

Сульфиды

Минералы-сульфиды



Пирит



Марказит



Пирротин



Халькопирит



Сульфиды — природные сернистые соединения металлов и некоторых неметаллов. *В химическом отношении рассматриваются как соли сероводородной кислоты H_2S .* Главнейшие элементы, образующие сульфиды – железо (Fe), цинк (Zn), медь (Cu), молибден (Mo), серебро (Ag), ртуть (Hg), свинец (Pb), висмут (Bi), никель (Ni), кобальт (Co), марганец (Mn), ванадий (V), галлий (Ga), германий (Ge), мышьяк (As), сурьма (Sb)



Для сульфидов характерны следующие общие физические свойства: металлический блеск, высокая и средняя отражающая способность, сравнительно низкая твёрдость и большой удельный вес.



Арсенопирит

м-е Дальнегорское Приморье

Широко распространены. Происхождение преимущественно гидротермальное, некоторые сульфиды образуются и при экзогенных процессах. Являются рудами многих металлов — меди (Cu) ртути, (Hg) цинка (Zn), свинца (Pb) и др.

*На фотографии : реальгар.
Китай*



Сфалерит ZnS - цинковая обманка

Облик кристаллов: кристаллы в виде тетраэдров, агрегаты плотные, зернистые, иногда встречаются скрытокристаллические массы.

Цвет – почти черный, бурый (марматит), светло – желтый (клеюфан)

Черта – от светло – желтой до темно – коричневой

Блеск – алмазный, реже - полуметаллический

Прозрачность - непрозрачен

Твердость – 3,5 - 4

Спайность - совершенная

Удельный вес - 3,9-4,2

Генезис - магматический, гидротермальный

Значение - руда на цинк



Галенит (от лат. *Galena* — «свинцовая руда», «окалина», устар. *свинцовый блеск*) — минерал из класса сульфидов. Под этим названием минерал упоминается ещё в трудах римского учёного Плиния Старшего (77 год н. э.)

Формула: PbS

Облик кристаллов: большей частью кубический, наблюдается в виде зернистых агрегатов.

Цвет: свинцово – серый

Черта: серовато – черная, черная

Блеск: металлический

Прозрачность: Непрозрачный

Твердость: 2, 5

Спайность: совершенная

Плотность: 7,2—7,5 г/см³

Галенит является одним из наиболее распространенных гидротермальных сульфидов.



Месторождения многочисленны по всему миру. В России наиболее крупные известны на Алтае, Северном Кавказе (Садонское жильное), Забайкалье (Нерчинское), в Восточной Сибири и Приморье (Дальнегорское рудное поле).

Халькопирит CuFeS_2 - медный колчедан

Форма кристаллов – Кристаллы редки (чаще имеют октаэдрический облик), чаще встречается в виде сплошных или вкрапленных зернистых агрегатов

Цвет - латунно-желтый, часто с темно- желтой или пестрой побежалостью.

Черта – зеленовато - черная

Блеск – металлический

Прозрачность - непрозрачен

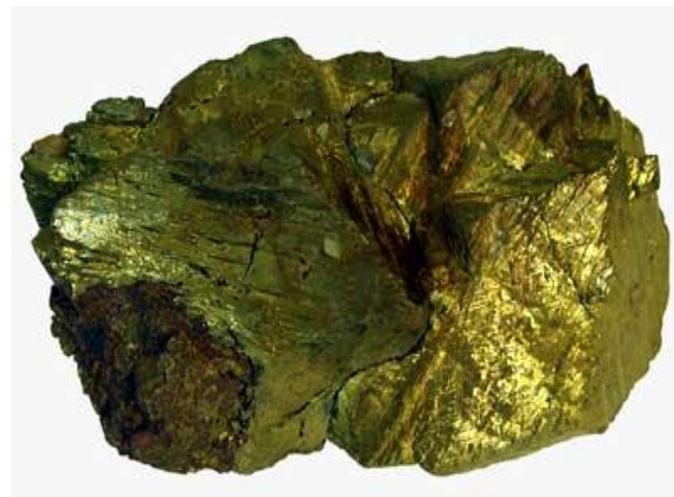
Твердость - 3,4 - 4

Спайность – несовершенная

Удельный вес – 4. 2

Генезис - магматический, гидротермальный

Значение - руда на медь



Пирит FeS₂ - серный колчедан

Форма кристаллов - кристаллы изометрического облика (в виде кубов, октаэдров), **со взаимно перпендикулярной штриховкой на гранях**; агрегаты зернистые.

Цвет - соломено –желтый, желтый.

Черта – черная

Блеск – металлический

Прозрачность - непрозрачен

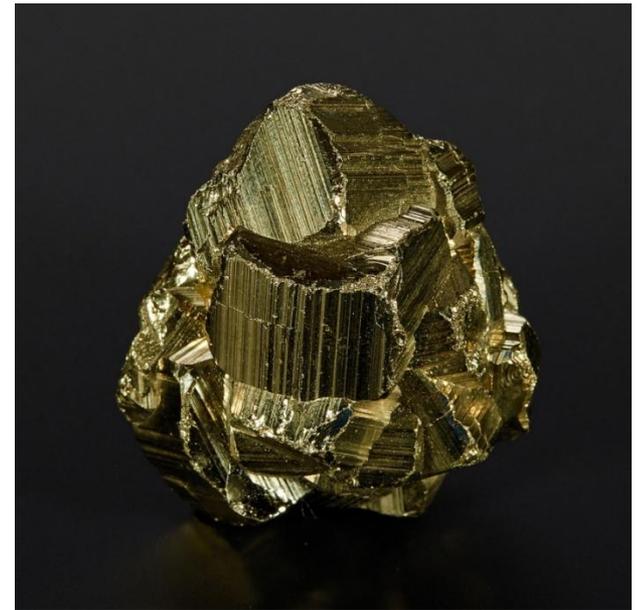
Твердость – 6 – 6,5

Спайность – несовершенная

Удельный вес – 4,9 – 5,2

Генезис - магматический, гидротермальный

Значение - получение серной кислоты



Ядовитые минералы: арсенопирит



Арсенопирит



Реальгар



Аурипигмент



Тонкая (толщ. 2мм) кристаллическая корка **самородного мышьяка** по контакту доломитового прожилка с вмещающим гнейсом (горная порода).



Самородный мышьяк
Воронцовское золоторудное месторождение. Северный Урал.



Почки **самородного мышьяка** на стенке карбонатного прожилка в рудном скарне.

«Все есть яд, и ничто не лишено ядовитости; одна лишь доза делает яд незаметным» (Теофраст Бомбаст фон Гоггенгейм (Парацельс)).

Арсенопирит (от лат. *arsenicum* — мышьяк) — минерал из класса сульфидов состава FeAsS . Синонимы (устар.): мышьяковый колчедан, мышьяковисто-сернистое железо, миспикель, тальгеймит.

Диагностические свойства:

Оптические

Цвет. Оловянно-белый, стально – серый, может наблюдаться побежалость.

Черта серовато-черная, иногда с очень слабым бурым оттенком.

Блеск. Металлический.

Прозрачность. Непрозрачный.

Механические

Твердость 5,5—6.

Плотность 5,9—6,2.

Спайность ясная в одном направлении.



При соприкосновении со стальным инструментом арсенопирит выделяет очень неприятный запах. Синоним (устаревшее название) «миспикель» означает - не любящий кирку. Такой же аромат выделяется во время накаливания.

При нагревании арсенопирит приобретает магнитные свойства.



В 1546 году в описаниях немецкого металлурга и химика Георга Агриколы камень назывался «ядовитым колчеданом», а когда почти через два века был изучен его состав, именовался как «мышьяковый колчедан». Но уже через двадцать лет стал носить свое современное название – арсенопирит.

**Арсенопирит с кварцем и пиритом.
Окрестности поселка Гирвас. Кондопожский р-н.
Колл. Егора Л.**



Самыми богатыми месторождениями арсенопирита принято считать территорию Германии, Швеции, Англии, Урала, Восточной Сибири и Средней Азии. Именно в России находится несколько десятков таких мест, а одни из крупных кристаллов были найдены на Дальнегорском месторождении.

Происхождение: гидротермальное

33

МЫШЬЯК



Мышьяк является очень токсичным элементом, который используется в крысиных ядах.

As



Арсенопиритовые руды - основное сырье для получения разнообразных соединений мышьяка, применяемых в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями, в лакокрасочной, кожевенной промышленности для удаления волос со шкур. Мышьяк применяют для легирования (добавление в состав материалов примесей для изменения (улучшения) физических и/или химических свойств основного материала) сплавов свинца. Попутно из него извлекаются примеси (кобальт и никель). Данаит – обогащенный кобальтом арсенопирит.



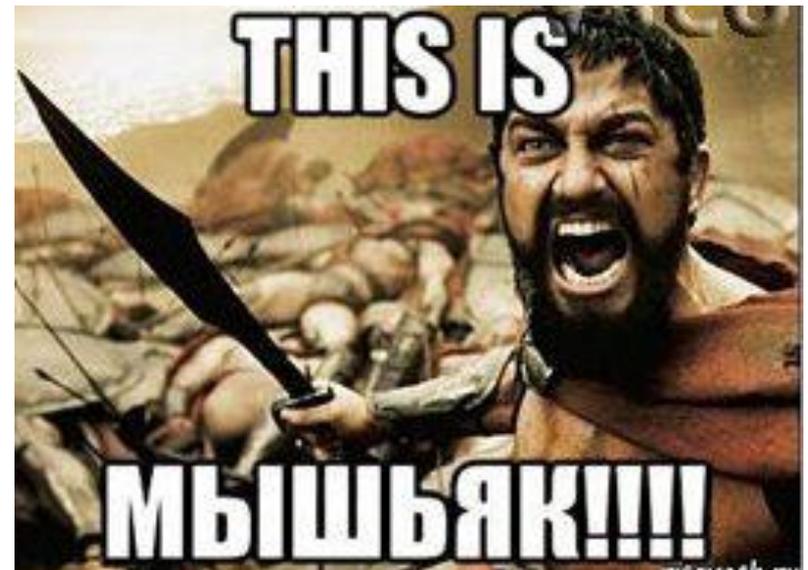
В организме человека мышьяк содержится в разных органах, но накапливается в основном в волосах (до 1,9 мг/кг) и в ногтях (до 2,9 мг/кг). Меньше всего мышьяка в сердце (менее 0,07 мг/кг), селезенке и мозге (менее 0,14 мг/кг).



Арсенопирит или даже его пыль представляет опасность для человека, так как обладает очень большой токсичностью, что в свою очередь несет отравления. При этом реакция организма весьма индивидуальна – в лучшем случае (при незначительном количестве попадания токсичных веществ) ждет расстройство желудка, а в худшем даже кома и смерть. Смертельная доза составляет 0,05–0,2 грамма. Симптомы острого отравления мышьяком у человека можно наблюдать примерно через полчаса после попадания яда внутрь. Если отравляющее вещество попало в организм с пищей, то действие может проявиться спустя несколько часов.

Симптомы отравления:

- головная боль;
- общая слабость;
- тошнота и рвота;
- спастические боли в животе;
- стул напоминает рисовый отвар;
- чесночный запах при дыхании;
- обезвоживание и жажда.



При системном воздействии мышьяка появляются изменения кожи и ногтей:

покраснение и гиперпигментация в области век, в подмышечных впадинах, на висках, области шеи.

Избыточное разрастание поверхностного слоя кожи (гиперкератоз);

Уплотнение кожи и её отслойка — шелушение;

На ногтевом ложе появляются белые поперечные линии.

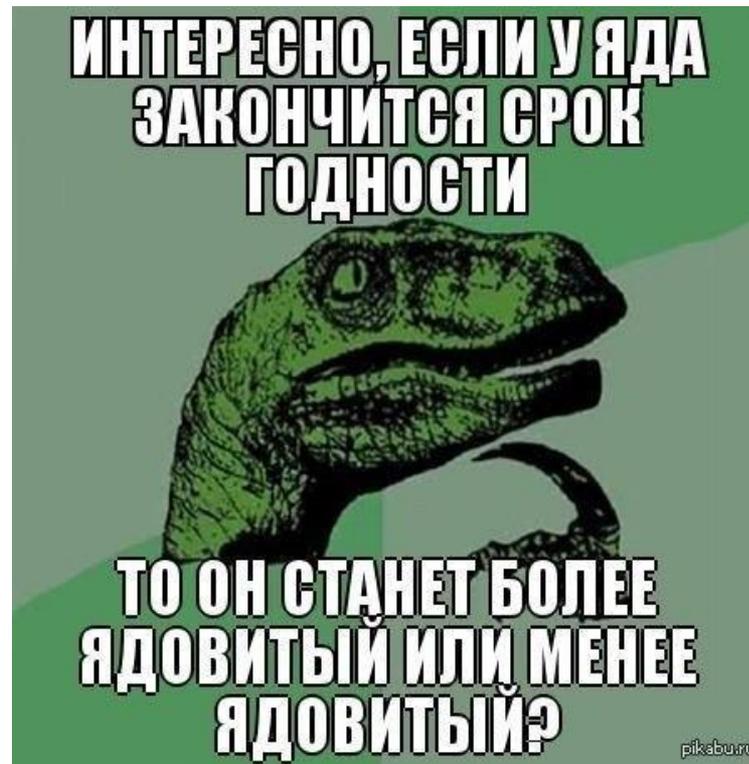
Со временем может развиваться рак кожи и лёгких.



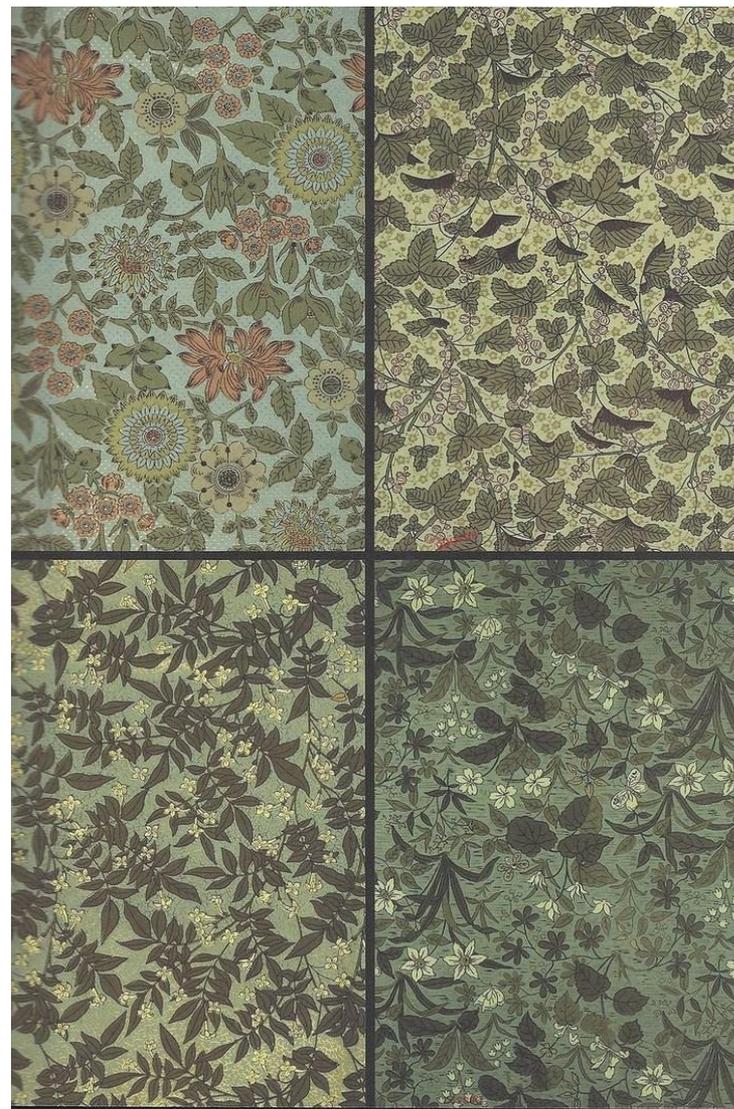
Общеизвестно, что древние римляне славились передовыми коммунальными технологиями: дорогами и водоснабжением. Однако питьевая вода в трубопроводе Помпеи была до такой степени отравлена, что это крайне негативно отражалось на здоровье городских жителей. Помпейцы страдали от целого букета заболеваний. Начиная от рвоты и диареи, и заканчивая поражением печени и почек. Химический анализ состава труб из водопровода Помпеи показал чудовищную концентрацию токсичных элементов — соединений свинца и сурьмы.



По данным Американской Медицинской Ассоциации, с 1879 по 1883 годы около 60% всех обоев в американских домах были выкрашены краской на основе мышьяка. Дело в том, что краситель на основе мышьяка давал красивый зеленый оттенок на рисунках в обоях и стоил совсем дешево. Ядовитая краска легко стиралась с обоев и в виде мельчайшей пыли попадала в легкие, в еду и т.д.



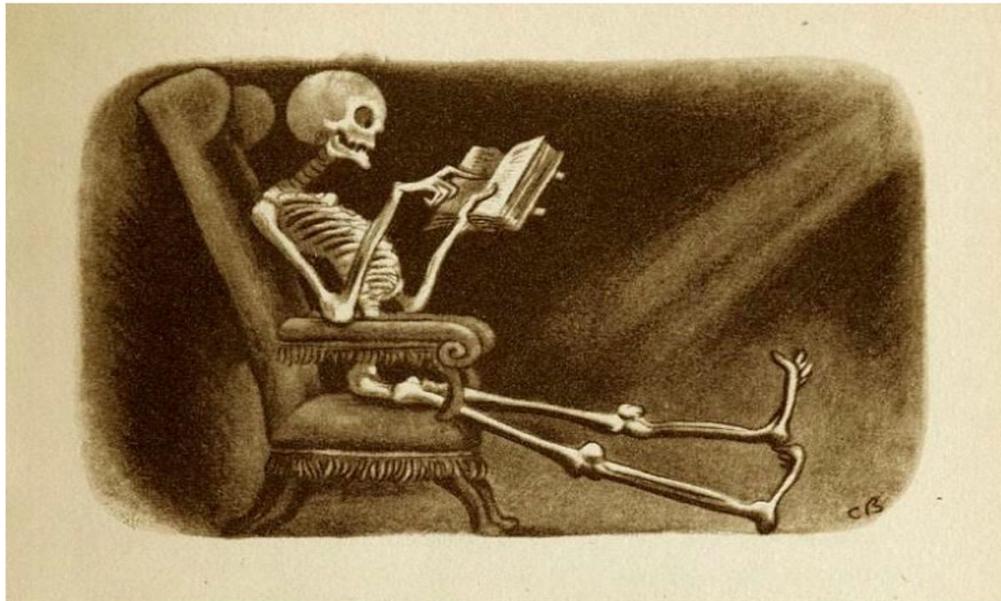
Характерен случай отравления мышьяком, произошедший в Манчестере. Молодая семья сделала в доме ремонт и поклеила в одной из детских спален обои с ярко-зеленым рисунком. В комнату поселили 9-летнюю Эмму. Через некоторое время девочка начала затухать на глазах. У нее появились головные боли, язвы на теле, начал резко снижаться вес и т.д. Всякий раз, когда Эмма уезжала из дома на лечение, ее состояние улучшалось. Роберт Кедзи взял пробы обоев в комнате девочки и выяснил, что они содержат высокую концентрацию мышьяка. От обоев избавились, и Эмма наконец начала поправляться.



Всё трагичней было в 1862 году где в одном богатом доме лондонского района Лаймхаус умер ребенок. Спустя несколько недель в том же доме умер второй ребенок. Врачи сочувственно пожали плечами — дифтерия, что поделать. Но когда через считанные дни в этом же доме скончался третий ребенок, врачи нервно переглянулись. Они стояли в типичной детской: у стены ящик с игрушками, опустевшие нынче кровати аккуратно застелены, стену украшают яркие, сочно-зеленые обои с витиеватым узором...

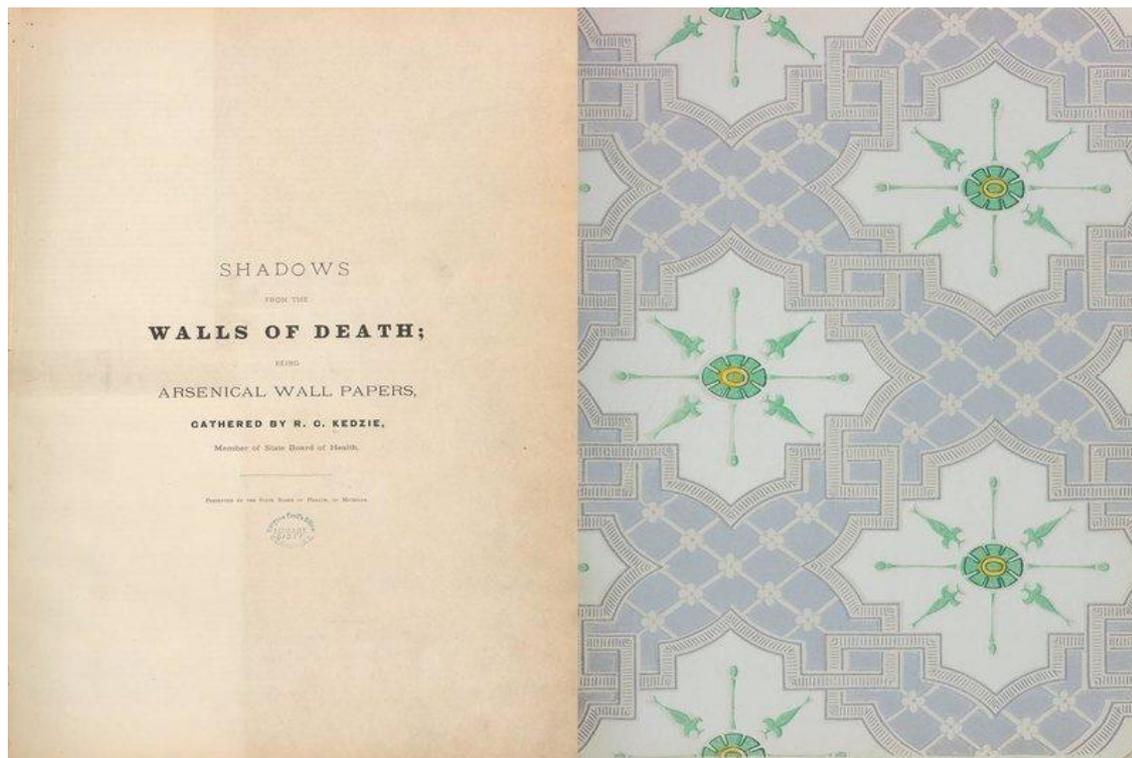


Процесс отравления летучим ядом проходил долго и мучительно. Симптомы отравления мышьяком весьма обширны, это могут быть и боли в животе, и удушье, и насморк, и общая слабость. Врачи, не подозревающие отравления, диагностировали самые разные заболевания, и давали стандартный совет эпохи — больше отдыхать. Где? Да хоть на этой кушеточке, в этой самой гостиной. Видите, и обои у вас здесь какие красивые, зеленые, новые, модные. Отдыхайте-отдыхайте...



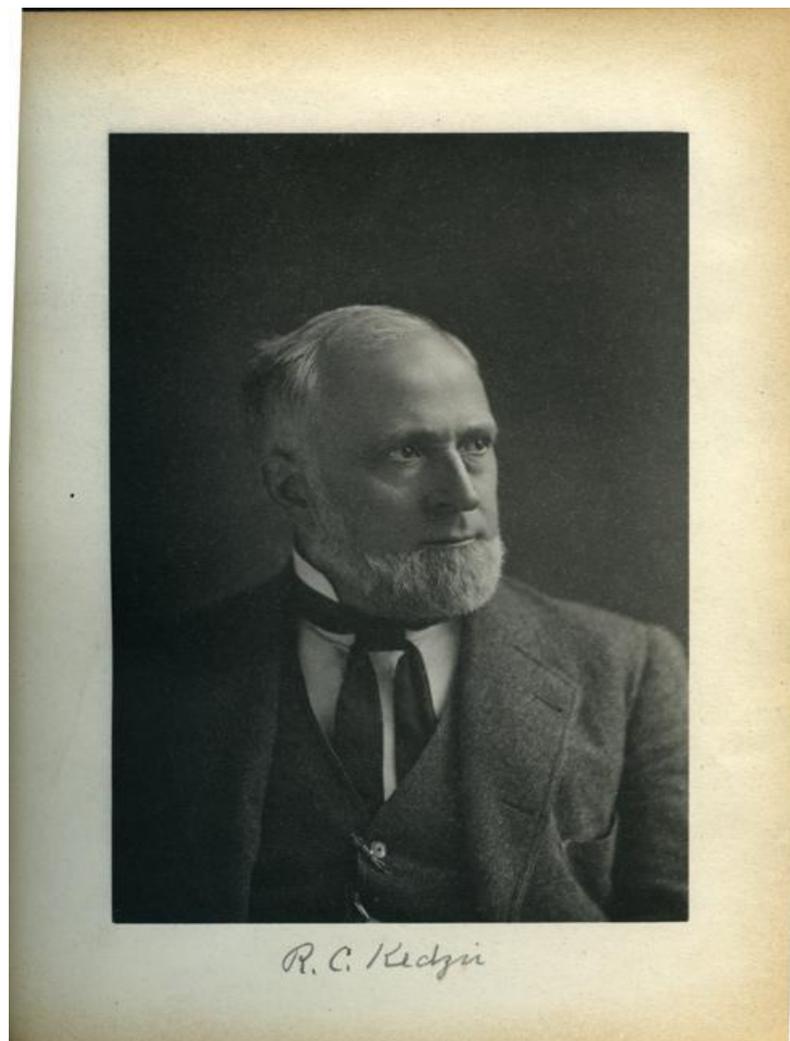
Picture: @ RattleDemBonz

«Тени от стен Смерти» – книга, выпущенная в 1874 году, примерный размер которой 22 на 30 дюймов (55,9x76,2 см), заслуживает внимания по двум причинам: во-первых, она очень редкая, во-вторых, прикосновение к ее страницам опасно. В книге содержится чуть более 86 страниц, каждая из которых содержит большое количество мышьяка.



Источник: atlasobscura.com Титульная страница книги «Тени стен Смерти» и образец обоев

Книга создана доктором Робертом М. Кедзи – хирургом времен Гражданской войны в США, а после профессором химии в Мичиганском государственном сельскохозяйственном колледже (ныне Университет Штата Мичиган (MSU)). Поступив на службу в Совет по вопросам здравоохранения штата в 1870-х годах, он вознамерился обнародовать сведения об опасности использования мышьяка в качестве пигмента.



Из 100 копий сохранилось всего несколько экземпляров (по одним данным только 2, по другим – 4) . Большинство библиотек, обеспокоенные отравлением своих клиентов, уничтожили книги. Несколько остаются в Мичигане – одна в Университете Штата Мичиган (MSU), а другая в Мичиганском Университете. Копия, которая осталась в MSU, покоится на незаметной полке в отделе Специальных коллекций библиотеки и помещена в зеленую коробку. В 1998 году каждая страница была ламинирована, чтобы исследователи и посетители могли взять книгу в руки, не боясь отравления.



Photo: theconversation.com

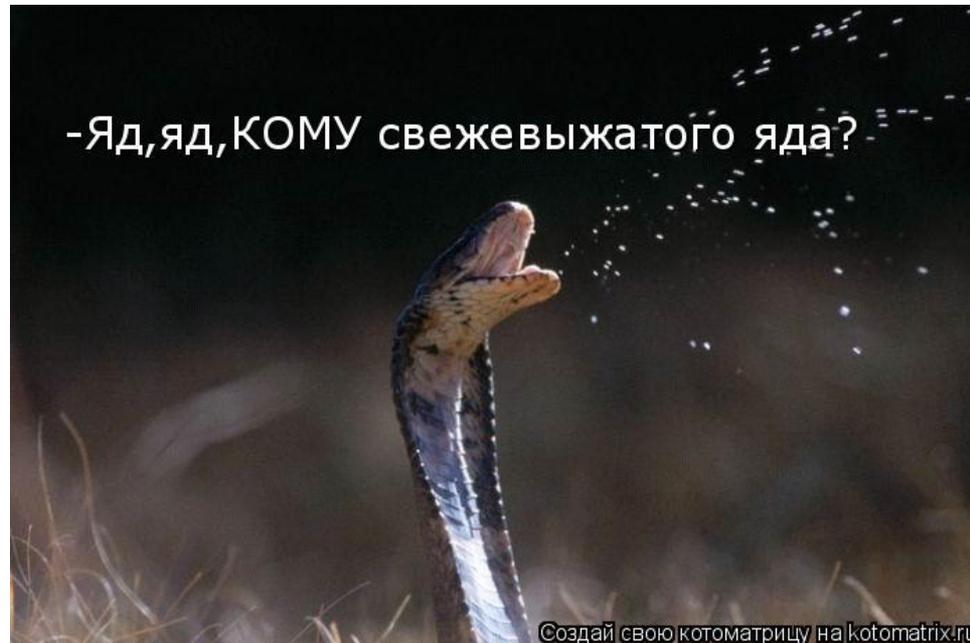
Также в конце 19 века в США пигменты на основе мышьяка использовали не только в производстве обоев, но и при изготовлении детских игрушек, поздравительных открыток, игральных карт и концертных билетов. Мышьяк добавляли даже в косметику и подкрашивали им сладости! В Британии мышьяк свободно продавался в продуктовых лавках. На прилавках рядом размещались чай, печенье, сахар, мука и яд. Любая горничная с легкостью могла подсыпать яд в праздничный пудинг хозяйки.



ozon.ru



Многие столетия мышьяк считался «королем ядов». Не гнушались использовать мышьяк (вернее, его соединения) и для устранения политических противников. Правители некоторых государств (например, в Венеции) держали тайные службы специалистов-отравителей. Особенно широко «применяли» мышьяк в средневековой Франции и Италии. Среди прочих этим ядом был отравлен папа Климент XIV. В прошлом «популярность» этого яда заключалась в его коварности: у него не было запаха и вкуса, а смерть легко объяснялась различными болезнями, особенно если жертву отравляли постепенно.



История сохранила имя некоей Тофаны из Сицилии, страшная профессия которой вынудила ее в конце 17 в. бежать из Палермо в Неаполь. Тофана продавала женщинам, желавшим ускорить смерть своих мужей, бутылочки с жидкостью без запаха, вкуса и цвета. Небольшого количества ее было достаточно, чтобы умертвить человека; смерть наступала медленно и безболезненно. Просто человек постепенно утрачивал силы и аппетит, его постоянно мучила жажда. Жертвы Тофаны исчислялись сотнями. Aqua Torhana – вода Тофаны, по мнению специалистов, представляла собой не что иное, как водный раствор мышьяковой кислоты с добавкой трав. Но это свидетельство противоречит известиям о действии яда: признаки острого и хронического отравления мышьяком совершенно отличны от отравления Аква Тофаной.



Долгое время отравление мышьяком могло сойти с рук отравителям, поскольку не было надежных способов установления причины отравления. Так, официально Наполеон умер от рака желудка. Но, когда спустя полтора столетия после его смерти, проанализировали волосы императора, состриженные еще при его жизни, в них обнаружили мышьяк в количестве около 0,001% – примерно в 13 раз больше нормального содержания, но что слишком мало для отравления. Однако до сих пор идут споры по поводу того, связано ли повышенное содержание мышьяка в волосах с преднамеренным отравлением или это просто стечение обстоятельств .



«Военный мышьяк».

После начала применения в ходе Первой мировой войны хлора и других отравляющих газов, химики разных стран начали разрабатывать еще более смертоносное химическое оружие. Большое внимание они, конечно, уделили мышьяку. В 1918 американский химик У.Дж.Льюис в поисках новых компонентов для химического оружия провел реакцию ацетилена с хлоридом мышьяка в присутствии хлорида алюминия. Эта приятно пахнущая смесь, названная по имени химика люизитом, обладала ужасным кожно-нарывным, общеядовитым и раздражающим действием. Она вызывает раздражение верхних дыхательных путей, а при увеличении концентрации – поражение глаз, кожи и смерть. При попадании на кожу капелек люизита он быстро впитывается в нее, нарушая ход многих биохимических процессов и вызывая тяжелейшее поражение организма, особенно сосудистой системы. Это обстоятельство в свое время дало повод аме

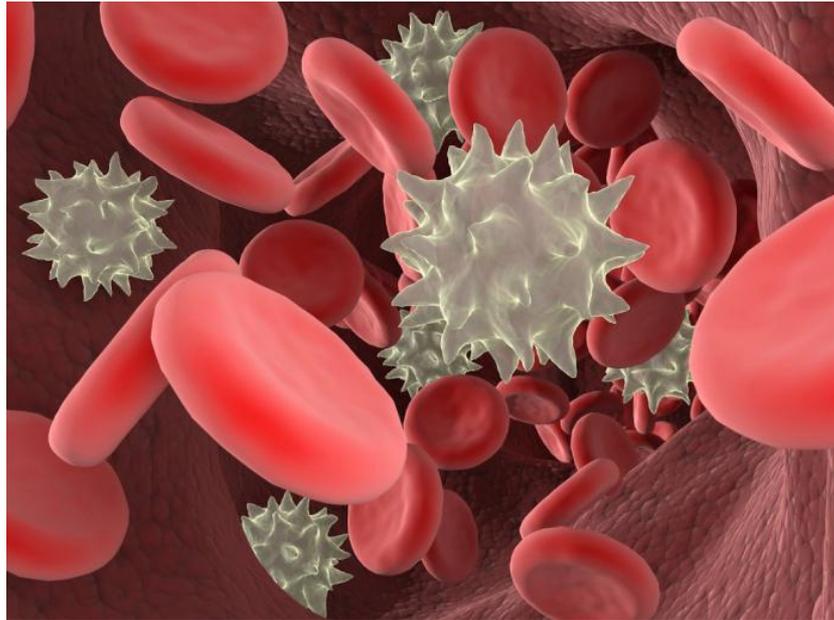


росой смерти».

В Древнем Китае эликсиром «трех желтых субстанций» – смесью порошков природных минералов – аурипигмента, реальгара и серы лечили душевные расстройства. «Отец медицины» Гиппократ рекомендовал пасту из сульфида мышьяка для лечения язв. В средневековье мышьяковистые лекарства широко применялись для лечения ангин и возвратного тифа.



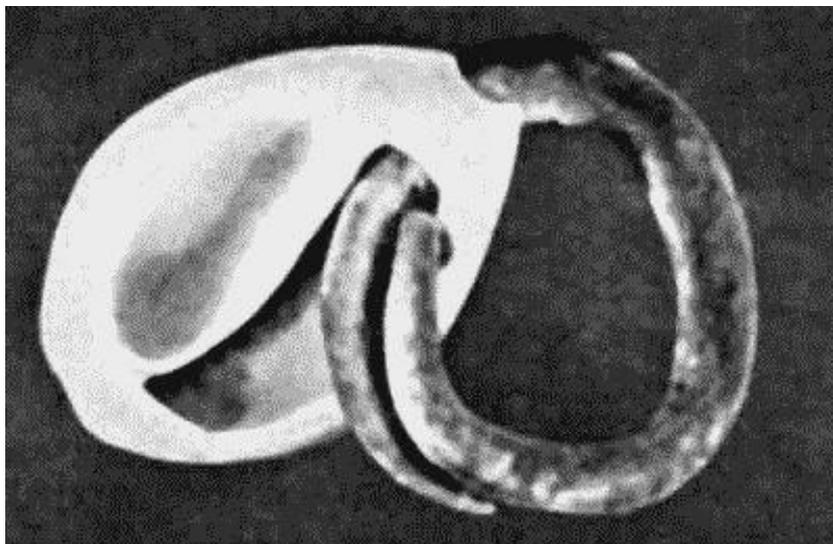
Присутствуя в организме в очень малых количествах, мышьяк благотворно влияет на процессы кроветворения, обмен веществ, скорость роста тканей, толщину костей; предполагают, что микродозы мышьяка повышают устойчивость организма к действию вредных микробов. Мышьяк давно и с успехом используется врачами для эффективного лечения некоторых форм лейкемии – ракового заболевания белых кровяных телец. Однако, длительное применение мышьяка нередко становилось результатом развития других форм раковых заболеваний.



Галенит



Из этого минерала получали свинец ещё древние народы. Так, бусины из галенита возрастом в 8 400 лет археологи нашли при раскопках поселения эпохи неолита Чатал Гуюк в Южной Анатолии. В Британском музее хранится древнеегипетская свинцовая статуэтка женщины в длинной юбке с датой изготовления 3 900–3 100 гг. до н. э. Ещё 3 000 лет назад римляне выплавляли из этого металла трубы, египтяне – медальоны и монеты.



Свинцовое кольцо, продетое через раковину

В Древнем Риме свинец выплавлялся десятками тысяч тонн, он шел на изготовление водопроводов. Свинцовыми листами в древности покрывали днища кораблей, а выпаривая в свинцовых котлах виноградный сок, получали подсластитель для пищи. Этот минерал в купе с малахитом использовали дамы в декоративной косметике – получали из них чёрную краску для глаз. В 11 веке использование минерала возобновила Германия, добавляя свинец в вина, чтобы улучшить их вкус. Хорошего в этом было мало, так как такие манипуляции вызывали свинцовые колики, и в 1498-м Папа Римский запретил их.



В современном строительстве свинец используют для уплотнения швов и создания сейсмостойких фундаментов. А ведь традиция использования этого металла в строительных целях идет из глубины веков. Древнегреческий историк Геродот (V в. до н. э.) писал о методе укрепления железных и бронзовых скоб в каменных плитах путем заливки отверстий легкоплавким свинцом. Позднее при раскопках Микен археологи обнаружили свинцовые скобы в каменных стенах. В селении Старый Крым и сейчас сохранились руины так называемой свинцовой мечети, сооруженной в XIV столетии. Такое название здание получило оттого, что зазоры в каменной кладке залиты свинцом.

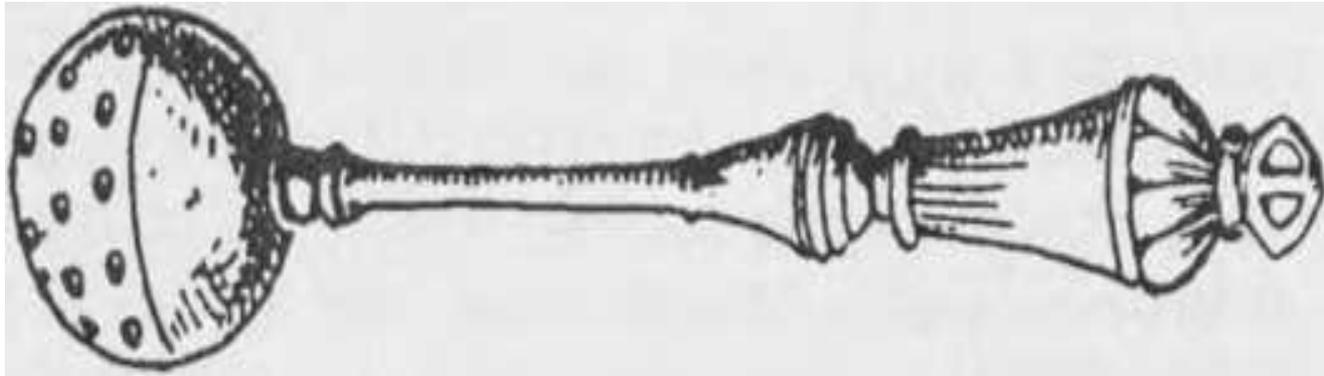


свинцовые трубы римского водопровода

Существует легенда о том, как впервые была получена краска сурик. Свинцовые белила люди научились изготавливать более трех тысяч лет назад, только в те времена этот товар был редкостью и имел весьма высокую цену. По этой причине художники древности с большим нетерпением всегда ожидали в порту торговые корабли, везущие столь драгоценный товар. Не был исключением и великий греческий мастер Никий, который однажды в волнении высматривал корабль с острова Родос (основного поставщика свинцовых белил во всем Средиземноморье), везущий груз с краской. Вскоре корабль вошел в порт, но вспыхнул пожар и ценный груз был поглощен огнем. В безысходной надежде, что огонь пожалел хотя бы один сосуд с краской, Никий вбежал на обгоревший корабль. Огонь не уничтожил сосуды с краской, те лишь обгорели. Как же были удивлены художник и хозяин груза, когда, вскрыв сосуды, они обнаружили вместо белой краски ярко-красную!



Средневековые инквизиторы использовали расплавленный свинец в качестве орудия пытки и казни. Особо несговорчивым (а порой наоборот) лицам металл вливали в горло. В далекой от католичества Индии было похожее наказание, ему подвергались лица низших каст, которые имели несчастье услышать (подслушать) чтение священных книг. Нечестивцу заливали в уши расплавленный свинец.



СВИНЦОВЫЙ РАЗБРЫЗГИВАТЕЛЬ представлял собой шар с ручкой, передняя половина которого была усеяна небольшими отверстиями. В другую половину наливали расплавленный свинец и палач обрызгивал им жертву.

Применение свинца

в электротехнике: кабели, электрические предохранители, аккумуляторы и пр.;

в военной отрасли: пули, взрывчатые вещества;

в науке: защитные средства от радиоактивного излучения;

в поделочных и художественных изделиях: свинцовое стекло, стразы с добавлением свинца для получения большего блеска. Раньше художники использовали его в красках, а гончары – в глазури для покрытия горшков;

в медицине: защитная одежда в рентген - кабинетах;

в металлургии (сплавы металлов).



Мария Кюри или, как ее часто называют, «мать современной физики» умерла от апластической анемии(заболевание кроветворной системы, выражающееся в резком угнетении или прекращении роста и созревания всех трёх клеточных линий в костном мозге). Она заболела этой редкой болезнью, связанной с заражением радиоактивными веществами, во время опытов, которые помогли открыть полоний и радий. Прошло уже более ста лет, а личные вещи знаменитой ученой, включая ее одежду, мебель, книги рецептов, лабораторные записи остаются по-прежнему заражены радиоактивными веществами. Они хранятся в защищенных свинцом коробках в Национальной библиотеке в Париже. Кстати, тело Кюри тоже было заражено радиоактивными веществами. Гроб, в котором ее похоронили, очень тяжел. Он защищен изнутри слоем свинца толщиной 2,5 сантиметра.



Хоронили Склодовскую-Кюри с особыми предосторожностями. Деревянный гроб поместили в свинцовый, а тот в свою очередь в еще один деревянный. Когда в апреле 1995 г. останки выдающейся ученой переносили в Пантеон, замеры уровня радиации внутреннего гроба показали, что он в 30 раз превышает фоновые показатели.



Могилы Пьера и Марии Кюри в Пантеоне (Париж)

Выраженные и характерные признаки свинцового отравления, могут быть представлены:

появлением лилово-сероватого окрашивания десенной каймы;
периодическими «свинцовыми» коликами, которые представляют собой достаточно интенсивные и схваткообразные боли в области живота;
запорами, сопровождающими острую кишечную непроходимость;
тошнотой и отсутствием аппетита;
нарушением координации при движении;
нарушением памяти и замедлением мыслительных процессов;
постоянными мигреноподобными головными болями;
выраженными головокружениями;
частыми обморочными состояниями;
нарушением процесса засыпания и бессонницей;
раздражительностью и вспышками немотивированной агрессии.
Свинец может заменять кальций в костях, становясь постоянным источником отравления.



Ранее причинами отравления свинцом были употребление воды из свинцовых водопроводов; хранение пищи в глиняной посуде, покрытой глазурью из свинцового сурика; широкое использование свинцовых белил (даже в косметических целях) В наши дни, когда о токсичности свинца и его соединений известно каждому, такие факторы проникновения металла в человеческий организм почти исключены. Однако развитие прогресса привело к возникновению огромного ряда новых рисков — это отравления на предприятиях по добыче и выплавке свинца.

