

3.3. Тип простых веществ

Происхождение химических элементов является сложнейшей проблемой космохимии и геохимии. Сейчас представления о происхождении химических элементов сводятся к двум главным концепциям:

- 1) элементы рождаются в недрах звезд;
- 2) элементы образуются в дозвездный этап развития вещества Вселенной.

В целом же история образования химических элементов объединяет дозвездный и звездный механизмы нуклеогенеза, хотя эволюция вещества Вселенной этим не исчерпывается.

Я.Б. Зельдович считает, что Вселенная на 72 % состоит из H (водорода) и на 25 % - из He (гелия). Следующие за ними элементы: C, O, Fe, Ag, N, Si составляют 3 %.

Предполагается, что большая часть газа расширяющейся Вселенной заполняет пространство между Галактиками и только его меньшая часть превратилась и ныне превращается в Галактики и Звезды. В этом случае, если плотность космического межгалактического газа достигнет значения >10 протонов в 1 м^3 пространства, то силы тяготения остановят расширение Вселенной и через $10 \div 20$ млрд. лет начнется процесс «сжимания» Вселенной. Через миллиарды лет масса вещества Вселенной вновь соберется в ничтожно малый объем, где плотность опять окажется бесконечно большой и где элементы как таковые перестанут существовать в привычном для нас состоянии.

Таким образом, известные нам химические элементы - это только этап в вечном и непрерывном развитии материи: они возникают и исчезают, со временем превращаясь в какие-то новые, еще неизвестные нам формы вечно движущейся «бесконечной в своем разнообразии» материи (В.Ф. Барабанов, 1985, с. 39, 45-46).

Геохимические классификации элементов основаны на периодической таблице Д.И. Менделеева, т.к. положение элемента в таблице предо-

пределяет его геохимические свойства: способность концентрирования в тех или иных физико-химических условиях земной коры, гидросферы, атмосферы, живых организмах.

Различные варианты классификаций элементов предложили многие ученые: В.М. Гольдшмидт, А.Е. Ферсман, Г. Вашингтон, В.И. Вернадский, А.Н. Заварицкий и др.

Классификация В.М. Гольдшмидта построена на: 1) способности элементов концентрироваться в той или иной среде, оболочке; 2) способности создавать определенные соединения в природе - с серой Fe, Cu...; 3) на строении электронных оболочек атомов (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Классификация В.М.Гольдшмидта

Тип элементов	Элементы	Тип связи
Сидерофильные	Fe, Co, Ni, Mo, Rh, Pd, OS, Ir, Pt, Au	Металлическая
Халькофильные	Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Hg, Tl, Pb	Металлическая
	S, As, Sb, Te, Bi	Атомные (ковалентные) и частично вандерваальсовские
Литофильные	H, Li, Be, Na, Mo, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Pb, Sr, Yt, Zr, Nb, Tc, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U, Sn	Металлическая
	Si, P, F, B, Ge, Po, At	Атомные (ковалентные) и частично вандерваальсовские
Атмофильные	H ^x , F ^x , C, N, O, Cl, He, Ne, A, Kr, X, Rn	Вандерваальсовские

Классификация В.И. Вернадского учитывает строение атома и радиоактивные свойства (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Классификация В.И. Вернадского

Название группы	Элементы	Число элементов	% от всех элементов
Благородные газы	He, Ne, Ar, Kr, Xe	5	5,44
Благородные металлы	Ru, Rh, Pd, OS, Ir, Pt, Au	7	7,61
Циклические элементы	H, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge(?), As, Se, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, B, Hf, W, Re, Hg, Tl, Pb, Bi	44	47,82
Рассеянные элементы	Li, Sc, Ga, Bz, Rh, Y, Nb, In, I, Cs, Ta	11	11,95
Сильно радиоактивные элементы	Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U	7	7,61
Редкоземельные элементы	La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Eu, Ho, Tb, Dy, Er, Tu, Yb	15	16,30

Минералогическую классификацию элементов разработал А.С. Поваренных [47], который считает, что большинство химических элементов входит в состав минералов и, следовательно, они являются минералообразующими. По своей количественной и качественной роли они неодинаковы и делятся на группы: 1) *рассеянные* (изоморфные) - они никогда не являются главными в составе минерального вида; 2) *видообразующие* элементы, которые по степени их участия в составе минеральных видов (а степень выражается числом «собственных» видов) делятся на следующие группы: основные; главные - участвующие в составе не менее 10 % общего числа минеральных видов; ведущие - входящие в состав большого числа (50 - И 50); редкие — у них число собственных видов 10 50; очень редкие - дают менее 10 собственных видов (табл. 3.4).

По типу кристаллохимических связей элементы делятся на 3 группы: а) исключительно с вандерваальсовскими связями; б) с атомными (ковалентными) и отчасти металлическими или вандерваальсовскими; в) с металлическими

Распределение элементов по их количественной роли
в составе минералов

Характеристика элементов		Число образуемых минералов	Перечень элементов (в скобках число собственных минералов)
Минералообразующие	Основные	Свыше 500	O(1364), H(908)
	Главные	500-150	Si(432), Ca(385), S(369), Al(320), Fe(300), Na(222), Mo(191), Cu(184), P(179), Mn(171), As(170), Pb(168)
	Ведущие	150-50	B(112), C(112), K(106), U(101), Cl(97), F(86), Sb(74), Zn(61), Bi(61), Ti(60), Ba(60), V(59), Ag(50)
	Редкие	50-10	Ni(49), Be(47), Se(37), Te(34), Ce(33), N(32), Co(28), Sr(26), Li(24), Nb(23), Sn(22), Y(21), Zr(18), Cr(17), Ta(17), Hg(16), Mo(15), Th(12), Po(11), W(11)
	Очень редкие	Меньше 10	La(10), Au(9), Ge(8), I(8), Pt(8), Co(5), In(3), Sc(2), Ir(2), Br(2), Ru(1), Os(1), Re(1)
	Рассеянные (изоморфные)	Не образуют	Rb, Tc, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu, Hf, Po, At, Fr, Ra, Ac, Pa, Np
Не связанные (химически инертные)		Не могут образовывать	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Металлические связи определяют непрозрачность, металлический блеск, хорошую тепло- и электропроводность. Эти свойства обусловлены электронами, которые находятся на внешних орбитах атомов и образуют «электронный газ». Эти электроны свободно перемещаются между положительно заряженными атомами металлов и удерживают их вместе. Силы связи равномерно распределены по всем направлениям, создают плотнейшую упаковку атомов: кубическую и гексагональную. Их атомы имеют $K\phi = 12$. Для кубической упаковки характерна гранецентрированная кубическая решетка, для гексагональной - гексагональная. Для металлов возможен и третий тип решетки — объемноцентрированная кубическая, но в этом случае она менее плотная, т.к. заполнение пространства в ней всего 68,1%, по сравнению с 74,1% у первых упаковок. При пластической деформации металлов происходит перемещение атомов вдоль плоскостей с максимальной

плотностью: они соответствуют октаэдрическим граням в кубической и пинакоидальной - в гексагональной упаковке.

В кристаллической структуре полуметаллов и неметаллов каждый атом окружен (8-N) ближайшими к нему атомами, где N - номер группы в периодической системе, к которой принадлежит элемент. В этом случае связи ковалентны и, следовательно, ориентированы в пространстве.

Самородные элементы встречаются в природе в соответствии с их геохимическим характером. Сидерофильные элементы группы Fe и Pt почти всегда связаны с ультраосновными и основными магмами и встречаются в виде вкрапленников и сегрегаций. Увеличение концентраций и обогащение этих элементов происходит под действием гидротермальных или гипергенных процессов. Последние иногда приводят к образованию крупных россыпей.

Халькофильные элементы образуются главным образом в гидротермальных или гипергенных условиях или осадочным путем. Сера осаждается в водных бассейнах при участии микроорганизмов. Углерод, как сидерофильный элемент, может концентрироваться в основных магмах, из которых при высоких давлениях он кристаллизуется в виде алмаза. Его полиморфная модификация - графит-типичный продукт метаморфизма, который образуется за счет угля или других органических веществ в осадочных породах.

В природе в самородном виде установлено около 80 элементов. В соответствии с классификацией Е.К. Лазаренко [33] выделены классы самородных: металлов, металлоидов и неметаллов. Из металлов наибольшее значение имеет золото, серебро, медь, платина; из неметаллов - алмаз, графит, сера, краткая характеристика их свойств дана в табл.1, прил.4.

Золото рудное чаще всего встречается в виде мельчайших пластинок, вкраплений в кварце, тончайших выделений и мелких зерен в сульфидах. В россыпях весьма характерны «самородки золота» разных форм, размеров и массы (от долей граммов до нескольких десятков килограммов). Кроме со-

временных россыпей установлены древние. Самым крупным месторождением этого типа является Витватерсранд в ЮАР (протерозой), где в былые годы добывалось $800 \div 1200$ т золота в год.

Алмаз в виде октаэдров, ромбододекаэдров, кубов, их двойников и искривленных сферичных форм добывается из коренных (первичных) кимберлитовых трубок (ЮАР, Якутия, Австралия), лампроитовых дайковых тел (Архангельская провинция) и реже - из вторичных россыпных месторождений. Всем крупным кристаллам алмазов присваиваются имена. Самый большой из них - Куллинан (из ЮАР) весил 3106 карат, Эксельсиор (ЮАР) - 972 к, Звезда Сьерра-Леоне - 967 к. Великий Могол (Индия) - 793 к, Юбилейный (ЮАР) - 651 к. Империял (ЮАР) - 469 к, XXVI съезд КПСС (Якутия) - 342 к. Звезда Якутии - 232 к и др. (1 карат равен 0,2 грамма). Обработка алмазов (их общая твердость 10 по шкале Мооса) возможна благодаря изменению твердости по разным направлениям и на разных гранях.

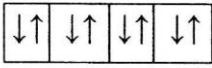
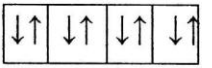
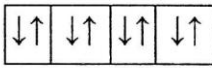
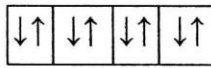
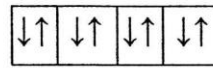
Для меди довольно часты дендриты, достигающие иногда 420 т (США), на Джекказганском месторождении медистых песчаников в зоне окисления встречались дендриты массой от нескольких килограммов до 120 т. На этом же месторождении самородное серебро образует прекрасные проволоковидные агрегаты, пластиночки, вкрапленные зерна и является третьим (после меди и свинца) важным промышленным компонентом.

3.4. Сульфиды и их аналоги

К этому классу относится свыше 600 минералов, которые представляют собой соединения металлов с S, реже - с Se, Te или полуметаллами (мышьяком, сурьмой, висмутом). Наиболее важным является анион серы, который распространен чаще, чем селен, теллур и полуметаллы. В природе сера встречается обычно в 2-валентных состояниях: аниона S образующего сульфиды, и катиона S^{+6} , входящего в сульфатный радикал SO^4 . Вследствие этого миграция серы определяется степенью её окисленности:

восстановительная среда способствует образованию **сульфидов**, окислительные условия - возникновению **сульфатов**. Нейтральные атомы самородной серы представляют переходное звено между сульфидами и сульфатами. Д.П. Григорьев считает, что связь между атомами в сульфидах сложна. Это проявляется в её частичной ковалентности, донорноакцепторном и металлическом характере. Определяющим в сульфидах является стремление халькофильных катионов к 18 — электронной внешней оболочке (табл.3.5).

Таблица 3.5

Элементы	Сульфиды			Сульфосоли
$S^{\uparrow\uparrow}$	$S^{\cdot\cdot}$	$S^{\uparrow\cdot}$	$S^{\uparrow\uparrow}$	$S^{\uparrow\uparrow}$ и $S^{\uparrow\cdot}$
 $3S^2 \quad p^4$ p^4 – связь угловая ковалентная	 $3S^2 \quad p^4$ связь ионная	 $3S^2 \quad p^4$ $p^{\cdot}$ – связь линейная ковалентная	 $3S^2 \quad p^4$ $p^{2\cdot}$ – связь угловая	 $3S^2 \quad p^4$ $p^{2\cdot}$ – связь угловая

Последовательное окисление серы идет так: $S^{2-} - S_2^{2-} - S^0 - (S^{4+}) - S^{6+}$. Для отличия образцов серы разного происхождения используют изотопный состав. Сера имеет 4 стабильных изотопа с распространенностью в %: $S^{32} - 91,1\%$; $S^{33} - 0,74\%$; $S^{34} - 4,2\%$; $S^{36} - 0,0016\%$. Характерно соотношение изотопов S^{32}/S^{34} . Это соотношение постоянно в метеоритах – 22,2, но сильно изменяется для серы различных природных источников: в тех случаях, когда это отношение больше, чем в метеоритах, сера имеет биогенное происхождение, низкая величина свидетельствует о неорганическом генезисе.

Поведение **селена** и **теллура** в гипогенных условиях аналогично сере. При этом сульфиды обогащаются селеном (изоморфно замещая серу). Селен и теллур образуют самостоятельные минералы: селениды и теллуриды, которые концентрируются большей частью в гидротермальных месторождениях.

Кристаллохимия. В основе кристаллической структуры сульфидов лежат кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки серы, сурьмы, мышьяка, селена и теллура, в пустотах между которыми находятся атомы металлов. В качестве катионов в сульфидах содержатся около 20 элементов, из них наиболее важными являются Ni, Co, Fe, Си, Ag, Pb – это сидерофильные и халькофильные элементы.

Общая формула сульфидов – A_mX_n , где A - металлы, X-S, Se, Te, Aa, Sb. Общая формула сульфосолей: A_mB_pSn , где A - металлы, B - As, Sb, Bi ; (Ge, Tl, Sn, Hg). Наиболее распространенными типовыми кристаллохимическими формулами являются для сульфидов - A_2X , AX , A_3X , A_3X_4 , AX_2 ; для сульфосолей: A_3B_3 , A_3B_4 , A_2B_4 , AB_2 , AB_2X_4 . Координация атомов металлов в структурах сульфидов почти исключительно октаэдрическая или тетраэдрическая, редко треугольная призматическая или другого типа. Основными типами структур с октаэдрической координацией является структура галенита и никелина, с тетраэдрической координацией - сфалерита и аргентита. Типичными слоистыми структурами обладают молибденит и ковеллин. Структуры сульфосолей более сложные, но некоторые из них выводятся из структур более простых сульфидов. Этим объясняется смесимость, которая существует между рядом сульфидов и сульфосолей. В соответствии с правилом Грота-Федорова сульфиды, обладающие простым составом, образуют кристаллы с высокой симметрией, тогда как сульфосо- ли с более сложным составом имеют более низкую симметрию. Большинство сульфидов кристаллизуется в кубической сингонии, некоторые в гексагональной, остальные в ромбической и редко в моноклинной. В противоположность этому сульфосоли кристаллизуются главным образом в моноклинной или ромбической сингониях. Лишь 10 сульфосолей (с медью и редкими металлами) являются кубическими. Часто сульфиды хорошо окристаллизованы, сульфосоли встречаются в основном в виде агрегатов массивных или зернистых, иногда волокнистых. Для всех сульфидов характерны двойники, для сульфосолей - полисинтетические.

Физические свойства. Многие сульфиды окрашены, поэтому окраска имеет важное диагностическое свойство. Минералы с Pt, Co имеют серебристо-белый и стально-серый цвет, а минералы с Fe и частично Cu - латунно-желтый. Для сульфидных минералов Ag, Pb и Au характерна свинцово-серая окраска. Лимонно-желтый и красный до оранжевого цвет имеют сульфиды As, а темно-красный - сульфиды ртути. Индигово-синий и фиолетовый цвета образуются за счет Cu^{+2} . Сульфиды, как правило, непрозрачны, имеют металлический блеск, прозрачные разновидности встречаются редко (сфалерит, вюрцит, киноварь, реальгар и др.). Блеск – важный внешний признак. Уже давно рудокопы разделили важные сульфиды на 3 группы: блески, колчеданы, обманки. К блескам отнесены минералы с металлическим блеском без определенной окраски, к колчеданам - минералы с металлическим блеском и латунно или бронзово-желтым цветом. Минералы без металлического цвета с неопределенной окраской названы обманками. Спайность несовершенная, для отдельных минералов - совершенная (галенит, сфалерит, молибденит). *Твердость* в основном невысокая 2-4, понижается до 1, повышается до 7. Плотность выше 4, она возрастает вместе с увеличением атомного веса металла, а также при замене серы мышьяком, сурьмой, висмутом. Многие сульфиды обладают полупроводниковыми свойствами, некоторые - проводниковыми и магнитными.

Происхождение и типы месторождений. За исключением сульфидов Fe, Ni и частично Cu (пирротин, пентландит, халькопирит), месторождения которых образуются в связи с изверженными породами, большинство сульфидов образуются из водных растворов эндогенного (гидротермальные) и экзогенного (инфильтрационные растворы) происхождения. Отдельные сульфиды (галенит, сфалерит, пирит, марказит, халькозин, ковеллин, борнит и др.) встречаются в осадочных толщах, где они возникают вследствие процессов *седиментации*.

Наиболее благоприятными для выпадения в осадок сульфидов тяжелых металлов являются *щелочные* условия, потому что в щелочных растворах

сильно увеличивается степень диссоциации сероводорода, а вместе с тем и концентрация S^{-2} . Выявлена общая закономерность: первыми из растворов обычно выпадают сульфиды с наименьшим количеством серы – это высокотемпературные сульфиды. С понижением температуры возникают последовательно сульфиды с большим содержанием серы.

Из всех сульфидов наибольшее значение имеют моносульфиды, дисульфиды и сульфосоли.

Моносульфиды - в них сера выступает в виде одного атома S^{-2} , среди них выделены:

- островные, связи в них концентрируются вокруг точки;
- цепные, связи концентрируются вдоль линии;
- слоистые, связи по плоскости;
- каркасные, связи каркасные, трехмерные.

Сюда же можно отнести и координационные.

Примеры островных, цепных и слоистых моносульфидов даны в табл.

3.6.

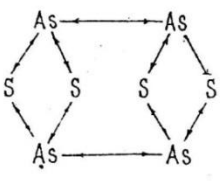
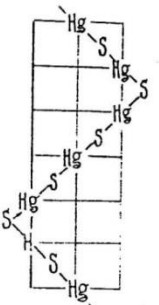
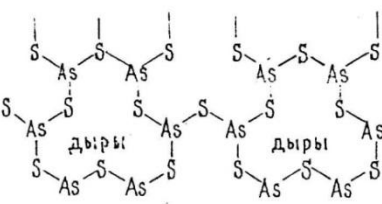
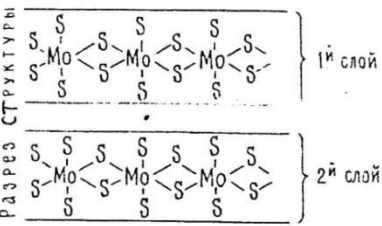
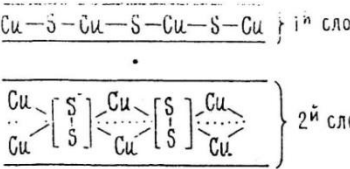
Каркасные сульфиды формируются из: а) отдельных атомов; б) атомных цепей; в) атомных слоев. Поэтому структуры их строятся таким образом, что связи в них будут распределяться: а) одинаково по трем направлениям; б) по цепочкам. Соответственно структуры будут называться каркасно-каркасными, каркасно-цепными и каркасно-слоистыми. Краткая характеристика каркасных сульфидов дана в табл. 3.7.

В дисульфидах сера выступят в форме сдвоенных атомов, образующих гантель $[S-S]^{-2}$.

Два представителя этого подкласса: кубический пирит $Fe^{+2}[S_2]^{-2}$, в решетку его могут входить Co (до 14 %), Ni, An, селен и ромбический марказит $Fe [S_2]$. Оба являются сырьем для получения S и H_2SO_4 , Au, Co, Ni. Различаются по морфологии: почковидный марказит и кубический, зернистый пирит; широко распространены.

Таблица 3.6

Структурные схемы и кристаллохимические формулы сульфидов [17,18]

Минерал	Подкласс	Структурная схема связей в минерале	Кристаллохимическая формула	Примеры месторождений
Реальгар	Островной		$[As_2^{+III} S_2^{II} As_2^{III} S_2^{II}] \cdot$ $\cdot [As_2^{+III} S_2^{II} As_2^{III} S_2^{II}]$ остаточная связь или формула молекулы $[As_4 S_4] \cdot [As_4 S_4]$	Пыр-Пыр-Гыр Лухуми Легенбах
Киноварь	Цепной		$[Hg^{+II} S^{II}] \cdot [Hg^{+II} S^{II}]$ цепь цепь остаточная связь	Хайдарканское Никитовское Альмаден Акташ
Антимонит	Цепной		$[Sb_4^{+III} S_6^{II}] \cdot [Sb_4^{+III} S_6^{II}]$ цепь цепь остаточная связь	Кадамджайское Раздольнинское Хунань
Аурипигмент	Слоистый	 П л а н с т р у к т у р ы с л о я	$\langle As_2^{+III} S_3^{II} \rangle \cdot \langle As_2^{+III} S_3^{II} \rangle$ слой слой остаточная связь	см. реальгар
Молибденит	Слоистый	 1й слой 2й слой	$\langle Mo^{+IV} S_2^{II} \rangle \cdot \langle Mo^{+IV} S_2^{II} \rangle$ слой слой остаточная связь	Тырыяуз Шахтама Жирекен Сорское Ореkitкан
Ковеллин	Слоистый	 1й слой 2й слой Р а з р е з с т р у к т у р ы	$\langle Cu^{+2} S \rangle \cdot \langle Cu^{+1} [S_2]^{-2} \rangle$ слой слой остаточная связь	Джезказган Удокан Гайское

Каркасные сульфиды

Минералы	Формулы	Краткая характеристика	Примеры месторождений
Халькозин	Cu_2S	Имеет ромбическую, гексагональную модификацию; температурные переходы 75, 105, 420°C	Стратиформные Удокан, Джезказган, Любинское, Медный пояс Замбии - Заира
Дигенит	$\text{Cu}^{+1}_8\text{Cu}^{+2}\text{S}^{-2}$	Кубический (раньше все относились к халькозину)	
Джарлеит	$\text{Cu}_{1,94}\text{S}$		
Анилин	$\text{Cu}_{1,75}\text{S}$		
Галенит	$\text{PbS} \rightarrow \text{Se}$ Ag, Bi кубический	Вместо Pb изоморфно могут входить Ag, Bi, вместо S – Se, возникает твердый раствор: PbS (галенит) - PbSe (клаусталит) или Pb(S – Se) (полный изоморфизм)	Савинское, Михайловское, Новоширокское, Озерное, Холоднинское, Горевское, Миргалим-Сайское и др.
Сфалерит	$(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{S}$ $x=0 \div 0,4$	Кубическая сингония, октаэдры и тетраэдры. Три разновидности: клейофан, марматит пшибрамит (кадмий – содержащий сфалерит) гексагональные модификации сфалерита называются вюрцит	Те же, что у галенита
Пирротин	$(\text{Fe}^{+2}_{1-x}\text{Fe}^{+3}_{2/3x})\text{S}$	Fe^{+2}_{1-x} – гексагональный, слабо магнитный, флотопассивен; $\text{Fe}^{+3}_{2/3x}$ – моноклинный, магнитный, флотоактивен. Изоморфно в решетку пирротита входят Ni, Co, сырье для получения серы, серной кислоты, иногда Ni и Co	Талнах, Колчеданные месторождения Урала, Казахстана, Сибири
Борнит	$(\text{Cu}^{+1}_3\text{Fe}^{+3}\text{S}^{-2}_4)$	Кубический, пестрая медная руда, ковкий, синяя побежалость	Джезказган, Гайское, Удоканское и др.

Самыми распространенными тиосолями по данным Д.П.Григорьева являются блеклые руды с общей формулой $\text{Cu}_{10}^{+1}\text{Cu}_2^{+2}[\text{As-Sb}_4\text{S}_3]^{-3}\text{S}^{-2}$, среди которых вследствие изоморфных замещений выделяются теннантит (мышьяковый минерал), тетраэдрит (сурьмяный минерал), аргентотеннантит (содержит до 14 % Ag), швацит (до 12 % Ag), в их решетку могут входить также - Fe, Zn, Bi, Ni.