

Северо-Восточный  
государственный университет  
Политехнический институт  
Кафедра геологии и физики Земли

Колегов П. П.

# МИНЕРАЛОГИЯ

## Лекция 2 - Сульфиды



Ураноцирцит  
 $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$   
 @geologypage

**Магматический процесс** – это процесс образования минералов путем кристаллизации непосредственно из **магмы**.

**Магма** – это сложный многокомпонентный **раствор-расплав**, образующийся при определённых условиях в недрах Земли или других планетных тел. При застывании образуют **интрузивные** тела.

**Лава** – магматический расплав, излившийся на поверхность земли. Формирует **эффузивные** тела. От магмы отличается пониженным содержание летучих компонентов.

**Дифференциация** – разделения исходной (основной) магмы на расплавы разного состава. Существует два механизма дифференциации: **ликвация и кристаллизационная дифференциация**.

**Ликвация** – разделение расплава на две несмешиваемые жидкости, одна из которых, с меньшей плотностью, будет скапливаться в верхней части магматической камеры, а другая – в нижней (пример в быту: вода-масло).

**Кристаллизационная дифференциация** обусловлена неодновременностью перехода различных компонентов магмы в твёрдую фазу при её охлаждении. Разделение компонентов происходит под действием силы тяжести.

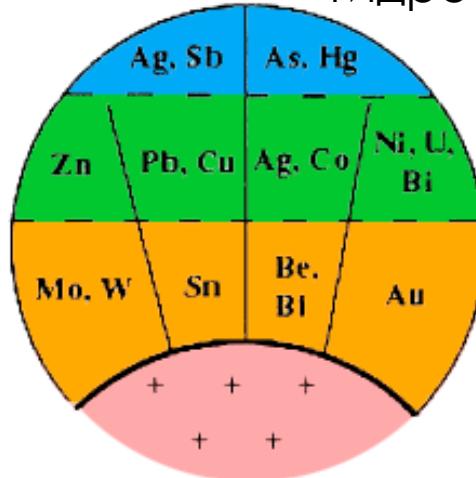
**Ассимиляция** – это растворение или расплавление магмой захваченных ею обломков окружающих горных пород. Обломки (ксенолиты) попадают в магматический расплав из стенок и кровли магматической камеры.

**Гибридизацией** называется смешение магматических расплавов, проникших в одну магматическую камеру из различных очагов. В результате этого формируется расплав, состав которого будет промежуточным между составами двух исходных.

**Флюид** - состояние раствор-расплава **при котором агрегатное** состояние жидкости или газа **неизвестно или несущественно** (для конкретного рассмотрения) [по Кигай, 2010].

# Классификация гидротермальных образований

В соответствии с температурой образования гидротермальные образования подразделяются на:



- **низкотемпературные** (эптермальные), формирующиеся при температурах 150-50 °C;
- **среднетемпературные** (мезотермальные) с температурами образования минеральных ассоциаций от 300 до 150 °C;
- **высокотемпературные** (гипотермальные), возникшие при температурах 350-300 °C.

Среди минералов, образующихся гидротермальным путём, широким распространением пользуются **сульфиды** Cu, Pb, Zn, Hg и др. К числу характерных **продуктов гидротермальной** деятельности относятся **кварц, карбонаты** и многие другие минералы.

С пневматолитово-гидротермальными процессами связано образование крупных месторождений **редких** (W, Mo, Sn, Bi, Sb, As, Hg), **цветных** (Cu, Pb, Zn), **благородных** (Au, Ag) и **радиоактивных** (U, Th) металлов.

## Особенности пегматитового процесса

1. В образовании пегматитов принимают участие большое число **летучих и редких элементов**, накапливающихся в результате кристаллизационной дифференциации магматического расплава -  $H_2O$ , HF, HCl,  $B_2O_3$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  и многие редкие элементы - Li, Be, B, F, Rb, Mo, Zr, Hf, Ta, Nb, Th, U и др.
2. Высокая концентрация флюидов обеспечивает условия для быстрого роста **очень крупных и чистых кристаллов**. Благодаря особой чистоте кристаллов, выросших при пегматитовом процессе, в пегматитах нередко встречаются драгоценные разновидности ряда минералов - корунда, берилла и других.
3. На пегматитовой стадии нередко достигаются **высокие концентрации** ряда малораспространённых химических элементов – Li, Be, Cs и др. На завершающей стадии магматического процесса их содержание может стать достаточным для того, чтобы они могли сформировать самостоятельные минеральные соединения.

Пневматолито-гидротермальные и гидротермальные процессы в природе не только выступают самостоятельно, завершая магматогенный процесс, но и проявляются как постмагматические этапы (обычно автометасоматические) сложных процессов минералообразования — пегматитового, карбонатитового, скарнового и вулканического. Кроме того, они могут быть наложены на ранее сформировавшиеся магматические, пегматитовые и другие тела. В этом случае они аллометасоматические и образуют наложенные альбититы, грейзены и гидротермалиты.

По характеру растворы могут быть:

- а) газовыми, газово-жидкими и жидкими;
- б) истинными (ионно-молекулярными) и коллоидными;
- в) кислыми, нейтральными и щелочными.

В ходе процесса минералообразования растворы постоянно эволюционируют.

## Минералы гидротермальных жил

### Жилы

Высоко- температурные (и грейзены) $\uparrow t^\circ$	среднетемпературные, $\leftrightarrow t^\circ$ связанные с глубинными очагами (колчеданные и поли- металлические)	низко- температурные $\downarrow t^\circ$ связанные с близповерхностными очагами в областях молодых эфузивов (жилы благородной формации)	
Кварц Мусковит Циннвальдит Турмалин Топаз Берилл <b>Касситерит</b> Флюорит <b>Вольфрамит</b> Шеелит Молибденит	Кварц Карбонаты <b>Пирит</b> Пирротин <b>Арсенопирит</b> Сфалерит Галенит Халькопирит Блёклые руды Золото	Барит <b>Кобальтин</b> <b>Шмальтин</b> Хлоантит Никелин Пираргирит Прустит <b>Аргентит</b> <b>Уранинит</b> Висмут Висмутин <b>Теллуриды золота</b>	Кварц Халцедон Флюорит <b>Киноварь</b> <b>Антимонит</b> <b>Реальгар</b> <b>Аурипигмент</b> Марказит

# Типоморфные ассоциации в гидротермальных рудных жилах

## высокотемпературные:

- 1) **топаз-кассiterитовая в оловорудных жилах** — кварц, топаз, циннвалдит, кассiterит; флюорит, галенит, местами микроклин, альбит;
- 2) **бериll-вольфрамитовая в вольфраморудных жилах** — кварц, бериll, флюорит, вольфрамит, молибденит, пирит; мусковит, топаз, шеелит, кассiterит, висмутин;
- 3) **вольфрамит-молибденитовая в вольфрам- и молибденорудных жилах** — кварц, ортоклаз, родохрозит, молибденит, вольфрамит (юбнерит); флюорит, триплит, пирит и другие сульфиды;

## среднетемпературные:

- 4) **золото-сульфидная в кварцевых жилах** — кварц, золотосодержащие пирит, блеклая руда, галенит и халькопирит, самородное золото; карбонаты, турмалин, шеелит, айкинит и другие сульфиды;
- 5) **сфалерит-галенитовая в полиметаллических рудах** — кварц, кальцит, сфалерит, галенит, пирит; пирротин, халькопирит, арсенопирит, тетраэдрит, сидерит, хлорит;
- 6) **халькопирит-пиритовая в колчеданных рудах** — пирит, халькопирит, сфалерит, кварц; пирротин, галенит, арсенопирит, магнетит, блеклая руда, борнит, золото, барит, кальцит, серицит, хлорит;

## низкотемпературные:

- 7) **антимонит-киноварная в сурьмяно-ртутных рудах** — кварц, киноварь, антимонит; марказит, халцедон, флюорит, сидерит;
- 8) **реальгар-аурипигментовая в мышьяковых рудах** — реальгар, аурипигмент, кварц; кальцит, серицит, антимонит, пирит.

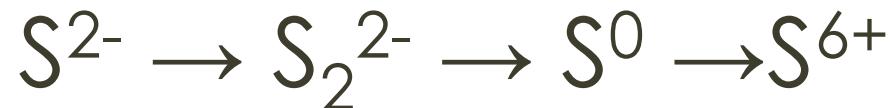
# Образование сульфидов

Миграция серы в земной коре определяется степенью ее окисленности: восстановительная среда способствует образованию сульфидных минералов, окислительные условия – возникновению сульфатных минералов.

В природе сера встречается в двух валентных состояниях аниона  $S^{2-}$ , образующего сульфиды, и катиона  $S^{6+}$ , который входит в сульфатный радикал  $SO_4$ .

Нейтральные атомы серы представляют собой переходное звено между двумя типами соединений, зависящими от степени окисления или восстановления.

Последовательное окисление серы происходит главным образом так:



Некоторые сульфиды железа, никеля и меди, такие, как пирротин ( $Fe_{1-x}S$ ), пирит ( $FeS_2$ ), пентландит ( $(Fe,Ni)_9S_8$ ), халькопирит ( $CuFeS_2$ ), выделяются на ранних стадиях кристаллизации основных магм вследствие явлений ликвации.

Однако образование остальной массы сульфидов и сульфосолей обычно является результатом отложения из водных растворов в гипогенных условиях.

Большинство сульфидных и сульфосолевых минералов гидротермального происхождения.

Однако существуют сульфиды (например, ковеллин, халькозин, пирит, марказит), образовавшиеся в экзогенных условиях, главным образом за счет первичных сульфидов или в особых седиментационных условиях.

Порядок отложения сульфидных минералов определяется отношением в составе минералообразующих растворов весовых количеств анионов и катионов. Отношение анион/катион для наиболее распространенных сульфидов и их аналогов следующее:

Скуттерудит	$CoAs_{3-x}$	3,80	Линненит	$Co_3S_4$	0,72
Лёллингит	$FeAs_2$	2,68	Молибденит	$MoS_2$	0,67
Арсенопирит	$FeAsS$	1,91	Пирротин	$Fe_{1-x}S$	0,57
Кобальтин	$CoAsS$	1,80	Халькопирит	$CuFeS_2$	0,53
Никелин	$NiAs$	1,28	Сфалерит	$ZnS$	0,49
Пирит	$FeS_2$	1,15	Галенит	$PbS$	0,16

Уменьшение количества серы и мышьяка, связанное с обеднением растворов этими элементами, приводит к образованию сульфидов, обогащенных металлами. Их геохимический характер изменяется от преимущественно арсенофильного и тиофильного до селенофильного и теллурофильного.

### Ni-Co-Fe-ассоциация: геохимические особенности

К ассоциации, содержащей в качестве главных металлов никель, кобальт и железо и реже такие элементы, как Cu, Cr, Mn и Ca, относится около 50 минералов. Главными анионами здесь служат сера и мышьяк, иногда Sb, Se и Te. Они присутствуют в виде  $S^{2-}$ ,  $S_2^{2-}$ ,  $As_2^{2-}$ ,  $As^{3-}$ ,  $As_2^{4-}$  и аналогичных анионов. Близкое сходство минералов этой ассоциации между собой обусловливается геохимической близостью важнейших катионов, являющихся сидерофильными и имеющих ярко выраженное сродство к сере и мышьяку.

Никель и кобальт геохимически подобны. Они концентрируются в тех случаях, когда возможно образование их самостоятельных соединений, например гидротермальных сульфидов и арсенидов. При повышенных температурах они входят в состав других сульфидов или некоторых силикатных минералов. Единственный собственно никелевый минерал, возникающий в магматогенных условиях — это пентландит  $(Fe, Ni)_9S_8$ , ассоциирующий с сульфидами железа (пирротином и пиритом).

По сравнению с кобальтом и никелем железо обладает более отчетливой оксифильной тенденцией.

## Ni-Co-Fe-ассоциация

### Группа пирротина

Минералы, входящие в состав данной группы, имеют формулы типа AX.

Эти минералы обычно характеризуются дефицитом атомов металла, как например, в пирротине, формула которого  $Fe_6S_7$  или  $Fe_{11}S_{12}$

#### Пентландит\*



#### Никелин



#### Седерхольмит



#### Брейтгауптит



#### Мекиненит



#### Фреболльдит



#### Джайнурит



#### Троилит



#### Маккинавит



#### Пирротин



#### Ашавалит



#### Миллерит



#### Смитит



#### Имгреит



#### Мелонит



#### Киткаит



### Группа линнеита

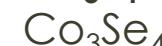
Минералы этой группы изоструктурны с семейством шпинели класса окислов.

Их общая формула  $AB_2X_4$ , где A — двухвалентный металл, B — трехвалентный металл и X — S или Se.

#### Линнеит



#### Борнхардтит



#### Зигенит



#### Полидимпт



#### Трюстедтит



#### Карролит



#### Тирреллит



#### Виоларит



#### Добреелит



#### Индит



#### Грейгит



\* - жирным очертанием выделены минералы изучаемые в курсе минералогии

### Группа пирита-кобальтина

В составе минералов этой группы анионами служат **сдвоенные**  $S_2^{2-}$  или  $Se_2^{2-}$ . Один из атомов серы может замещаться на As или Sb, давая анионные группы AsS и SbS. В соответствии с этим минералы подразделяются на две подгруппы — пирита и кобальтина (обе кубические).

#### Пирит

Бравоит

Ваэсит

Пенрозеит

Каттьерит

Тротталит

#### Кобальтина

Герсдорфит

Ульманнит

#### $FeS_2$

$(Fe, Ni)S_2$

$NiS_2$

$NiSe_2$

$CoS_2$

$CoSe_2$

#### $CoAsS$

$NiAsS$

$NiSbS$

### Группа марказита-арсенопирита

Как и в предыдущем случае, анионом в структуре минералов данной группы служат сдвоенные атомы серы  $S_2^{2-}$  или атомы селена  $Se_2^{2-}$ , а также  $Te_2^{2-}$  или  $As_2^{2-}$ . Возможны также сложные анионные группы AsS и SbS, как в подгруппе кобальтина. В соответствии с этим группа подразделяется на две подгруппы: марказита (ромбическую) и арсенопирита (монохлинную)

#### Марказит

Ферроселит

Фробергит

#### Лёллингит

Хастит

Куллерудит

Саффлорит

Раммельсбергит

Парараммельсбергит

#### Арсенопирит

Гудмундит

#### $FeS_2$

$FeS_2$

$FeTe_2$

#### $FeAs_2$

$CoSe_2$

$NiSe_2$

$(Co, Fe)As_2$

$NiAs_2$

$NiAs_2$

#### $FeAsS$

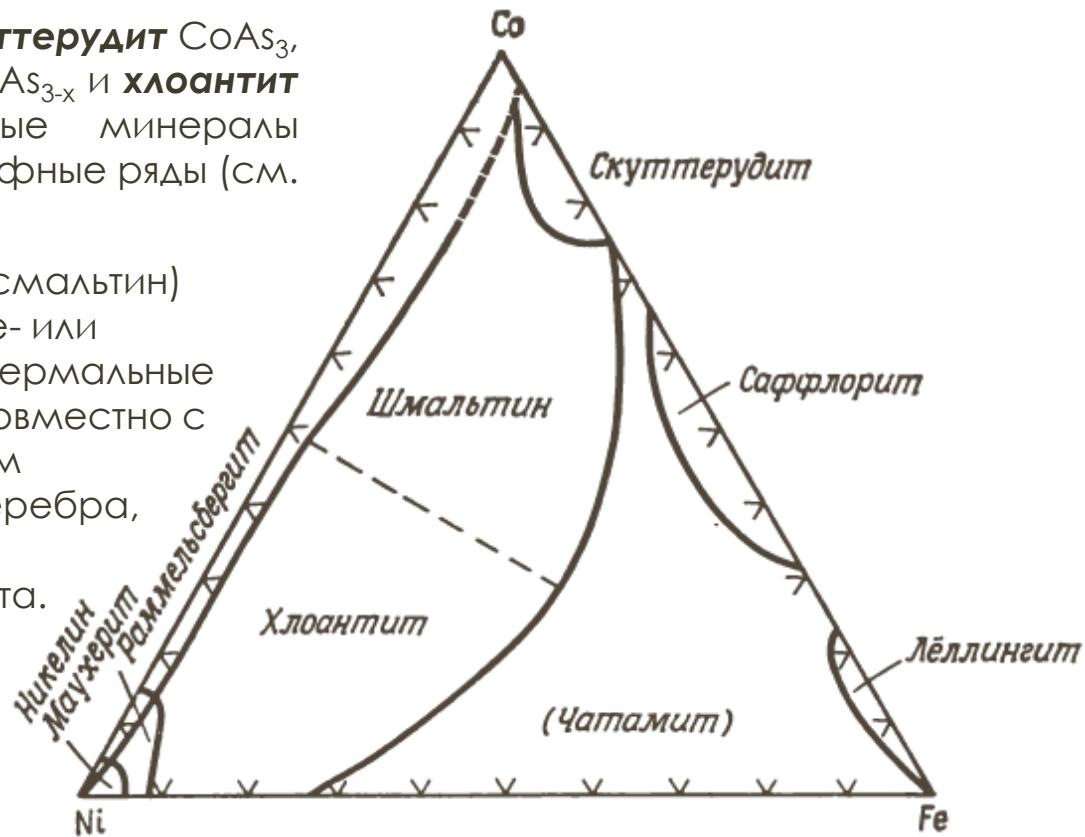
$FeSbS$

## Группа скуттерудита

Эта группа включает **скуттерудит**  $\text{CoAs}_3$ , **шмальтин** (**смальтин**)  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_{3-x}$  и **хлоантит**  $(\text{Ni}, \text{Co})\text{As}_{3-x}$ . Перечисленные минералы изоструктурны и дают изоморфные ряды (см. рисунок).

Скуттерудит, шмальтин (смальтин) и хлоантит — типичные средне- или высокотемпературные гидротермальные минералы, встречающиеся совместно с арсенопиритом, самородным серебром, сульфосолями серебра, самородным висмутом и минералами никеля и кобальта.

Диаграмма состав — парагенезис арсенидов кобальта, никеля и железа (по Г. А. Крутову).



По А. А. Годовику последовательность образования арсенидов следующая:  
 маухерит  $\rightarrow$  никелин  $\rightarrow$  раммельсбергит  $\rightarrow$  смальтин  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  Со-смальтин  $\rightarrow$  скуттерудит  $\rightarrow$  саффлорит  $\rightarrow$  лёллингит.

Подобная последовательность соответствует переходу от восстановительной к окислительной обстановке. Роль окислителей играют обычно избыточные ионы мышьяка. Они взаимодействуют с бедными мышьяком арсенидами и окисляют их анионные составляющие.

### Mo-W-Sn-ассоциация: геохимические особенности

В состав ассоциации входят **мolibденит**  $\text{MoS}_2$ , тунгстенит  $\text{WS}_2$ , герценбергит  $\text{SnS}$ , оттеманнит  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  и берндтит  $\text{SnS}_2$ . Первые два — гексагональные с одинаковым типом структуры, два следующих — ромбические, а пятый — тригональный. Дополнительно сюда входят тиллит  $\text{PbSnS}_2$  и монтезит  $\text{PbSn}_4\text{S}_5$  со структурой, аналогичной  $\text{SnS}$ , и напоминающие в некоторых отношениях сульфосоли. Кастингрит  $\text{CuS} \cdot 2\text{MoS}_2$  имеет растянутую структуру молибденита.

Из трех металлов, слагающих минералы данной ассоциации, молибден — типично сидерофильный элемент с ясно выраженной тиофильной тенденцией, тогда как два других (вольфрам и олово) отчетливо оксифильны и лишь в исключительных случаях образуют сульфидные и сульфосолевые минералы.

Однако минералы всех трех металлов парагенетически тесно связаны и их экзогенные образования (молибдаты и вольфраматы) подобны геохимически и кристаллохимически. Все три металла обычно концентрируются в поздних магматических дифференциатах.

Кислородные соединения вольфрама и олова играют более важную роль, чем их сульфиды, и поэтому геохимия вольфрама и олова будет рассмотрена более детально в другом разделе.

**Молибден концентрируется почти исключительно в пневматолитово-гидротермальных месторождениях в виде молибденита.** В силу высокой валентности и сравнительно малого размера ионных радиусов молибден в собственно магматических сульфидных месторождениях, как правило, не концентрируется и молибденита не образует. Он обладает отчетливым сродством к сере и в соответствующих месторождениях молибден, видимо, соединяется с серой раньше, чем другие металлы. В отличие от молибдена оба других металла образуют сульфиды лишь в высокосернистых условиях при отсутствии других более тиофильных катионов.

**Станнин относится к другой геохимической ассоциации – Zn-Cu-Pb, группа халькопирита.**

## Zn-Cu-Pb-ассоциация: геохимические особенности

Главные металлы в минералах этой ассоциации представлены Zn, Cd, Cu (обычно связанной с Fe, отчасти с Mn) и Pb. Анионами служат преимущественно  $S^{2-}$  и в меньшей степени  $Se^{2-}$  и  $Te^{2-}$ .

Связь основных металлов и второстепенных элементов этой ассоциации в периодической таблице подчеркивается проявлением изовалентного и гетеровалентного изоморфизма.

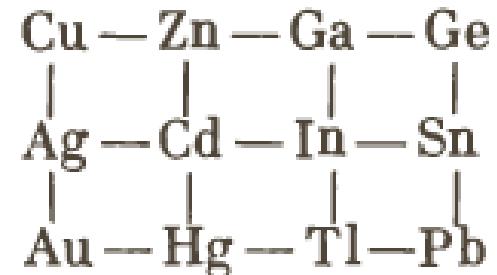
Кроме того, наблюдается сходство этих элементов с основными элементами следующей Ag-Au-Hg-ассоциации:

**Zn-Cd-In:** В составе сульфидов цинк и кадмий находятся в тесной ассоциации, несмотря на различие в размерах ионных радиусов.

Возможно изоморфное замещение между этими двумя элементами и  $Cu^{+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ , а также с элементами группы железа ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) и с  $Mn^{2+}$ .

Цинк и кадмий представляют собой типичные сульфофильные элементы. Вследствие низкой концентрации кадмий, как правило, рассеян в составе других минералов. В природе встречаются также самостоятельные соединения кадмия  $CdS$ ,  $CdO$  и  $CdCO_3$ , среди которых относительно широко распространен только  $CdS$ . Индий с ионным радиусом, близким к цинку, подобно кадмию, рассеян в земной коре и образует лишь ограниченное количество самостоятельных природных соединений.

Основное количество цинка сконцентрировано в сфалерите, наиболее важном цинковом минерале. То же самое относится к кадмию, содержание которого в сфалерите может достигать 4,5%.

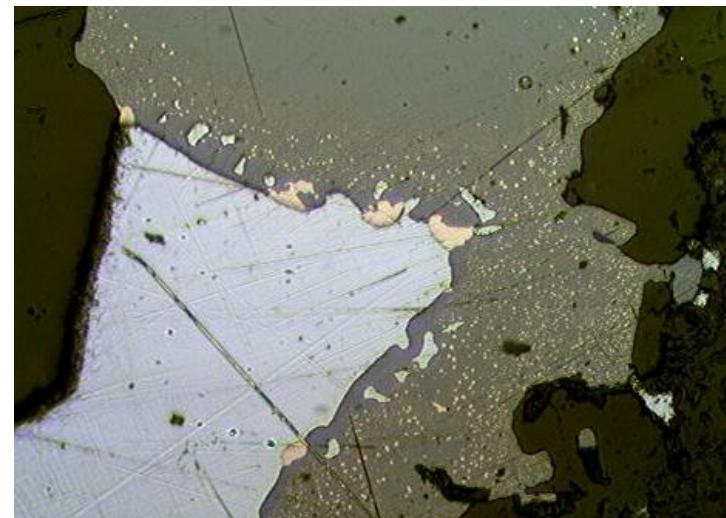
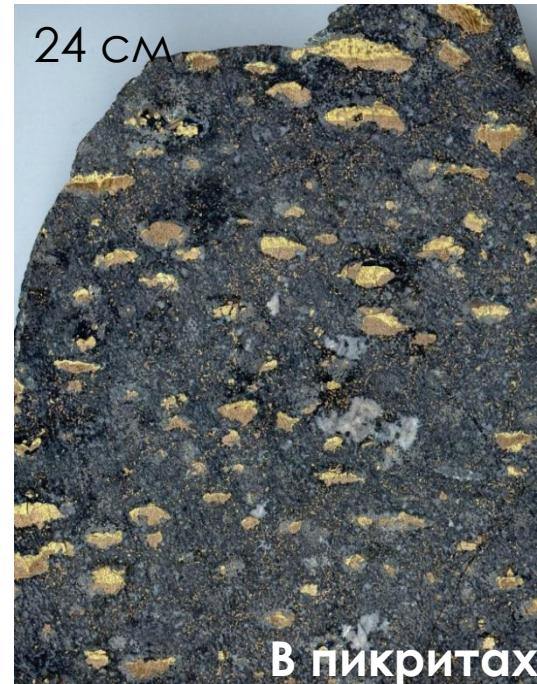


## Zn-Cu-Pb-ассоциация

**Cu:** В связи с отчетливо выраженной тенденцией давать соединения с серой **медь** в виде сульфидов (главным образом халькопирита и кубанита) концентрируется на ранних стадиях магматической дифференциации вместе с сульфидами железа и никеля. Такое ортомагматическое отделение меди происходит в основных и ультраосновных магматических очагах, в которых расслоенный сульфидный расплав погружается вниз, где кристаллизуется после силикатов.

В пегматитовых и пневматолитовых условиях выделяются незначительные количества меди.

Наиболее важные сульфиды меди кристаллизуются из гидротермальных растворов при температурах ниже 400 °С. При более высоких температурах сульфиды меди образуют смешанные кристаллы, в дальнейшем распадающиеся.



## Zn-Cu-Pb-ассоциация

**Pb: Свинец** накапливается почти исключительно в гидротермальных условиях. Он выделяется главным образом в виде PbS (галенит) и множества различных сульфосолей, содержащих полуметаллы (As, Sb и Bi). Последний элемент геохимически весьма близок к свинцу.

Существование некоторых двойных сульфосолей (медно-свинцовых и серебряно-свинцовых) подчеркивает генетическую связь свинца с этими двумя металлами вопреки различиям в их ионных радиусах.

В сильноокисленных условиях свинец четырехвалентен ( $Pb^{4+}$ ) и играет особую роль в образовании некоторых окислов.

В экзогенных условиях окисление сульфида свинца затруднено, особенно в присутствии сульфатов железа, образующих труднорастворимый осадок  $PbSO_4$ . Последний отлагается на поверхности первичных свинцовых минералов. В присутствии таких анионов, как  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $Cl^-$  и др., свинец образует серию разнообразных гипергенных минералов.

## Zn-Cu-Pb-ассоциация

### Группа сфалерита

Строение координационных полиэдров двух модификаций ( $\alpha$  и  $\beta$ ) ZnS и CdS соответствует гексагональной и кубической плотнейшей упаковке.

<b>Сфалерит</b>	<b><math>\beta</math>-ZnS</b>
Стиллеит	ZnSe
Хоулиит	$\beta$ -CdS
<b>Вюртцит</b>	<b><math>\alpha</math>-ZnS</b>
Гринокит	$\alpha$ -CdS
Кадмоселит	CdSe

### Группа галенита

В группу входят **галенит** PbS, **клаусталит** PbSe и алтант PbTe. Они изоструктурны, относятся к кубической сингонии и обнаруживают закономерное изменение основных свойств.

Галенит представляет собой самый распространенный минерал свинца.

Два других минерала сравнительно редки и встречаются вместе с другими минералами селена или теллура.

### Группа гауерита-алабандина

Гауерит	$MnS_2$
<b>Алабандин</b>	<b><math>MnS</math></b>
$\beta$ -алабандин	$MnS$
Нинингерит	(Mg, Fe, Mn)S
<b>Ольдгамит</b>	<b>CaS</b>
<b>Патронит</b>	<b><math>V(S_2)_2</math></b>

### Группа халькозина — ковеллина

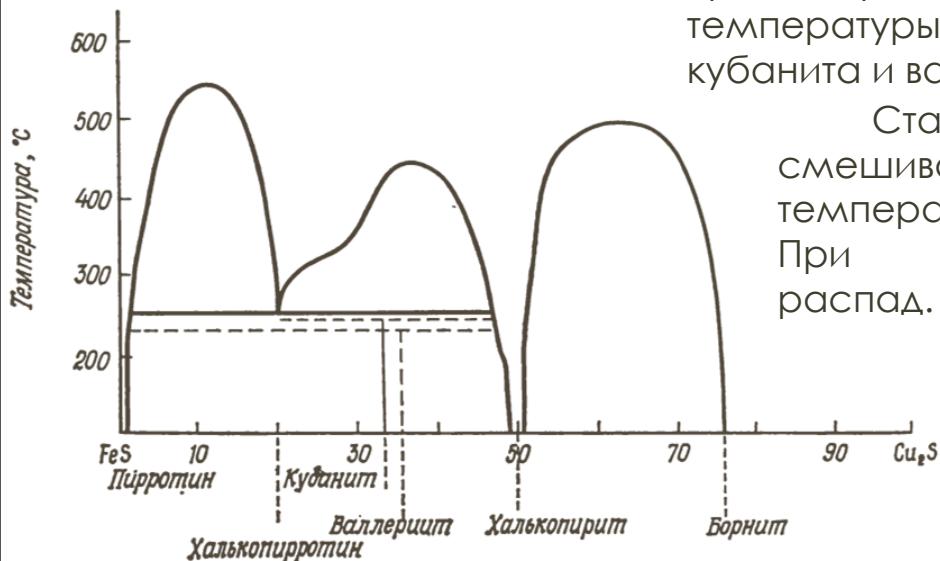
В группу входят сульфиды, селениды и теллуриды меди типов  $A_2X$ ,  $A_3X_2$  и  $AX$ .

<b>Халькозин</b>	<b><math>Cu_2S</math></b>
<b>Дигенит</b>	<b><math>Cu_{2-x}S</math></b>
Берцелианит	$Cu_{2-x}Se$
Крукесит	$(Cu, Ti, Ag)_2Se$
Вейссит	$Cu_2Fe$
Умангит	$Cu_3Se_2$
Риккардит	$Cu_{4-x}Te_2$
Ковеллин	$CuS$
Клокманнит	$CuSe$
Вулканит	$CuTe$
Бомболлалит	$CuTe_{1-x}Se_2$

### Группа халькопирита

#### Халькопирит $\text{CuFeS}_2$

Талнахит	$\text{CuFeS}_2$
Эскеборнит	$\text{CuFeSe}_2$
Галлит	$\text{CuGaS}_2$
Рокезит	$\text{CuInS}_2$
<b>Станнин</b>	<b><math>\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4</math></b>
Бриартит	$\text{Cu}_2(\text{Fe, Zn})\text{GeS}_4$
<b>Кёстерит</b>	<b><math>\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4</math></b>
<b>Кубанит</b>	<b><math>\text{CuFe}_2\text{S}_3</math></b>
Валлерийит	$\text{CuFeS}_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$
<b>Борнит</b>	<b><math>\text{Cu}_5\text{FeS}_4</math></b>
Идаит	$\text{Cu}_5\text{FeS}_6$
Бетехтинит	$\text{Pb}_2(\text{Cu, Fe})_{21}\text{S}_{15}$



Талнахит представляет собой кубический халькопирит. Обнаружен в Норильске как высокотемпературная модификация. Отличается недостаточностью серы в формуле  $\text{CuFeS}_{1.8}$ . Обладает магнитными свойствами. Встречается совместно с кубанитом, пентландитом, валлерийитом и магнетитом.

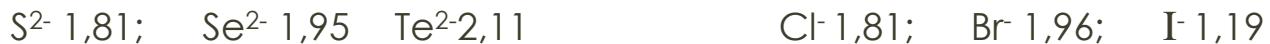
Халькопирротин  $\text{CuFe}_4\text{S}_5$  получается при нагревании смесей халькопирита и пирротина, кубанита и пирротина или одного кубанита при температуре выше 240 °C. Он кристаллизуется в кубической сингонии. При повышенных температурах халькопирит может поглощать значительные количества FeS и переходить в кубическую модификацию, которая при понижении температуры распадается с образованием кубанита и валлерийита (см. рисунок).

Станнин и сфалерит также могут смешиваться с халькопиритом при высоких температурах вследствие подобия их структур. При низких температурах происходит их распад.

Валлерийит сложен чередующимися слоями сульфида меди — железа (тетраэдрический слой) и гидроокислами магния — алюминия (октаэдрический слой). В гидроокисную прослойку входит железо, замещающее алюминий.

## Ag-Au-Hg-ассоциация: геохимические особенности

Ассоциация включает около двадцати сульфидов, селенидов и теллуридов серебра, золота и ртути. В состав некоторых из них входят как основные составляющие медь и железо. Золото отличается ярко выраженным сродством к теллуру. Обычно оно встречается в самородном состоянии, поэтому рассмотрено более детально в группе золота. Серебро имеет отчетливое сродство к S, Se и Te, а также к Cl, Br и I. Их анионные радиусы (Å) почти одинаковы:



**Ag** С первой группой этих элементов серебро образует соединения в гипогенных условиях, а со второй — в гипергенных. Содержание серебра в земной коре ( $1 \cdot 10^{-5}\%$ ) значительно больше, чем золота ( $1 \cdot 10^{-7}\%$ ) и меньше, чем меди (0,01%).

Медь и серебро в геохимическом отношении подобны. Возможность изоморфного замещения между ними подтверждается существованием сульфидов меди с относительно высоким содержанием серебра и наличием минерала CuAgS (штромейерит).

Наиболее высокие концентрации серебра создаются в среднетемпературных гидротермальных месторождениях, причем наблюдается прямая зависимость между содержанием сульфосолей и концентрацией серебра.

**Hg** Ртуть является одновременно халькофильной и атмофильной, ее наибольшая концентрация в земной коре происходит в низкотемпературных гидротермальных условиях. Из минералов ртути наиболее распространены киноварь HgS и ее полиморфная модификация метациннабарит, тиманнит HgSe и колорадоит HgTe.

Редко встречающийся минерал группы сульфосолей ливингстонит  $\text{HgSb}_4\text{S}_7$  образуется при относительно высоких температурах. При низких температурах он разлагается на простые сульфиды:  $\text{HgSb}_4\text{S}_7 \rightarrow \text{HgS} + 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Низкотемпературное отложение сульфидов ртути подтверждается не только их низкотемпературным парагенезисом (включающим опал, халцедон, карбонаты, гипс и др.), но также их современным образованием из горячих источников. Примером служат месторождения в Калифорнии

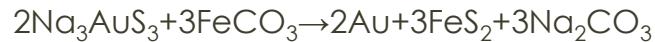
**Au** Концентрация золота в земной коре обусловлена, с одной стороны, отложением из восходящих гипогенных растворов, а с другой стороны — гипергенными, преимущественно механическими процессами. Золото генетически связано главным образом с кислыми (гранитными) магмами.

Склонность золота к миграции обуславливает его концентрацию в постмагматических растворах и последующее отложение на различных фазах гидротермального процесса. **В высокотемпературных гидротермальных месторождениях присутствует самородное золото, часто в виде включений в минерале-хозяине, например, в арсенопирите, пирротине, пирите и др.**, а также в виде теллуридов золота. Примерами этого типа служат докембрийские и раннепалеозойские месторождения в Поркьюпайне, Онтарио; Морро-Вело в Минас-Жераис, Бразилия; в Западной Австралии; на Урале (Кочки) и др.

Золото **среднетемпературных гидротермальных месторождений преимущественно самородное и отчасти рассеяно в сульфидных минералах**, например в пирите, халькопирите, галените, тетраэдрите—теннантите, развитых в кальците, барите, доломите и кварце. К этому типу относится одно из наиболее важных месторождений золота в Западной Австралии, Березовское на Урале и месторождения Якутии, а также месторождения Калифорнии в США.

В низкотемпературных гидротермальных месторождениях обнаруживаются переходы в высокотемпературные месторождения. В качестве типоморфных минералов наряду с теллуридами золота они содержат антимонит и халцедон (месторождения в Трансильвании, Румыния; Колорадо, США; рудник Уайхи, Новая Зеландия; Япония). **Как правило, более низкотемпературные месторождения золота богаче серебром.**

Частая ассоциация самородного золота с пиритом в низкотемпературных месторождениях свидетельствует, по мнению В. В. Щербины, о переносе золота в форме легкорастворимого соединения  $\text{Na}_3\text{AuS}_3$ :



Значительная концентрация золота установлена в сульфидных месторождениях, подвергшихся выветриванию. **Золото легко растворяется в серной кислоте, содержащей хлориды и  $\text{MnO}_2$ , но может осаждаться карбонатами или сульфидами. Это обуславливает значительную концентрацию вторичного золота на границе сульфидных руд и «железной шляпы»** в знаменитом руднике Рио-Тинто, Испания. Крупнейшее в мире месторождение золота, Витватерсранд, в Южной Африке, представлено золотоносными конгломератами, испытавшими последующее обогащение в процессе гидротермальной деятельности и регионального метаморфизма.

## Группаargentита

Для этой группы характерен диморфизм. Обычно полиморфные модификации представлены высокотемпературной кубической и низкотемпературными ромбической или моноклинной. Температура перехода лежит между 130 и 180 °С.

Эвкайрит в действительности является псевдотетрагональным или ромбическим. Биметаллические сульфиды соответствуют таковым группы халькопирита. В частности, геохимическое подобие существует между кубанитом, с одной стороны, и штернбергитом и аргентопиритом, с другой.

<b>Аргентит</b>	<b>Ag<sub>2</sub>S</b>	Волынскит	AgBiTe <sub>2</sub>	Штромейерит	AgCuS
<b>Аканит</b>	<b>Ag<sub>2</sub>S</b>	Петцит	Ag <sub>3</sub> AuTe <sub>2</sub>	Эвкайрит	AgCuSe
Агвиларит	Ag <sub>4</sub> SeS	Стютзит	Ag <sub>5</sub> Te <sub>3</sub>	Штернбергит	AgFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Науманнит	Ag <sub>2</sub> Se	Эмпрессит	AgTe	Аргентопирит	AgFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
<b>Гессит</b>	<b>Ag<sub>2</sub>Te</b>	Ялпант	Ag <sub>3</sub> CuS <sub>2</sub>	Окартит	Ag <sub>2</sub> SnFeS <sub>4</sub>

## Группа креннерита

Все минералы группы оловянно-белые, с сильным металлическим блеском. Исключение составляет свинцово-серый нагиагит. Он псевдотетрагональный, сингония моноклинная, с совершенной спайностью по {010}, также как сильванит. Оба минерала очень мягкие (тв. 1,5—2). Твердость других членов группы 2,5.

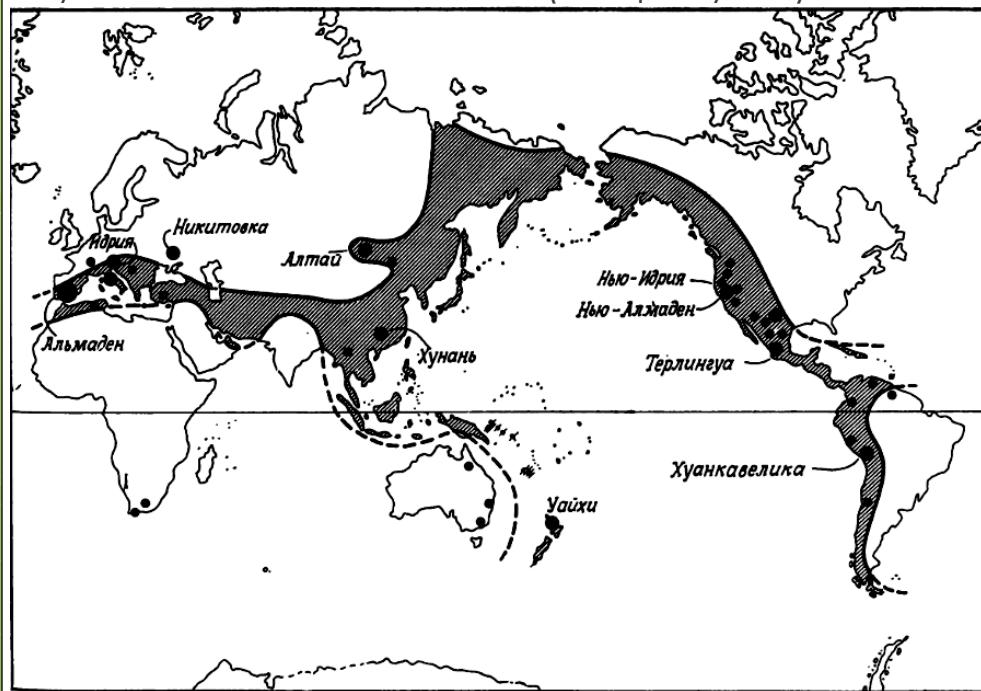
Минералы этой группы гидротермального происхождения, они связаны с эпимеральными золотоносными жилами, в которых встречаются в парагенезисе с другими минералами теллура.

<b>Креннерит</b>	(Au, Ag)Te <sub>2</sub>	Монтбреййт	Au <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
<b>Сильванит</b>	AuAgTe <sub>4</sub>	Нагиагит	Pb <sub>5</sub> Au(Te, Sb) <sub>4</sub> S <sub>5-8</sub>
<b>Калаверит</b>	AuTe <sub>2</sub>	Костовит	AuCuTe <sub>2</sub>

## Группа киновари

Группа содержит две полиморфные модификации HgS, **киноварь** и **метациннабарит**, а также сауковит (Hg, Си, Zn)S, тиманнит HgSe и колорадоит HgTe. Киноварь относится к тригонально-трапецеэдрическому классу, все другие — гексатетраэдрические, со структурой типа сфалерита.

При 344 °С и давлении 1 атм киноварь, или красная HgS, переходит в метациннабарит, или черную HgS; обратное превращение происходит при возгонке. Небольшие содержания Fe, Zn и Se задерживают переход метациннабарита в киноварь. По мнению Диксона и Тьюнелла, киноварь выделяется позже, чем метациннабарит. Киноварь представляет собой типичный низкотемпературный гидротермальный минерал, связанный с областями современной или молодой вулканической активности (см. рисунок).



Всемирно известны месторождения Альмаден, Испания; Монте-Амиата, Италия; Идрия, Югославия; Никитовка, Алтай, СССР; Хунань, Китай; Нью-Идрия и Нью-Альмаден, США; Терлингута, Мексика; Хуанкавелика, Перу; Уайхи, Новая Зеландия. На Северо-Востоке Азии — Пламенное.

## Группа тетрадимита

Цвет всех минералов группы свинцово-серый или оловянно-белый, с сильным металлическим блеском; в полированных шлифах они отчетливо анизотропные. Встречаются в тесной ассоциации с другими теллуридами и высокотемпературными минералами типа арсенопирита, молибденита, турмалина, кассiterита, вольфрамита и висмутита, в теллуровых месторождениях Трансильвании, Калгури, Колорадо, Онтарио и других местах.

Хедлийит



Жозеит А



Жозеит В



Грюнлингит



Верлит



Теллуровисмутит



**Тетрадимит**



Чикловайт



## Группа антимонита

Антимонит представляет собой типичный низкотемпературный гидротермальный минерал, ассоциирующий с пиритом, марказитом, аурипигментом, реальгаром, киноварью, кальцитом, кварцем и др.

Икунолит



**Висмутин**



Гуанахуатит



Хоробетсуйт



**Антимонит**



Гетчеллит



Аурипигмент



**Реальгар**



## Сульфосоли

### Сульфосольная ассоциация

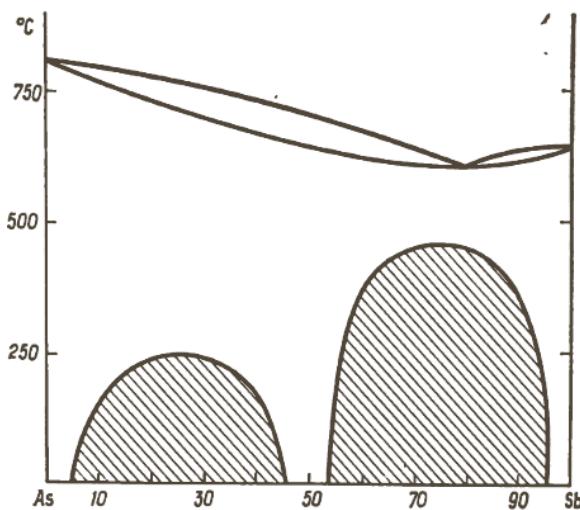
Большинство минералов сульфосолей состоит из «анионных групп», в которых полуметаллы As, Sb и Bi связаны с серой. Эти группы соединены с металлами Si, Ag и Pb. Сульфосоли смешанного состава немногочисленны и в большинстве случаев представляют собой двойные соли. То же самое относится к полуметаллам, которые не обнаруживают сколько-нибудь заметного изоморфизма, как видно из диаграммы фазового состояния системы As — Sb (см. рисунок).

В сульфосолях, содержащих два полуметалла, их отношение как правило составляет 1 : 1, 2 : 1 или 3:1, например, в минералах геокроните  $Pb_5SbAsS_8$  и венаните  $Pb_3BiSbS_3$ . При высоких температурах сульфосоли образуют твердые растворы между собой и с аналогичными сульфидами полуметаллов и металлов  $As_2S_3$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Bi_2S_3$  и  $Cu_2S$ ,  $Ag_2S$ ,  $PbS$ . При низких температурах они обычно не смешиваются и образуют правильные или неправильные срастания. Типичный пример представляют собой матильдит  $AgBiS_2$  и галенит, которые при температурах выше 350 °C полностью смешиваются благодаря их изоструктурности.

Структуры сульфосолей могут быть выведены из структур сульфидов полуметаллов путем введения атомов металлического компонента и наоборот.

Минералы группы сульфосолей подразделяются на медные, серебряные и свинцовые соответственно ассоциациям металлов в сульфидах и их аналогах. Распределение минералов по группам внутри этих крупных подразделений осуществляется по кристаллохимическим особенностям по типу полуметалла.

Для выделения отдельных минералов среди сульфосолей важно отношение между металлическим и полуметаллическим компонентами  $MS : X_2S_3$ , которое закономерно изменяется в последовательности 1:3; 1:2; 1:1; 2:1; 3:1; 4:1; 5:1. При этом существуют промежуточные соотношения, которые могут быть получены путем сложения соседних отношений, например, 3 : 1 получается при сложении 2 : 1 и 4 : 1.



### Cu Группа тетраэдрита

Эта группа включает следующие кубические или псевдокубические минералы.

Все эти минералы имеют гексатетраэдрический габитус. За исключением сульванита, бронзово-желтого с совершенной спайностью по {100}, все минералы красновато-серые до темно-серых с металлическим блеском, низкой отражательной способностью (23—30%) и без спайности. Обычно встречаются в виде массивных агрегатов.

#### Тетраэдрит



#### Теннантит



#### Фаматинит



#### Люценит



#### Германит



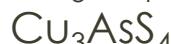
#### Колусит



#### Сульванит



#### Лазаревичит



### Группа бурнонита

Минералы этой группы ромбические, со структурой, аналогичной структуре антимонита; в их состав входят как свинец, так и медь.

Первые два минерала изоструктурны, встречаются в виде короткоприаматических или псевдокубических кристаллов, тогда как остальные длиннопризматические до игольчатых, вытянутые вдоль оси с.

#### Зелигманнит



#### Бурнонит



#### Айкинит



#### Хаммарит



#### Рецбаниит



#### Линдстрёмит



#### Гладит



#### Берриит



#### Наффильдит



#### Маллизит



\* - Формулы сульфосолей указаны по [Костов И. Минералогия. – М.: Мир, 1971. – 584 с]

Учить формулы по Бетехтину А. Г., Лазаренко Е. К., Булаху А. Г.

## Сульфосоли серебра

### Ag Группа пирагирита

Считается, что существует изоморфное замещение между более богатым мышьяком полибазитом (арсенополибазит), а также полибазитом, с одной стороны, и обогащенным сурьмой пирсейтом (сурьмянистый пирсейт) и пирсейтом, с другой стороны. Однако, подобно замещению между тетраэдритом и тенантитом, сурьмянистый член ряда (полибазит) воспринимает больше атомов As, чем при обратном замещении мышьяковистая разность атомов Sb. Как полибазит, так и пирсейт содержат небольшое количество меди. Медь и свинец входят также в состав других сульфосолей.

Характерные минералы средне- и низкотемпературных гидротермальных жил. Ассоциируют с другими серебряными минералами, с сульфосолями свинца и меди и такими сульфидами, как аргентит и галенит.

Общеизвестны месторождения Пршибрам, Чехословакия; Андреасберг, Гарц, ГДР; Сакатекас, Гуанахуато, Дуранго, Мексика; Кобальт, Онтарио и др.

Пирсейт	$Ag_{16}As_2S_{11}$	Трехманнит	$AgAsS_2$
<b>Полибазит</b>	$Ag_{16}Sb_2S_{11}$	Смитит	$AgAsS_2$
<b>Стефанит</b>	$Ag_5SbS_4$	Миаргирит	$AgSbS_2$
<b>Прустит</b>	$Ag_3AsS_3$	Матильдит	$AgBiS_2$
<b>Пирагирит</b>	$Ag_3SbS_3$	Арамайоит	$AgBiSbS_4$
Ксантоконит	$Ag_3AsS_3$	Павонит	$AgBi3S_5$
Пиростильпнит	$Ag_3SbS_3$		

## Сульфосоли свинца

Pb

### Группа цинкенита

Известно около 30 однометальных сульфосолей свинца. Если к этой цифре добавить серебряно-свинцовые и медно-свинцовые сульфосоли, то свинец может рассматриваться как важнейший катион сульфосолевых минералов вообще. Для состава свинцово-висмутовых сульфосолей характерно также присутствие селена, что легко объясняется близостью размеров атомных радиусов и ярко выраженным сродством висмута к селену и теллуру.

Примерами подобных минералов служат виттит  $Pb_5Bi_6(S, Se)_{14}$ , вейбуллит  $PbBi_2(S, Se)_4$  и платинит  $PbBi_2(S, Se)_3$ , содержание Se в последнем 19,45%.

Фюлёппит

$Pb_3Sb8S_{15}$

Цинкенит

$PbSb_2S_4$

Робинсонит

$Pb_7Sb_{12}S_{25}$

Плагионит

$Pb_5Sb_8S_{17}$

**Джемсонит**

**$Pb_4Sb_6S_{13}$**

Гетероморфит

$Pb_7Sb_8S_{19}$

Лаунайт

$Pb_9Sb_{10}S_{24}$

Дадсонит

$Pb_{11}Sb_{12}S_{29}$

Плейфейрит

$Pb_{16}Sb_{18}S_{43}$

Плюмозит

$Pb_2Sb_2S_5$

**Буланжерит**

**$Pb_5Sb_4S_{11}$**

Фалькманит

$Pb_3Sb_2S_6$

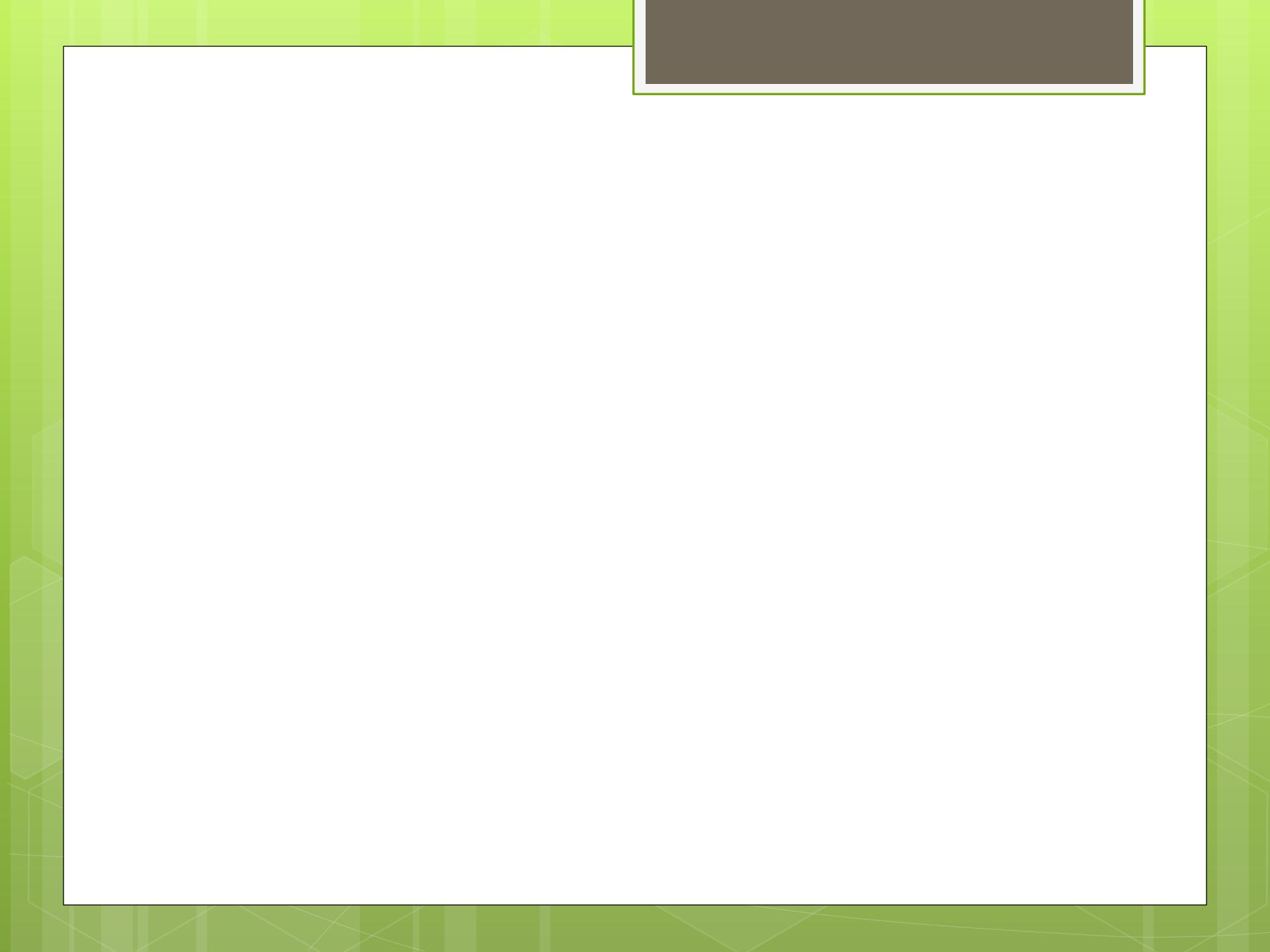
Менегинит

$Pb_4Sb_2S_7$

Шульцит

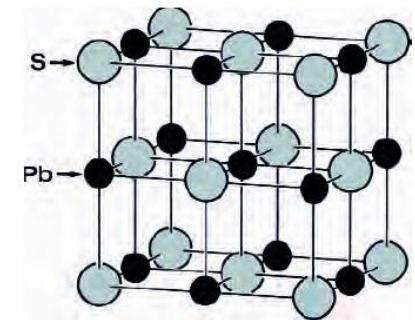
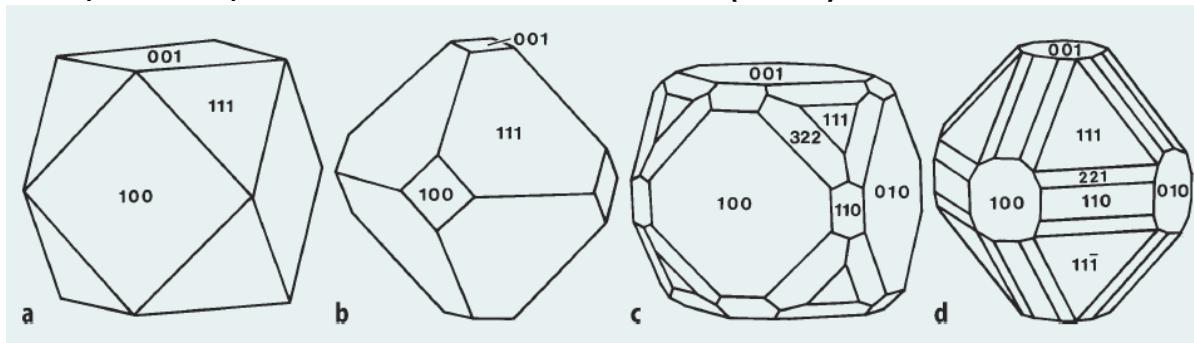
$Pb_5Sb_2S_8$

Джемсонит, цинкенит, плюмозит и буланжерит встречаются обычно в виде игольчатых кристаллов или волокнистых масс.

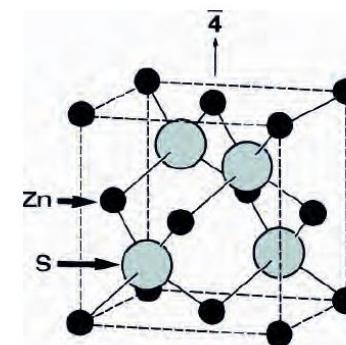
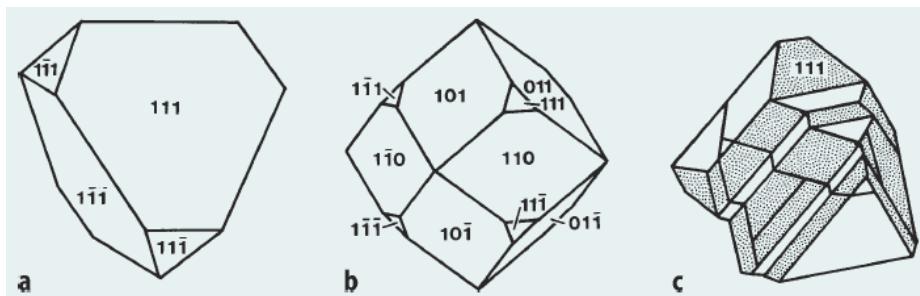


## Формы кристаллов и решеток

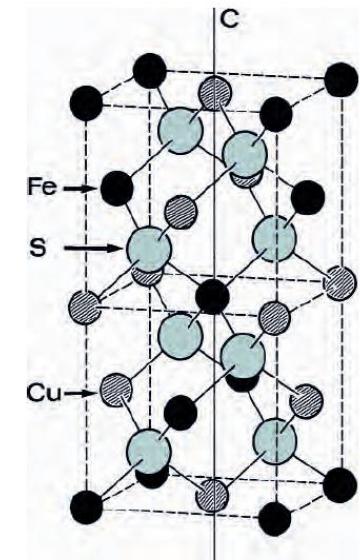
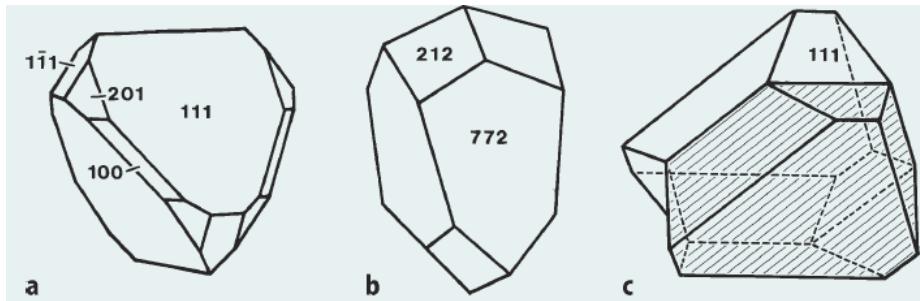
### Формы кристаллов галенита ( $PbS$ )



### Формы кристаллов сферулита ( $ZnS$ )



### Формы кристаллов халькопирита ( $CuFeS_2$ )

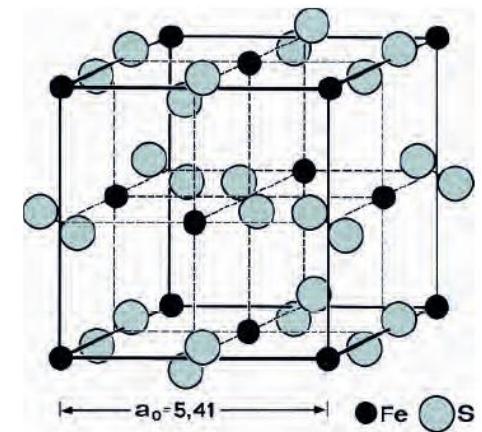
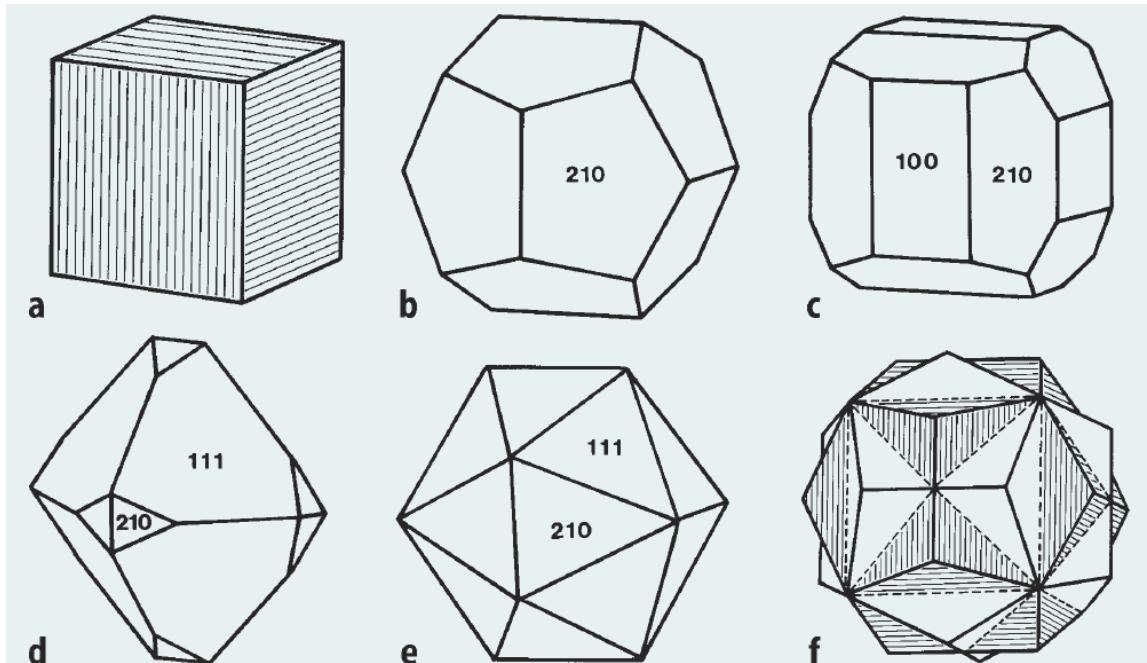


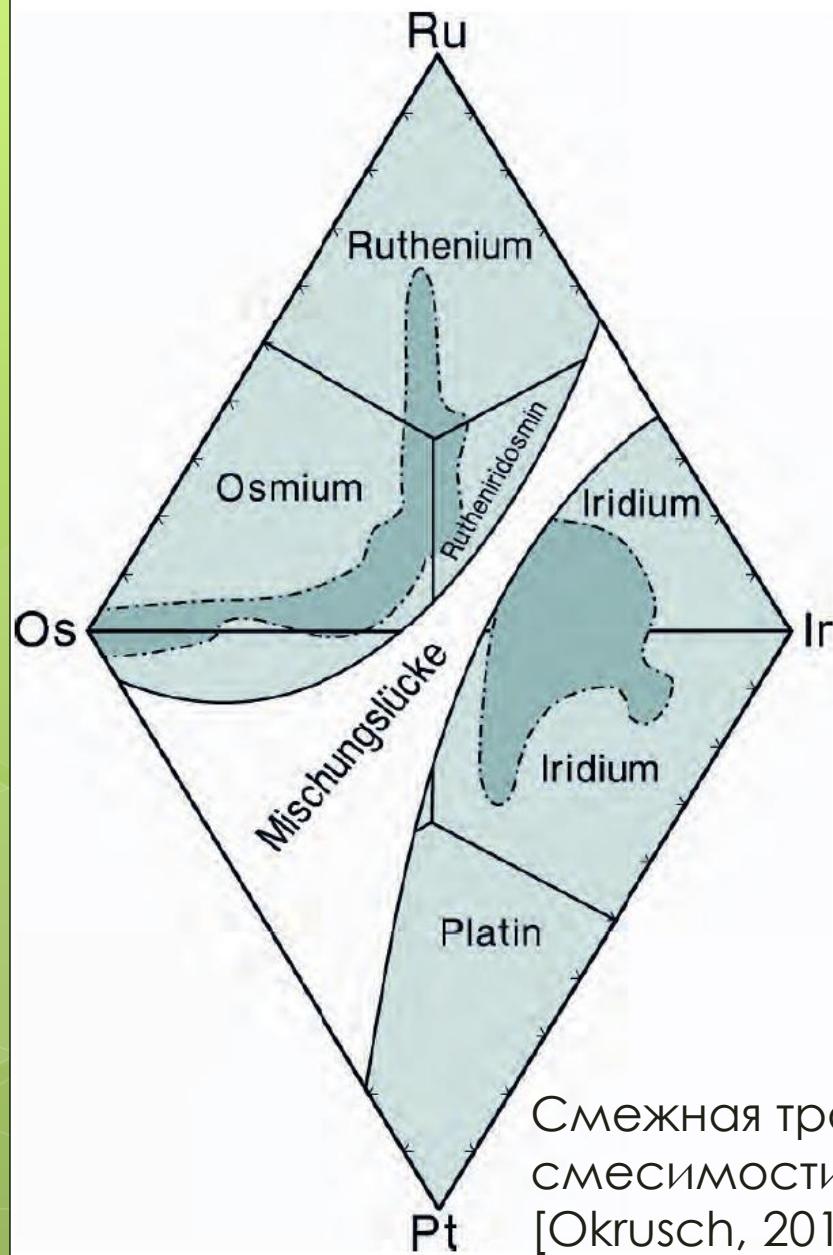
## Изменение свойств сфалерита с понижением температуры его образования

Свойства	→ Понижение температуры →			
Цвет	Черный	Бурый	Желтый, красный	Зеленоватый (прозрачный)
Характер Агрегатов	Сплошные скопления, отдельных кристаллов Нет	Отдельные кристаллы редки, чаще сростки кристаллов	Редки сплошные массы, часты отдельные хорошо образованные кристаллы	Всегда хорошо образованные кристаллы
Цвет черты	Темно-бурый	Бурый	Желтый	Белый
Примеси	Много Fe, Mn, Cd, In, Ga, Ge	Меньше	Еще меньше	Почти нет
Прозрачность	Непрозрачны	Просвечивают в краях		Почти прозрачны

## Формы кристаллов и решеток

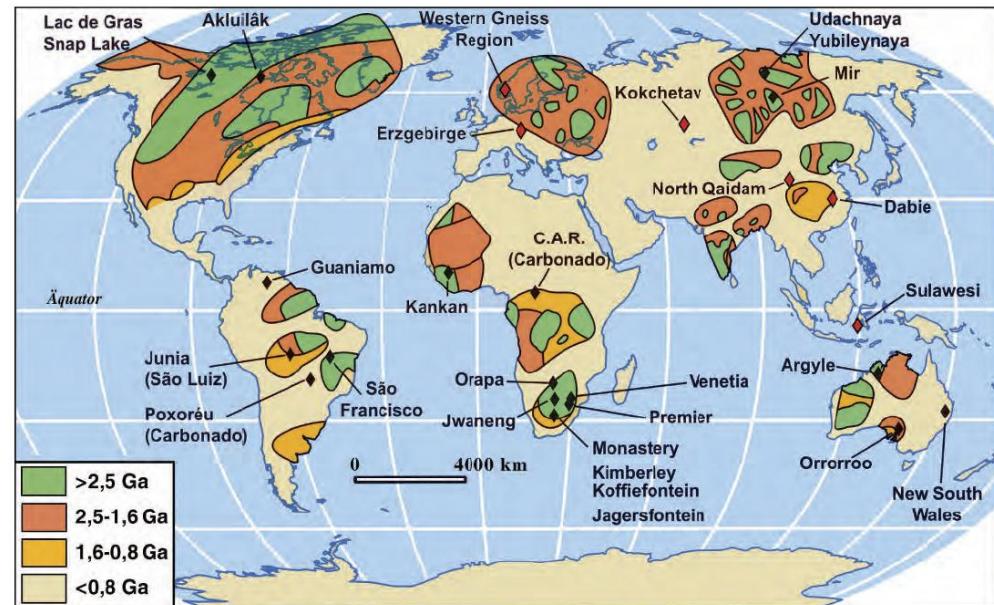
### Формы кристаллов пирита ( $FeS_2$ )





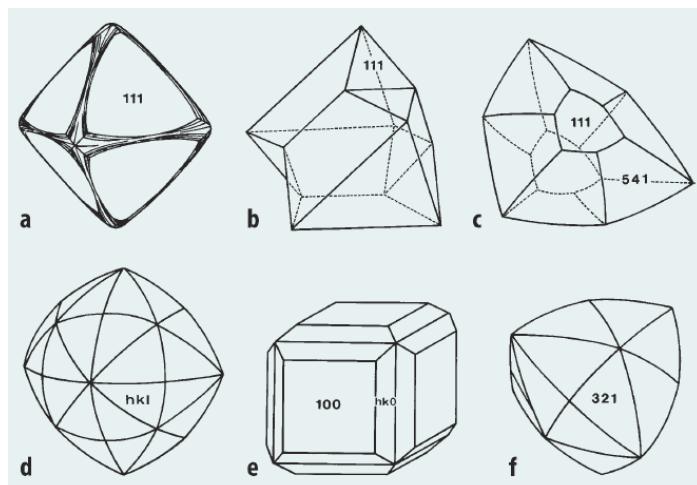
Смежная тройная диаграмма полей смесимости системы Pt-Os-Ir-Ru  
[Okrusch, 2010, р. 52]

# Дополнение



## Основные алмазоносные провинции и их возраст.

**Черные** ромбы – крупные месторождения;  
**красные** ромбы – алмазные микроявления в породах ультраметаморфической фации [Okrusch, 2010, р. 56]



Основные кристаллографические формы алмазов [Okrusch, 2010, р. 54]

## Минералы группы пирротина

Моносульфиды железа от  $FeS$  до  $Fe_7S_8$  со слоистыми сверхструктурами на основе структуры никелина  $NiAs$  - троилит (не магнитный), промежуточный пирротин («гексагональный», не магнитный), моноклинный пирротин (сильно магнитный) являются самыми распространёнными рудными минералами нашей планеты. Близость химического состава и структур определяют значительное сходство их оптических свойств.

При высоких температурах  $> 500$  °C в равновесии с пиритом существует высокосернистый гексагональный пирротин (до 45 ат. % Fe при 700 °C). При более низких температурах 500-320 °C в равновесии с пиритом находится менее сернистый гексагональный пирротин (до 47.5 ат. % Fe при 320 °C). Выше 500 °C с ростом общего давления состав пирротина в равновесии с пиритом заметно сдвигается в более железистую область.

С понижением температуры до 265 °C высокотемпературный высоко сернистый гексагональный пирротин обычно распадается на более богатый Fe гексагональный пирротин и пирит. В ряде случаев при быстром охлаждении может произойти изохимическое превращение высокотемпературного высоко сернистого гексагонального пирротина в моноклинный  $Fe_7S_8$ ; это установлено в ряде месторождений, а также в некоторых роговиках и скарнах.

## Минералы группы пирротина

При  $\sim 250$   $^{\circ}\text{C}$  высоко сернистый гексагональный пирротин превращается в моноклинный (путём распада твёрдого раствора или в результате реакции с пиритом). Ниже 138-100  $^{\circ}\text{C}$  область промежуточного («гексагонального») пирротина ограничена широким двухфазным полем: троилит  $\text{FeS}$  + промежуточный пирротин  $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$  и узким двухфазным полем: моноклинный пирротин + сернистый промежуточный пирротин. Промежуточный пирротин при низких температурах нередко испытывает частичный распад на троилит и моноклинный пирротин, чем объясняется нередкое нахождение трёхминерального парагенеза (промежуточный пирротин + моноклинный пирротин + троилит) во многих типах руд.

Текстурный рисунок срастаний минералов группы пирротина хорошо выявляется при нанесении на поверхность аншлифа тонкой магнитной суспензии.

Промежуточный пирротин представлен тремя ведущими типами дефектных сверхструктур  $nc$  (на основе структуры  $\text{NiAs}$ ): 6 с –  $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ , гексаг. синг. (устойчив ниже 100  $^{\circ}\text{C}$ ); 11 с -  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ , ромб. синг. (устойчив ниже 100 $^{\circ}$ ); 5 с –  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ , гексаг. синг. (устойчив ниже 220  $^{\circ}\text{C}$ ). Менее распространён промежуточный пирротин с дефектными сверхструктурами, характеризующимися нецелочисленными значениями  $n = 4.88-5.9$ .

## Минералы группы пирротина

Минералы группы пирротина в эндогенных условиях достаточно легко окисляются – замещаются агрегатами пирит + магнетит (при повышенных температурах) или марказит + магнетит (при невысоких температурах), а также замещаются дисульфидами железа и иными минералами.

## Минералы группы пентландита



устойчив < 610 °C

### Пентландит

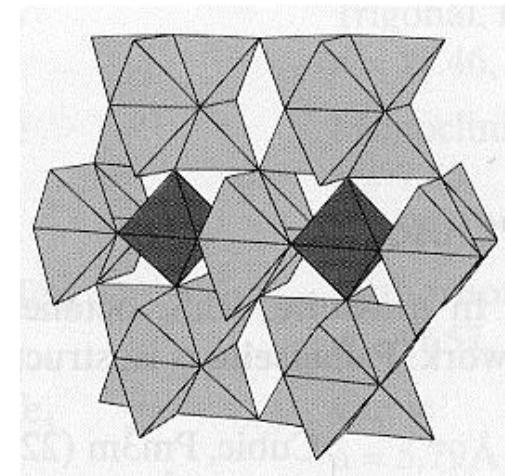
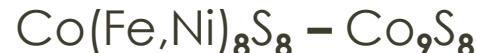
Кобальтпентландит

Аргентопентландит

Купропентландит

Рутениевый пентландит

Родиевый пентландит



Кобальтпентландит состава  $Co_9S_8$  может сосуществовать с годлевскитом  $Ni_9S_8$  и макинавитом  $Fe_9S_8$ , – это низкотемпературная ассоциация

## Минералы группы халькопирита

Халькопирит	$Cu_{16}Fe_{16}S_{32}$	куб., > 550 °C
Халькопирит	$Cu_{16}Fe_{16}S_{32}$	тетр., < 550 °C
Талнахит	$Cu_{18}Fe_{16}S_{32}$	куб., < 186 °C
Моихукит	$Cu_{18}Fe_{18}S_{32}$	тетр., < 167 °C
Путоранит	$Cu_{18}(Fe,Ni)_{18}S_{32}$	куб.

Талнахит, моихукит и путоранит отличаются избытком металлов, это сверхструктуры внедрения. Это продукты твердофазных превращений высокотемпературного твёрдого раствора – продукта кристаллизации сульфидных расплавов, недосыщенных серой.

При  $T > 600$  °C этот твёрдый раствор имеет разупорядоченную ГЦК структуру сфалерита. По мере охлаждения претерпевает ряд сложных превращений с образованием частично упорядоченных фаз:  $\beta$ -фаза (талнахит),  $\gamma$ -фаза (моихукит), Рс – фаза (путоранит). Все минералы группы халькопирита оптически сходны.

Надёжная диагностика – рентген и микрозонд.