

## 7 硫化物及其类似化合物矿物

硫化物是金属或半金属元素与硫结合而成的天然化合物。

硫化物矿物已发现有300多种，约由26种造矿元素所组成，绝大多数是热液作用的产物；表生作用亦有产出。常形成具有工业意义的矿床





# 化学组成

## 阴离子

自然界中硫元素在不同的氧化—还原条件下，呈现不同氧化状态： $S^{2-} \rightarrow [S_2]^{2-} \rightarrow S^0 \rightarrow S^{4+} \rightarrow S^{6+}$ 。

$S^{2-}$ ， $[S_2]^{2-}$ 组成硫化物

$S^0$ 形成自然硫

$S^{4+}$ 是 $SO_2$

$S^{6+}$ 以 $[SO_4]^{2-}$ 存在于硫酸盐中

硫化物中阴离子硫可以具有不同的价态，大部分硫以 $S^{2-}$ 的形式与阳离子结合，亦可以对硫 $[S_2]^{2-}$ 的形式与阳离子结合，还可以与半金属元素As, Sb, Bi组成络阴离子团 $[AsS_3]^{3-}$ 、 $[SbS_3]^{3-}$ 等形式与阳离子结合形成硫的类似化合物。

## 阳离子

阳离子主要是铜型离子以及靠近铜型离子一边的过渡型离子。主要是Cu, Pb, Zn, Ag, Hg, Fe, Co, Ni等。

本类矿物类质同像代替非常广泛，在阳离子或阴离子之间都可有类质同像产生。阴离子S, Se, Te, As, Sb, Bi之间常发生完全的或不完整的类质同像。特别是，在硫化物中一些稀有分散元素往往呈类质同象混入物存在。例如，Re常在辉钼矿中作为类质同象混入物代替Mo，但它却很少与硫组成独立矿物。这些硫化物矿物可作为稀有金属矿床综合利用。因而具有重要的经济价值。

## 晶体结构

- 硫化物的晶体结构常可看作硫离子作最紧密堆积，阳离子位于四面体或八面体空隙，因此，金属阳离子的配位多面体很多是八面体和四面体或一些畸变的多面体

- 硫离子具有多键性：离子键 共价键 金属键

由于阳离子为亲铜元素，极化能力强，电负性中等，而阴离子硫易被极化，电负性较小，因而阴阳离子电负性差较小，致使硫化物的化学键体现着离子键向共价键的过渡，且以共价键为主，同时，由于S离子的半径较大，因此又常常带有金属键的成分

- 简单硫化物对称程度较高，多数为等轴晶系或六方晶系，少数为斜方、单斜晶系；对硫化物的对称由于对硫离子的定向性而略有降低；组成复杂的硫盐矿物对称程度较低，主要是单斜和斜方晶系



## 形态及物理性质

- 简单硫化物和对硫化物大多数晶形较好，特别是对硫化物完好晶形更为常见。硫盐矿物自形性较差。硫化物主要呈粒状或块状集合体出现。
- 大多数硫化物具有金属色，金属光泽，低透明度和强反射率，如方铅矿、黄铜矿、黄铁矿。少数呈非金属色，金刚光泽，半透明，如闪锌矿、辰砂、雄黄、雌黄等。
- 简单硫化物具有完好的解理，对硫化物解理不发育。简单硫化物和硫盐的硬度低，一般2-4；具有层状结构的辉钼矿、铜蓝、雌黄等硬度较小（1-2），而对硫化物由于阴离子为对硫、对砷或砷硫对使硬度增高，可达5-6.5。硫化物相对密度较大，一般在4以上，这是由于组成硫化物的多数金属元素具有较大的原子量

## 成因及产状

● 在内生的岩浆作用的晚期，可形成Fe, Ni, Cu的硫化物，如基性超基性岩中的磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿组成的铜镍硫化物矿床。

● 绝大部分硫化物是热液作用的产物。在硫化物矿物的形成过程中，热液介质中的 $H_2S$ 起着重要的作用。通常认为温度约在 $400^{\circ}C$ ，热液形成时硫在热液中呈 $H_2S$ 气态分子状态，随着温度降低，热液中硫的溶解度增大，并由于溶解分子的增多，有利于电离，当在一定温度压力条件下，热液中 $S^{2-}$ 的浓度增大到一定程度时，与不同金属元素结构而形成各种不同的硫化物组成。

高温热液阶段主要形成辉钼矿、辉铋矿、磁黄铁矿、毒砂等

中温热液阶段形成黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿

低温热液阶段形成雄黄、雌黄、辉锑矿、辰砂等

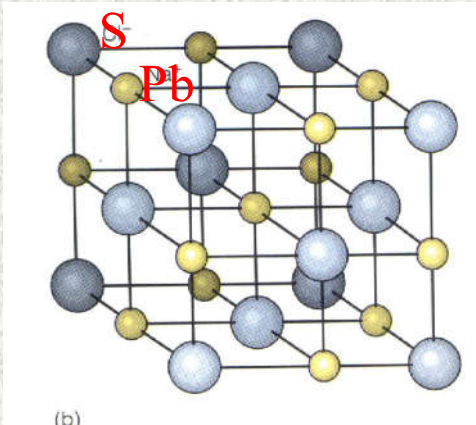


# 分 类

## 根据阴离子特点分为三类

- **简单硫化物**：阴离子硫呈 $S^{2-}$ 与阳离子（包括铜型和过渡型离子，如Cu, Pb, Zn, Ag, Hg, Fe, Co, Ni）结合而成，如方铅矿（PbS）、闪锌矿（ZnS）、辰砂（HgS）等
- **对硫化物**：阴离子呈哑铃状对硫 $[S_2]^{2-}$ ，对砷 $[As_2]^{2-}$ ，以及 $[AsS]^{2-}$ 、 $[SbS]^{2-}$ 等与阳离子（主要是Fe, Co, Ni等过渡型离子）结合而成，如毒砂（FeAsS）、黄铁矿（FeS<sub>2</sub>）等
- **硫盐**：硫与半金属元素As, Sb, Bi结合组成络阴离子团 $[AsS_3]^{3-}$ 、 $[SbS_3]^{3-}$ 等形式，然后再与阳离子（主要是Cu, Ag, Pb三种铜型离子）结合而成较复杂的化合物。如黝铜矿-砷黝铜矿（ $Cu_{12}Sb_4S_{13} - Cu_{12}As_4S_{13}$ ），硫砷银矿（ $Ag_3AsS_3$ ），硫锑银矿（ $Ag_3SbS_3$ ）

方铅矿 (galena) PbS



晶体结构: 硫离子呈立方最紧密堆积, 铅离子充填在所有八面体空隙中。阴阳离子的配位数均为6, 化学键为离子键到金属键的过渡类型

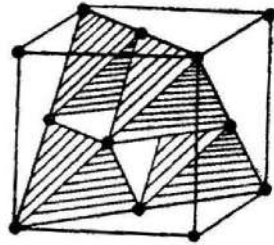
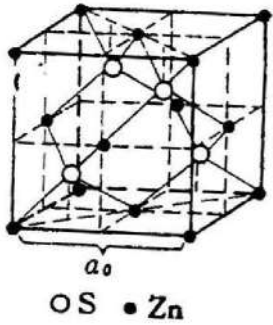
形态及物性: 晶体常呈立方体、八面体。铅灰色, 条痕黑色, 金属光泽。{100}三组完全解理。硬度2-3。相对密度7.4-7.6





## 闪锌矿 (sphalerite) ZnS

**晶体结构：**闪锌矿结构为S离子作立方最紧密堆积， $Zn^{2+}$ 离子充填了它的半数四面体空隙。面网 $\{110\}$ 为 $Zn^{2+}$ 离子和 $S^{2-}$ 离子的电性中和面，完全解理沿此方向发生。Fe类质同像代替Zn使晶胞增大， $a_0$ (nm)从0.540(纯ZnS)至0.545(Fe 26.2%)

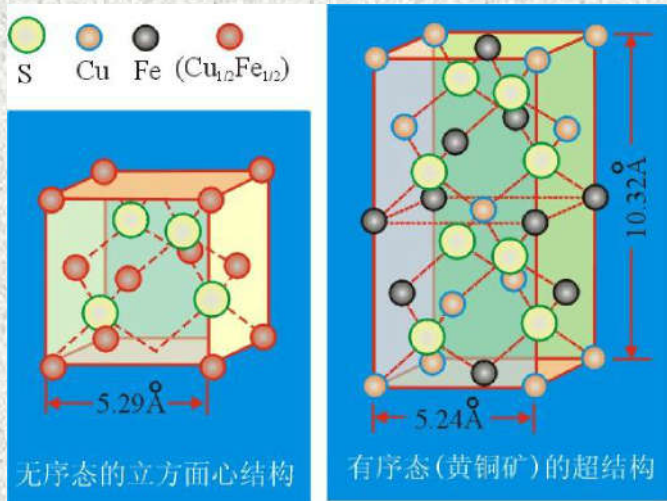


**形态及物性：**粒状。颜色由无色到浅黄、棕褐至黑色，随成分中含Fe量的增加而变深。树脂光泽至半金属光泽；透明至半透明。具平行 $\{110\}$ 的六组完全解理。硬度3.5-4。相对密度3.9-4.2, 不导电。



# 黄铜矿(chalcopyrite) $\text{CuFeS}_2$

## 形态和物性



黄铜色，表面常有斑驳的蓝、紫、褐色的锈色膜，条痕绿黑色，金属光泽。无解理。摩氏硬度3~4，性脆，比重4.1~4.3。

黄铜矿易被误认为黄铁矿和自然金，但以其更黄的颜色和较低的硬度与黄铁矿相区别，以其绿黑色的条痕、性脆及溶于硝酸与自然金相区别。在地表风化作用下，黄铜矿常变为绿色的孔雀石和蓝色的蓝铜矿

## 晶体结构

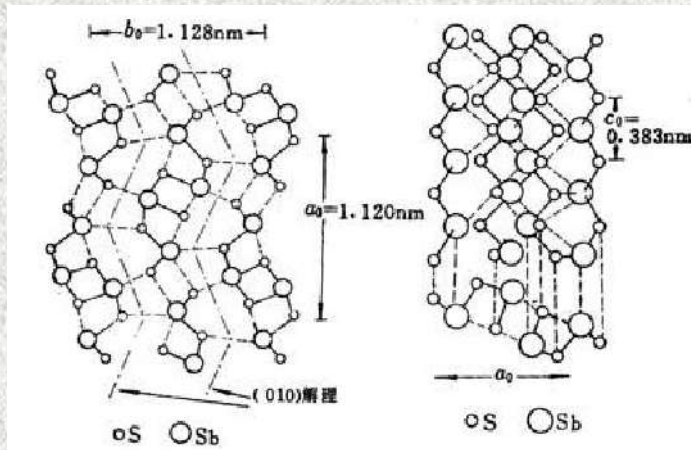
黄铜矿有三种同质多像变体:

高温等轴晶系变体，在550°C以上无序闪锌矿型结构

当温度在550 - 213°C时，为有序四方晶系变体



## 辉锑矿 (antimonite) $Sb_2S_3$



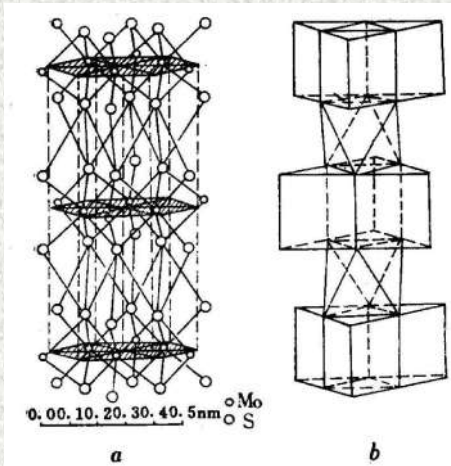
**晶体结构:** 链状结构，由  $[SbS_3]$  三方锥联成锯齿状的链沿 c 轴延伸，两个链联接成  $(Sb_4S_6)_n$  的链带，平行 (010) 排列成层。Sb-S 之间以离子键-金属键相联，链带间以分子键相链（链内 S-Sb 距离为  $0.25\text{nm}$ ，链间 S-Sb 距离为  $0.32\text{nm}$ ），因此具 {010} 完全解理

**形态及物性:** 呈柱状、针状、束状、放射状集合体和柱状晶簇。铅灰色或钢灰色。金属光泽，不透明。解理平行 {010} 完全，解理面上常有横纹（聚片双晶纹）；硬度 2 - 2.5，相对密度 4.51 - 4.66





# 辉钼矿 (molybdenite) $\text{MoS}_2$



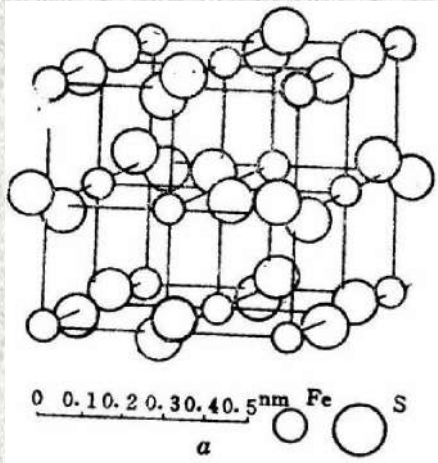
**晶体结构:** 辉钼矿为层状结构，S - Mo - S层平行 {0001}。层内离子联结紧密。Mo - S = 0.235nm，为共价键 - 金属键；层内为分子键，联结力明显减弱。Mo为六次配位，充填于半数由六个S组成的三方柱体中心，柱间彼此共棱连结成层。整个结构可视为以Mo为中心的三方柱层，与空心八面体层相间排列而成，层间间距为0.315nm。

**化学成分:** 自然界的辉钼矿成分几乎都近于理论值。但在辉钼矿中常存在一个重要的类质同像混入物是Re，高可达2%。辉钼矿具2H和3R型多型变体，据统计，Re主要赋存在3R和2H+3R混合型的辉钼矿中，而在2H型辉钼矿中含量较少

**形态和物性:** 亮铅灰色，具 {0001} 极完全解理，板状、片状晶形



## 黄铁矿 (pyrite) $\text{FeS}_2$



成分中通常含  
钴、镍和硒



**晶体结构:** 是NaCl型结构的衍生结构，S原子组成哑铃状的对硫  $[\text{S}_2]^{2-}$  位于Cl的位置，Fe位于Na的位置。对硫  $[\text{S}_2]^{2-}$  的轴向与相当晶胞1/8的小立方体的对角线方向相同，但彼此并不相交。哑铃状对硫  $[\text{S}_2]^{2-}$  中，S-S间距为0.210nm，小于二倍S离子半径之和0.35nm，为共价键。相应的金属阳离子  $\text{Fe}^{2+}$  与对硫间距离缩短，结构上趋于紧密。

### 形态与物性

常有完好的晶形，呈立方体、八面体、五角十二面体及其聚形。立方体晶面上有与晶棱平行的条纹，各晶面上的条纹相互垂直。集合体呈致密块状、粒状或结核状。浅黄（铜黄）色，条痕绿黑色，强金属光泽，不透明，无解理，参差状断口。摩氏硬度较大，达6-6.5，小刀刻不动。比重4.9-5.2。在地表条件下易风化为褐铁矿



黄铁矿 (pyrite)  $\text{FeS}_2$



黄铁矿 (pyrite)  $\text{FeS}_2$

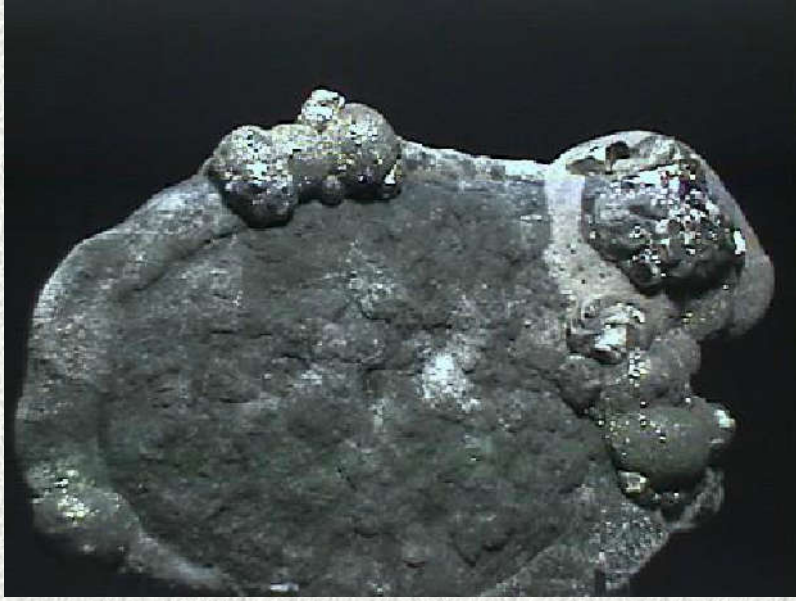




黄铁矿 (pyrite)  $\text{FeS}_2$



黄铁矿 (pyrite)  $\text{FeS}_2$





黄铁矿 (pyrite)  $\text{FeS}_2$



## 毒砂(Arsenopyrite) FeAsS



- 毒砂的化学成分为FeAsS，晶体属单斜或三斜晶系的硫化物矿物，中国古代称为白砒石。

- 单晶体常呈柱状，集合体往往为粒状或致密块状。其主要物理性质是：锡白色，条痕灰黑色，金属光泽，摩氏硬度5.5-6.0，比重6.2。锤击它，发出蒜臭味

- 毒砂是分布最广的一种硫砷化物，常含类质同象混入物钴，所以毒砂除可以作为提取砷及制造砷化物的原料外，还可以用来提取钴。

- 毒砂常产于高温热液矿床、伟晶岩及交代矿床中，在钨锡矿脉中与黑钨矿、锡石共生



毒砂(Arsenopyrite)  $\text{FeAsS}$



毒砂(Arsenopyrite)  $\text{FeAsS}$





毒砂(Arsenopyrite)  $\text{FeAsS}$



## 雌黄 (Orpiment) $As_2S_3$ 和雄黄 (realgar) $AsS_3$



雌黄常呈柠檬黄色，条痕鲜黄色，金刚光泽至油脂光泽，透明。晶体形态常呈短柱状、板状或片状。有一组极完全解理。硬度1-2，比重3.4-3.5。

雄黄常呈桔红色，条痕浅桔红色，晶面为金刚光泽，断口显油脂光泽，透明到半透明。具多组解理，晶体形态多为短柱状。硬度1.5-2，比重3.4-3.6。



雄黄与雌黄、辰砂和辉锑矿紧密共生于低温热液矿床中。雌黄还可以用来制成颜料或做退色剂，是提取砷和硫的重要矿物。雄黄也可以制农药、染料，提取硫，制造硫酸，中医可以入药，民间用它做雄黄酒，在端午节时饮用



雌黄



雌黄





# 雌黄



雄黄





雄黄



# 雄黄





## 辰砂(cinnabar) HgS



辰砂又称丹砂、朱砂，化学成分为HgS，晶体属三方晶系的硫化物矿物。

颜色常呈红色，晶体表面具有金刚光泽，条痕红色，半透明。晶形为板状或者柱状，穿插双晶常见。解理发育。硬度较小，为2-2.5。比重较大，为8.09

辰砂的粉末呈红色，可以经久不褪，我国利用辰砂作颜料已有悠久的历史。“涂朱甲骨”指的就是把辰砂磨成红色粉末涂嵌在甲骨文的刻痕中以示醒目，发生在几千年前；“朱笔御批”指的是封建社会的历代帝王利用辰砂的红色粉末书写的批文，目的是为了看着醒目和长期保存

辰砂 (cinnabar)  $\text{HgS}$





辰砂 (cinnabar)  $\text{HgS}$



辰砂 (cinnabar)  $\text{HgS}$

