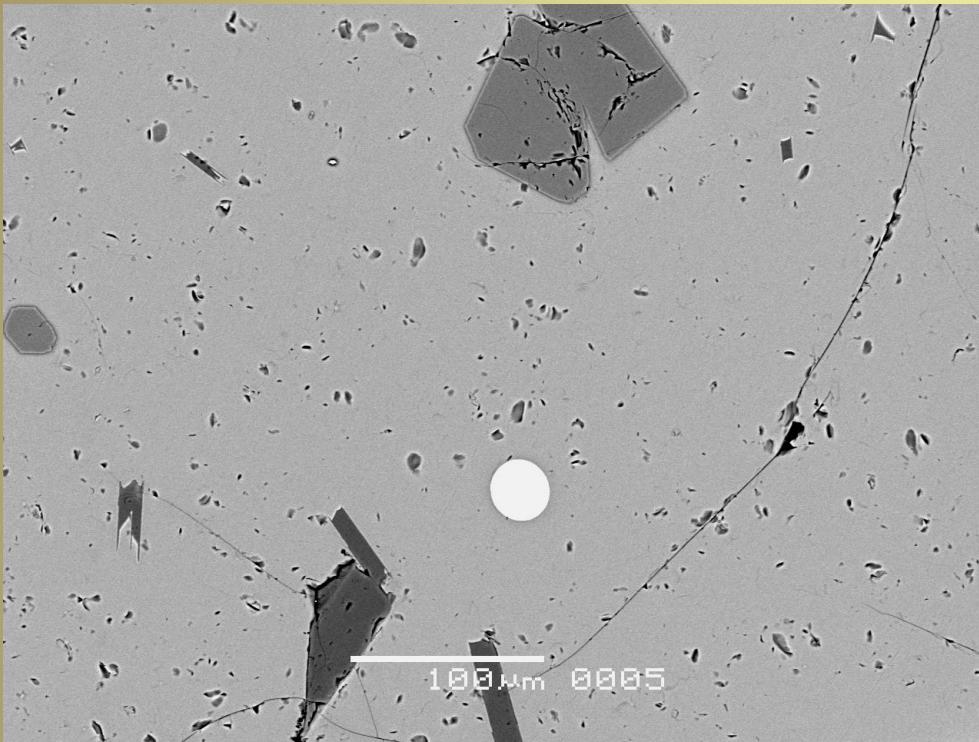
Mss (monosulfide solid solution) – моносульфидный твердый раствор  $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu})\text{S}$ , гексагональный, структура пирротина.

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  $\text{MeS}$

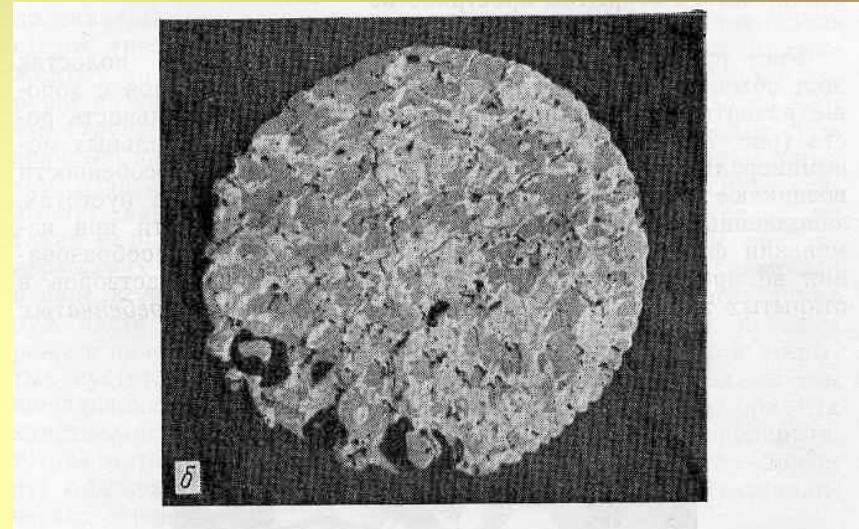
Кристаллизационная дифференциация сульфидных расплавов, обычно, идет с истощением Fe и накоплением Cu от раннего MSS состав которого близок к пирротину (Т крист.  $\sim 1190^\circ \text{ C}$ ) до относительно позднего Iss близкого по составу халькопириту (Т крист.  $\sim 750^\circ$ ).

# Магматогенные сульфиды

## Сульфидные твердые растворы



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

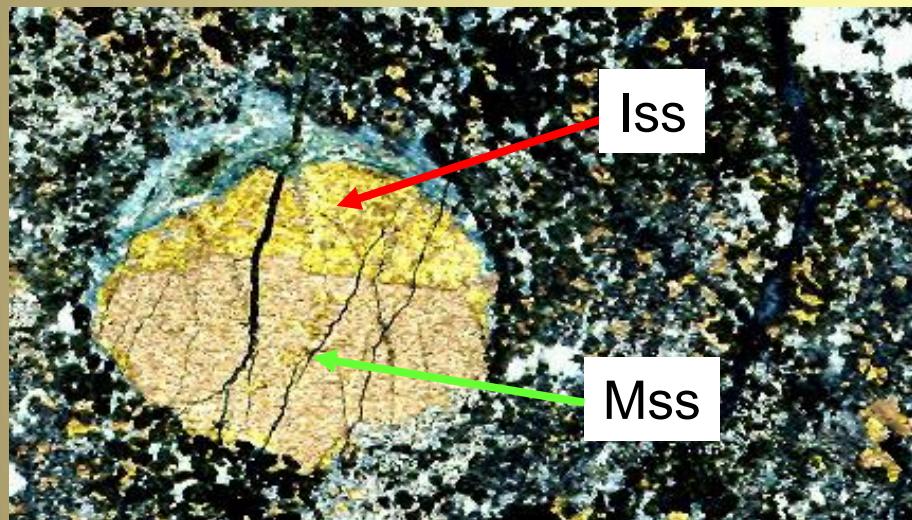


Капля сульфидного расплава в толеитовых базальтах Срединно-Атлантического хребта. Продукты кристаллизации расплава – тёмные таблички гексагональный  $M_{ss} = (Fe, Ni)S$ , светлая матрица кубический  $I_{ss} = (Fe, Cu, Ni)S$

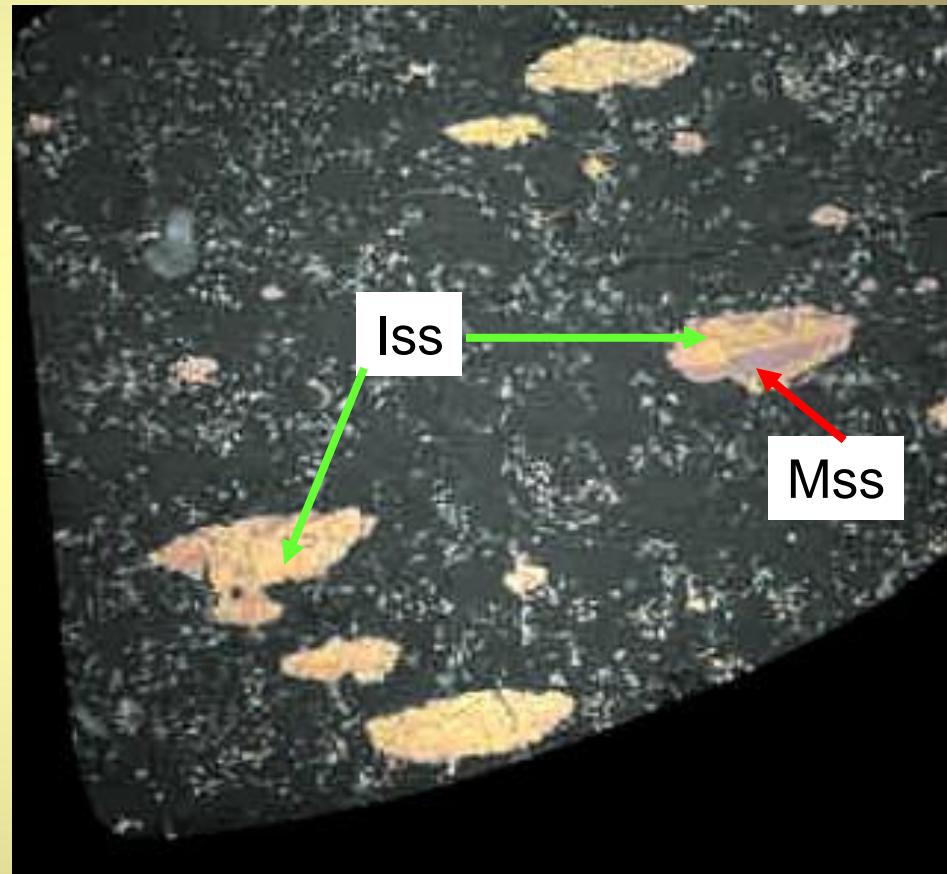
# Магматогенные сульфиды

## Сульфидные твердые растворы

Капельники в интрузивных  
породах Норильского рудного  
поля



Капельники в троктолитах.  
Рудник Маяк

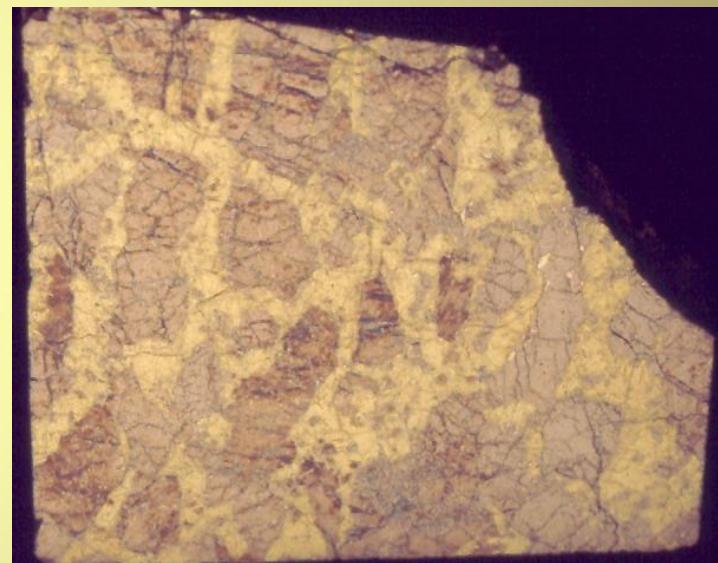
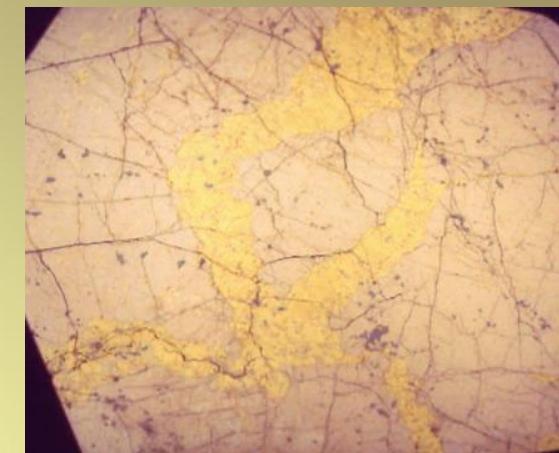


Капельники в пикритах. 10 см. Рудник  
Маяк (серые фазы – хромшпинелиды,  
черное – оливин)

# Магматогенные сульфиды

## Сульфидные твердые растворы

Продукты кристаллизации  
сульфидных расплавов. Сплошные  
руды. Норильское рудное поле



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

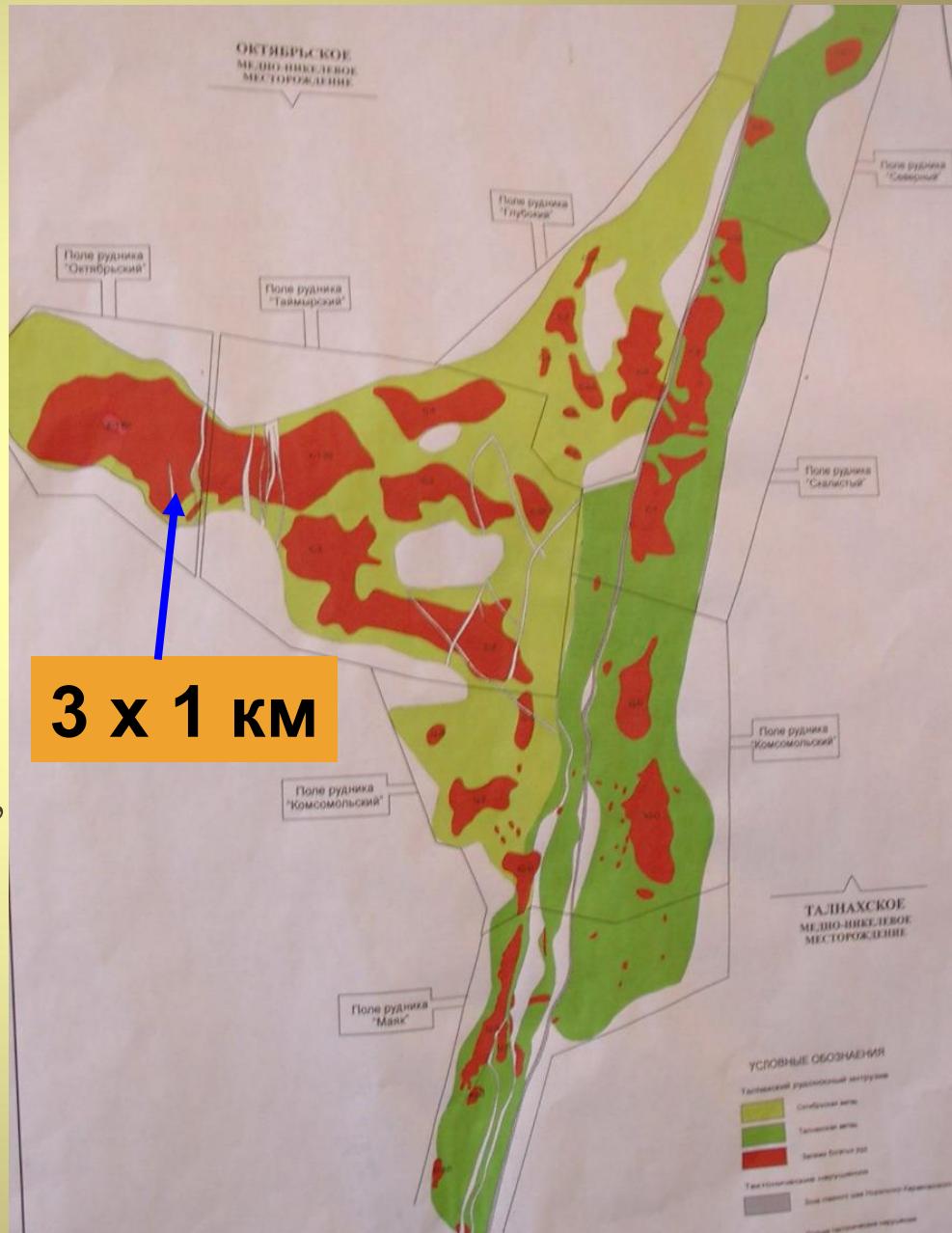
Материалы Спиридонова Э.М.

# Норильское рудное поле

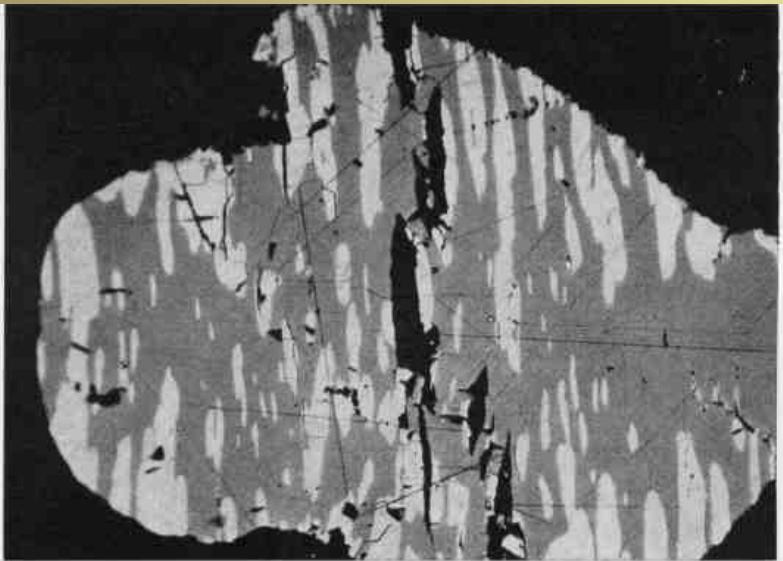
Залежи магматических сульфидных руд (красные) в нижней части Талнахского и Таймырского, а также под Талнахским (зелёный) и под Таймырским (жёлто-зелёный) интрузивами

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 $M_{ss}$



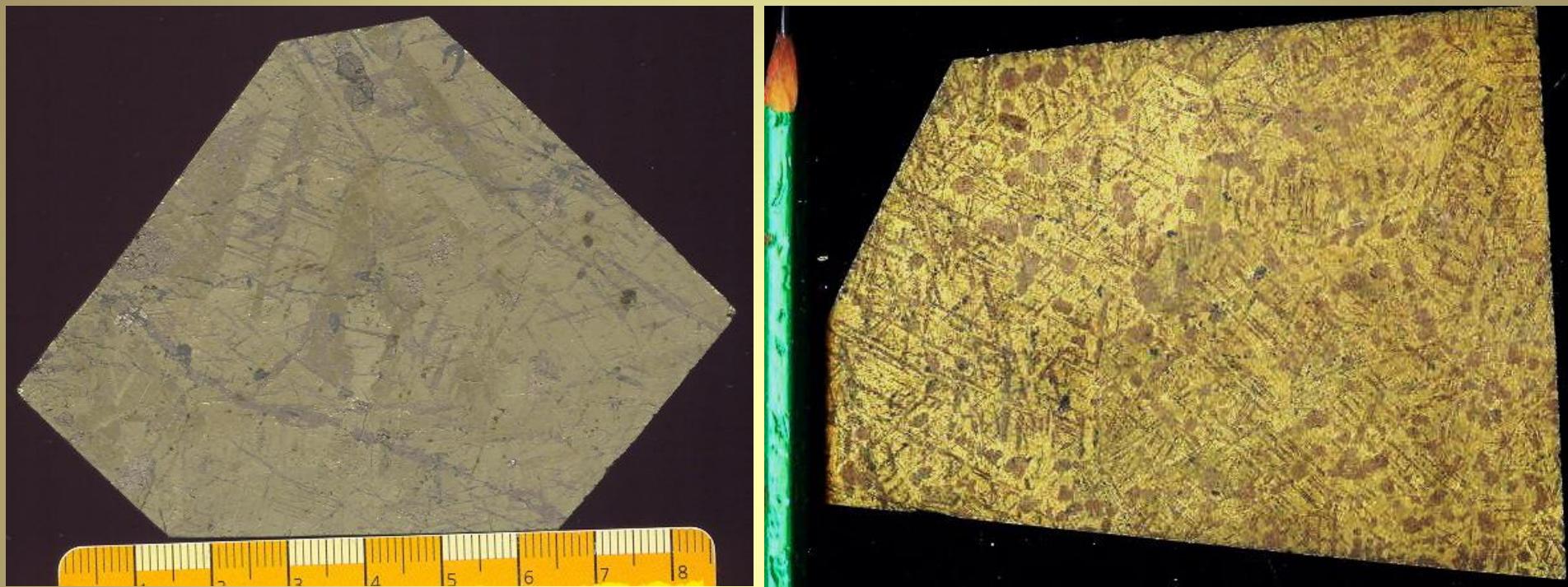
Структуры распада пирротин – пентландит.

$M_{ss}$  распадается, преимущественно, на пирротин и пентландит.

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

Пентландит  $(Fe, Ni)_9S_8$  устойчив при  $T < 610^{\circ}C$ .  
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.*

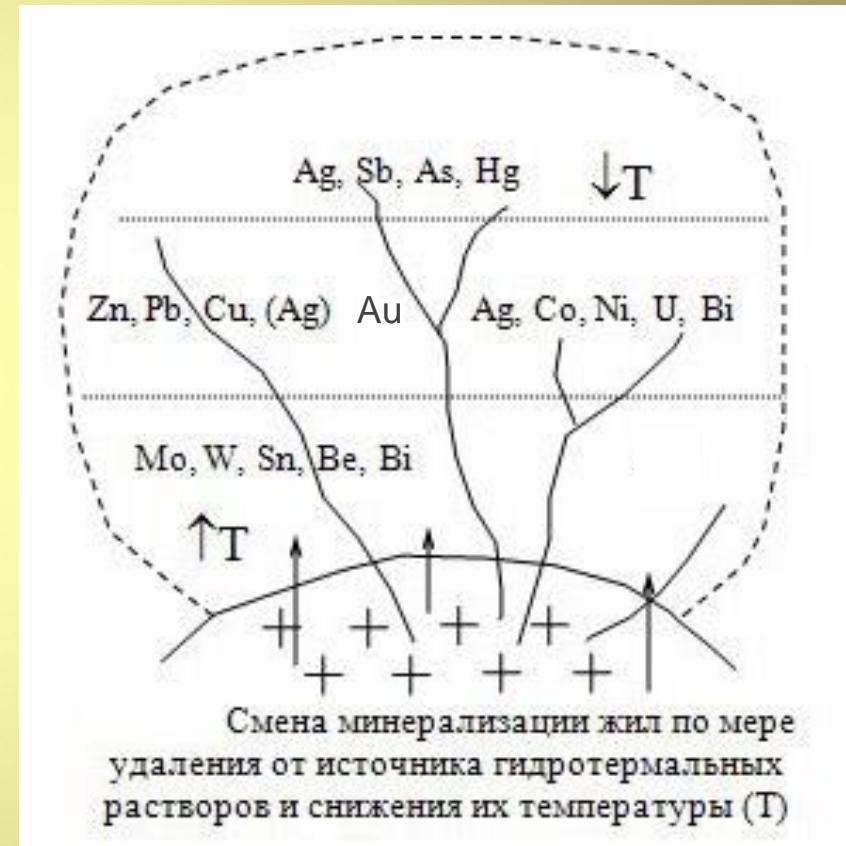
## Грейзены:

*арсенопирит, пирит, халькопирит, пирротин, молибденит, тунгstenит, висмутин, станнин, козалит и др.*

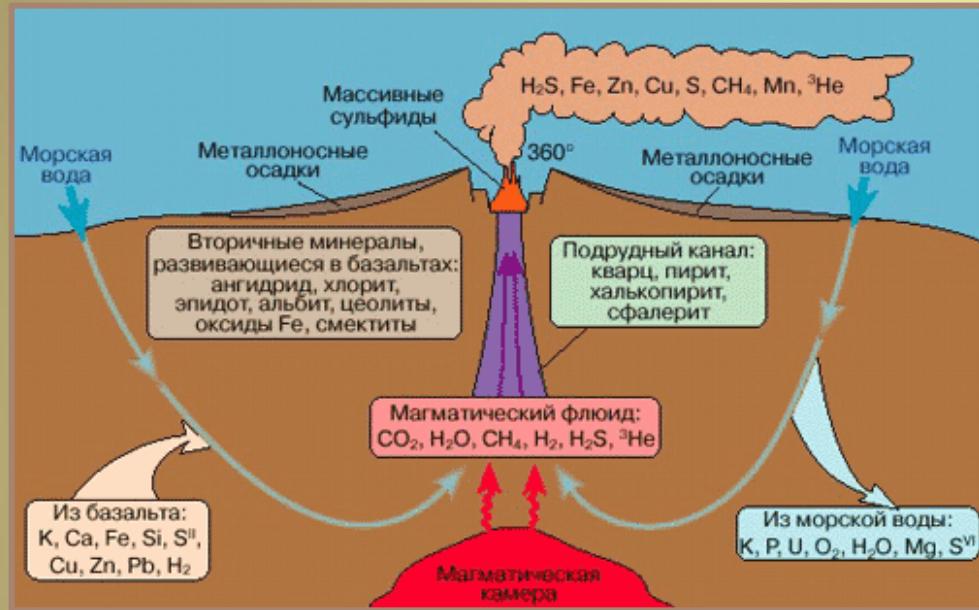
# Гидротермальные образования

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

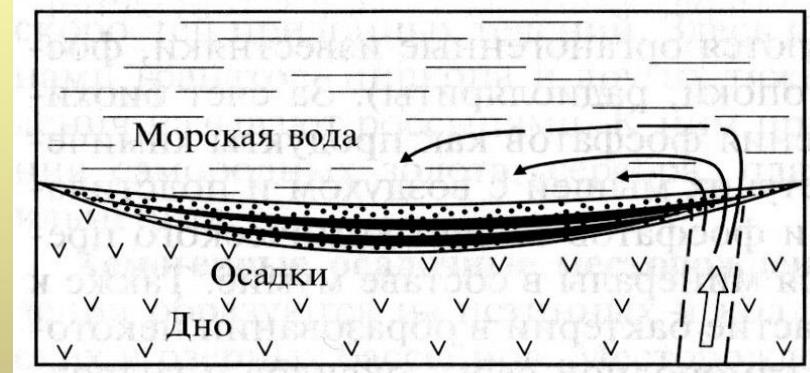
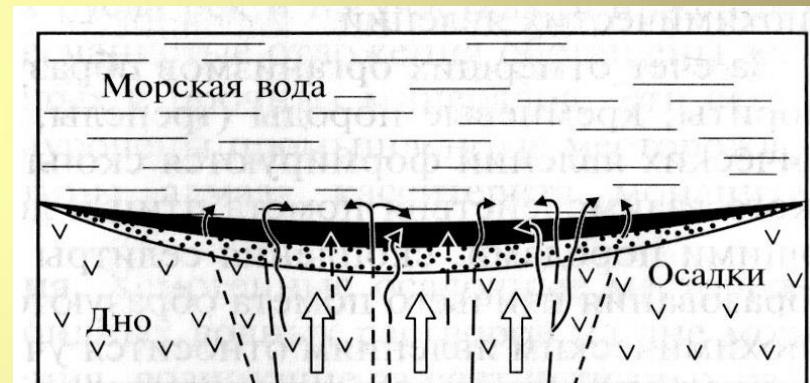
- 1) высокотемпературные, возникающие в интервале температур 400—300° С;
- 2) среднетемпературные, с температурами образования от 300 до 200° С;
- 3) низкотемпературные, отвечающие температурам ниже 200° С.



# Гидротермальные и гидротермально-осадочные образования



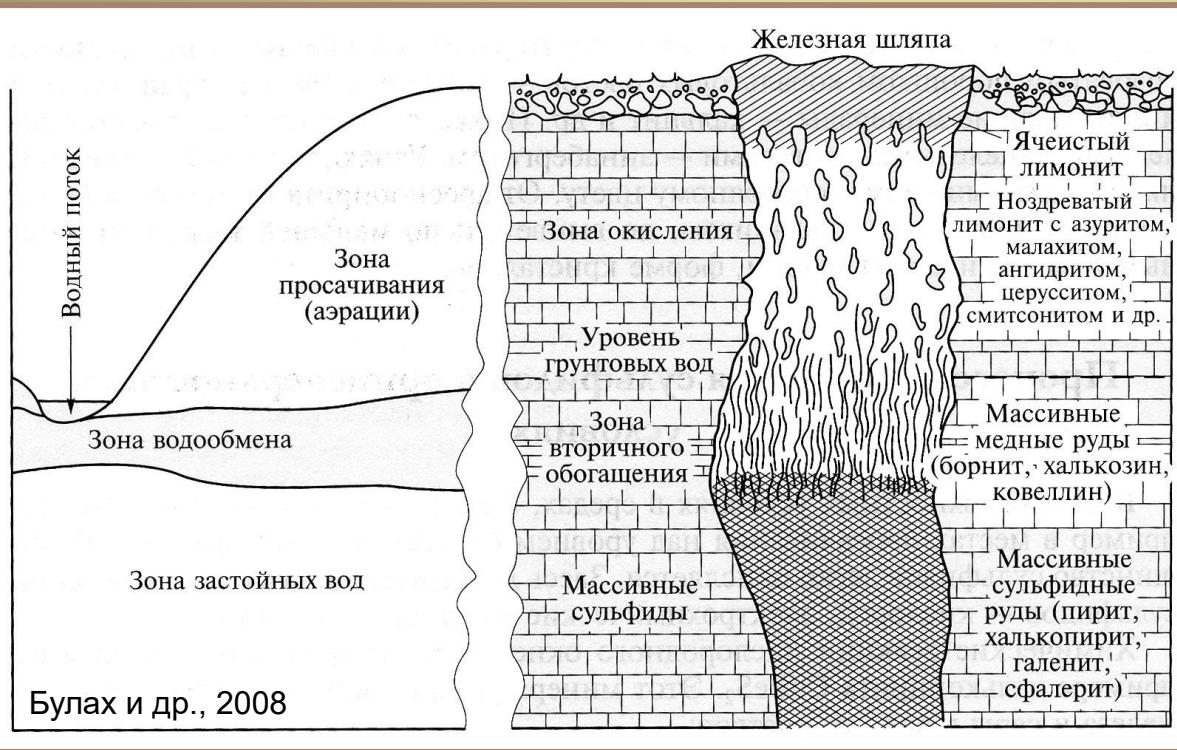
Современные «черные курильщики»



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):

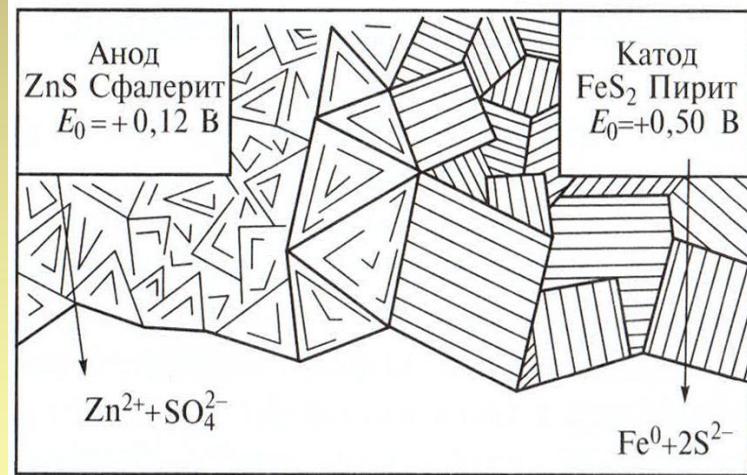
*пирит-халькопирит-арсенопирит-блеклая руда-висмутин-пирротин-галенит-киноварь-сфалерит.*

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

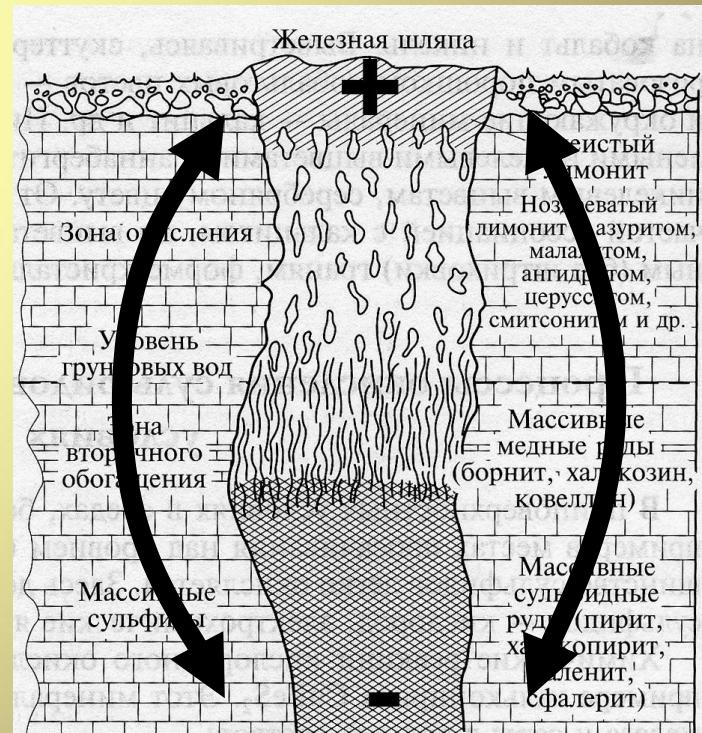
**Положение минерала в ряду определяет характер электрохимической реакции.**  
 Так, в срастании пирита и сфалерита сфалерит является анодом, донором электронов (быстро окисляется с образованием сульфатов цинка), а пирит катодом (минерал-катод принимает электроны, теоретически он должен восстанавливаться, 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  $Zn_2[SiO_4]$ ), 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  $NiS$ .