

А.Г.БУЛАХ

МИНЕРАЛОГИЯ

*Учебник
для студентов учреждений
высшего профессионального образования,
обучающихся по направлению подготовки
«Геология»*



Москва
Издательский центр «Академия»
2011

УДК 549(075.8)

ББК 26.31я73

Б907

Р е ц е н з е н т ы:

академик РАН *Н. П. Юшкин* (Сыктывкарский государственный университет);

доктор геолого-минералогических наук *А. А. Ульянов*

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Булах А. Г.

Б907 Минералогия : учебник для студ. учреждений высш. проф. образования /
А.Г.Булах. — М. : Издательский центр «Академия», 2011. — 288 с., [8] с. цв. ил. :
ил. — (Сер. Бакалавриат).

ISBN 978-5-7695-7955-4

Учебник составлен в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом по направлению подготовки «Геология» (квалификация «бакалавр»).

В учебнике в краткой и доступной форме приведены сведения о структурах и химическом составе минералов, их физических свойствах, морфологии их индивидов и агрегатов. Изложены данные о роли минералов в строении Земли и других планет, процессах образования их месторождений. Рассмотрены прикладные аспекты минералогии. Дан обзор методов минералогических исследований.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

УДК 549(075.8)

ББК 26.31я73

Оригинал-макет данного издания является собственностью Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом без согласия правообладателя запрещается

© Булах А. Г., 2011

© Образовательно-издательский центр «Академия», 2011

© Оформление. Издательский центр «Академия», 2011

ISBN 978-5-7695-7955-4

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник создан на кафедре минералогии Санкт-Петербургского государственного университета, которой руководил профессор А.А.Кухаренко в те годы, когда автор учебника формировался как преподаватель. Этот учебник — дань памяти Александру Александровичу Кухаренко.

Учебник составлен по учебной программе для студентов-бакалавров, обучающихся в университетах России по специальностям образовательного направления «Геология», а также может быть использован студентами направления «Прикладная геология». Содержание учебника учитывает знания, которые уже получены студентами в курсах физики, общей геологии, химии, и тот факт, что далее последуют курсы петрографии, учения о месторождениях полезных ископаемых, геохимии и другие специальные дисциплины. Цель учебника — дать студентам знания о составе, структуре, свойствах минералов, условиях их образования и практической ценности.

Из учебника студент получит представление о месте, которое отводится минералам в современной научной картине мира, роли минералов в строении Земли и других планет, об общей теории поведения минералов в природных и техногенных процессах и в экосистемах. Он узнает о возможностях лабораторного изучения минералов и их синтезе, практическом использовании минералов и минерально-го сырья в разных сферах жизни человека и хозяйстве, их роли в экономике общества.

Учебник должен научить студента приемам первичной диагностики минералов в полевых условиях, способствовать развитию у него стремления выявлять генетические признаки минералов по морфологии, характеру агрегатов, внутреннему строению их индивидов (зерен и кристаллов). Задача учебника — привить студента искать причины существования минералов в определенных генетических ассоциациях и делать доступные ему из натурных наблюдений выводы о поисковом значении минералов.

Вместе с тем любой учебник не есть справочник. В учебниках химии или физики принято излагать основные теоретические представления этих наук и давать систему знаний, но не описание каждого физического явления или всестороннюю стандартно-справочную характеристику каждого химического вещества. Эти учебники предназначены для того, чтобы разви-



А. А. Кухаренко
(1914 — 1996)

вать у студентов мышление, но не служить для них «складом» характеристик и констант. Так же построен и настоящий учебник в отличие от громадных по объему учебников-справочников по минералогии 1950-х гг. и 1971 г. Кроме того, по мнению автора, лучше построить книгу так, чтобы с ее помощью каждый преподаватель развивал перед студентами свои мысли и прививал им свои методы, чем перегружать ее авторскими взглядами и подходами.

В настоящем учебнике использован материал книг: Булах А. Г. Минералогия с основами кристаллографии. — М., 1989; Булах А. Г. Общая минералогия / А. Г. Булах, В. Г. Кривовичев, А. А. Золотарев. — М., 2008. Все чертежи структур минералов выверены и выполнены А. А. Золотаревым, необычная проекция структуры нефелина предложена С. М. Аксеновым. Оригинальные графические рисунки природных кристаллов и их агрегатов сделали Д. В. Доливо-Добровольский и Г. Ю. Иванюк. Свои советы при подготовке этого учебника дали автору его многолетние коллеги и соавторы, преподаватели Санкт-Петербургского университета Владимир Герасимович Кривовичев и Анатолий Александрович Золотарев. Автор также благодарен за советы А. А. Антонову, А. И. Брусницыну, А. Н. Зайцеву, В. В. Иваникову, Е. Н. Котельниковой, Е. Н. Перовой, С. Ю. Янсон (Санкт-Петербургский государственный университет), М. А. Иванову, М. В. Морозову, В. В. Смоленскому (Санкт-Петербургский горный институт), Л. В. Махлаеву (Сыктывкарский государственный университет), В. В. Буканову, А. В. Уханову и своим студентам.

ЧАСТЬ I

МИНЕРАЛ, ЕГО СТРУКТУРА И СОСТАВ

Глава 1

РАЗВИТИЕ МИНЕРАЛОГИИ КАК НАУКИ

Что такое минерал

Любая наука находится в постоянном развитии, меняются ее цели, объекты, методы. Поэтому всегда существуют различные определения понятий и терминов. В настоящем учебнике к минералам отнесены природные химические соединения кристаллической структуры, образовавшиеся в ходе геологических и геохимических процессов на Земле и аналогичных процессов на других планетах и иных космических телах. Это, например, кварц SiO_2 и микроклин $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ в привычном всем граните, гематит Fe_2O_3 и магнетит FeFe_2O_4 в железной руде, а также оливин $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$ на Венере, пирротин FeS в аэрозоле у поверхности Марса, лед H_2O в его приполярных шапках и в земных ледниках, грунтах и почвах, железо Fe в метеоритах.

В настоящее время известно около 4 500 минералов, но каждый год открывают около 50 – 60 новых минералов в виде мельчайших фаз. В учебнике дана характеристика только главнейших породообразующих и рудных минералов. Некристаллические вещества не относятся к минералам, хотя они тоже есть в природе и тоже участвуют в геологических и геохимических процессах.

Минералы существуют в природе в виде индивидов — кристаллов и зерен разных размеров — от нано- и микрометров до гигантских структур. Цель минералогии — познать химическую и физическую обстановку образования природного кристаллического вещества (минерала) данного химического состава, выяснить условия зарождения, кинетику роста и условия существования его индивидов (кристаллов и зерен) и их агрегатов в разных природных средах, определить и понять их физические свойства (в том числе, технические и другие ценные или вредные качества).

Можно сказать это же несколько иначе. Минералогия занимается изучением состава и свойств минералов, выявлением природных условий их образования, исследованием минералов как формы концентрации одних и рассеяния других химических элементов, вскрытием механизмов зарождения, роста и разрушения индивидов минералов.

Минералог должен знать минералы, уметь их видеть и изучать. Но нельзя все сделать и понять одному исследователю. Одни более стремятся познать химическую обстановку образования минералов, и для них минерал предстает прежде всего



Д. П. Григорьев
(1909 — 2003)

как некое виртуальное химическое соединение. Другие ищут руду, и они воспринимают минералы прежде всего как конкретные физические тела (индивидуи) — кристаллы и зерна с их разным внутренним строением, составом и свойствами. Третий изучают минеральные вещества в растениях, животных, органах человеческого тела, и для них минерал предстает как форма существования неорганического соединения в строении живой ткани. Разных целей и подходов много.

Философия и мировоззрение современной минералогии были рассмотрены просто и образно в лекциях и статьях профессора Санкт-Петербургского (Ленинградского) горного института Дмитрия Павловича Григорьева. Ученники издали их в виде небольшой книги «Рассуждения о минералогии» (Сыктывкар, 1998). Они обращены прежде всего к студентам и молодым ученым.

Практическое значение минералогии как науки о минералах, их поиске и использовании несомненно. Оно всегда было велико, поскольку минералогия во все времена составляла одну из основ материального развития общества.

Этапы развития минералогических знаний

Знания о минералах, условиях их нахождения и представления об их происхождении накапливались человеком с древних времен. Орудия труда, строительные материалы, гончарное дело, рождение металлургии, соляной промысел, краски, скульптурный камень, украшения, врачевание — все это связано с использованием минералов и минеральных агрегатов — горных пород и руд. Постепенно накапливались те знания, которые много позже вошли в современную минералогию. Этот долгий этап предыстории минералогии Д. П. Григорьев образно назвал камневедением и рудоведением¹.

Первым свидетельством формирования минералогии как самостоятельной науки являются работы немецкого врача, металлурга и естествоиспытателя Георга Бауэра, или Агриколы (1494 — 1555): «О природе ископаемых», «О горном деле и металлургии», «О происхождении минералов».

В трудах Агриколы впервые четко разделены минералы и горные породы. Среди первых выделены земли (старинное название оксидов), соли, драгоценные камни, металлы и «прочие» минералы, особое внимание при характеристике минералов удалено их формам и диагностическим признакам — цвету, блеску, спайности, твердости и др.

Термин «минерал» происходит от латинского слова *minera* — рудный штуф, кусок руды. В XIII в. его использует, например, немецкий философ Альберт Великий в своем научном трактате «О металлах и минералах» (*De Rebus Metallicis*

¹ Григорьев Д. П. Рассуждения о минералогии. — Сыктывкар: Геопринт, 1998. — 88 с.

Et Mineralibus»). Термин «минералогия» впервые был употреблен в 1636 г. итальянским ученым Бернардом Цезиум (Цезиусом) применительно к науке о полезных ископаемых. Минералами тогда назывались камни, фоссилии древних животных, нефти, смолы. Среди камней, естественно, были и минералы в современном понимании этого слова.

На рубеже XVIII и XIX вв. произошло оформление минералогии как самостоятельной науки с современным ее содержанием и с современной трактовкой понятия «минерал». Это было обусловлено развитием горнорудной промышленности. Глубокий след оставили работы А. Вернера и В. М. Севергина.

Немецкий ученый А. Вернер (1750 — 1817) учился и затем работал во Фрейбергской горной академии, только что созданной в центре горнорудной промышленности Средней Европы. Он обобщил и систематизировал громадный материал, накопленный горняками и натуралистами, составил сводку внешних признаков минералов — их окраски, общего вида (облика, поверхности, блеска), внутреннего вида (излома, формы обломков), прозрачности, цвета черты, побежалости, твердости, запаха, вкуса и т. д. Вернер стремился связать свойства минералов с их генезисом и ростом кристаллов. Он выделил химическую, географическую и экономическую минералогию. Выполненные им подробные описания минералов продолжительное время считались классическими.

Петербургский химик и минералог В. М. Севергин (1765 — 1826) в своих минералогических работах и, прежде всего, в капитальном двухтомном труде «Первые основания минералогии» особое внимание уделял условиям образования минералов. Он писал: «Минералогия есть часть естественной истории, которая научает нас познавать ископаемые тела, т. е. отличать оные от всех других тел по существенным их признакам, знать их свойства, месторождения, пользу и отношение их как между собой, так и к другим телам». Минералы, по мнению В. М. Севергина, образуются в природе не изолированно, не случайно, а определенными сообществами. В минералогической классификации он выступает сторонником химического направления.

Работы А. Вернера и В. М. Севергина легли в основу всех направлений дальнейшего развития минералогии в XIX в. Шло упрочение представлений о минерале как химическом соединении (Р. Гаюи, Й. Берцелиус, Э. Митчерлих, Д. И. Соколов, Г. Розе, П. Гrot, Г. Чермак и др.), изучались кристаллы минералов (работы Н. И. Кокшарова, П. В. Еремеева, П. Грота), формировались представления о их внутреннем дискретном строении (работы О. Бравэ, Е. С. Федорова, А. Шенфлиса и др.). Обширны были исследования физических свойств минералов: оптических (Г. Сорби, Ф. Циркель, Г. Розенбуш, А. А. Иностранцев, А. П. Карпинский), плотности (Л. И. Панснер, А. Брейтгаупт), твердости (Ф. Мосс) и др.

В XIX в. шло интенсивное накопление фактического материала по минералогии месторождений в пределах отдельных стран и географических районов. В России это направление минералогии нашло свое отражение прежде всего в работе самого В. М. Севергина «Опыт минералогического землеописания Российского государства» (1809) и в 11-томном труде Н. И. Кокшарова (1818 — 1893) «Материалы для минералогии России» (1852 — 1892). К числу таких же работ относятся книги разных лет по минералогии Великобритании и Ирландии, США, Нового Уэльса, Перу, Японии, Франции, Испании и других стран.

В XIX в. свыше 150 ученых работали в области синтеза минералов и моделирования природных процессов их образования.

На рубеже XIX — XX вв. минералогия нередко стала толковаться как химия земных процессов. В этом большую роль сыграла деятельность выдающегося русского минералога В. И. Вернадского (1863 — 1945).

Академик В. И. Вернадский широко известен как реформатор минералогической науки, основоположник современной генетической минералогии и один из создателей геохимии. Согласно определению В. И. Вернадского, минералогия — история минералов земной коры и химия земных процессов.

Немецкий ученый В. Гольдшмидт (1853 — 1933) внес громадный вклад в изучение морфологии кристаллов. Он не только создал девятитомную сводку по всем минералам — «Атлас кристаллических форм», но выдвинул и развел идею о том, что по форме кристалла, скульптуре граней, деталям строения поверхности можно судить о его прошлом. Норвежец В. М. Гольдшмидт (1888 — 1947) развел химическую минералогию. Он использовал правило фаз для объяснения закономерностей контактного метаморфизма и разработал существующую до настоящего времени систему радиусов атомов и ионов в кристаллических решетках минералов.

Отечественный минералог А. Е. Ферсман (1883 — 1945) положил начало учению о типоморфизме минералов — зависимости морфологии, состава, свойств минерала и набора его минералов-спутников от условий образования. Это направление исследований плодотворно развито плеядой московских минералогов — А. И. Гинзбурга, Ф. В. Чухрова, Н. В. Петровской. Ферсман выдвинул идею о том, что последовательность образования минералов в месторождениях связана с энергетикой процесса, предложил метод приближенного расчета энергий кристаллических решеток минералов, изложил одну из первых теорий о природе окраски минералов, углубил учение об изоморфизме.

Особое направление исследований — познание закономерностей зарождения, роста и последующего преобразования минералов и их агрегатов — выделил Д. П. Григорьев (1909 — 2003). Он объединил перечисленные явления и само учение о них под названием «онтогенеза минералов». Это учение развито в работах Н. П. Юшкина, В. И. Павлишина, А. Г. Жабина, Ю. М. Дымкова и др.

Плеяда физиков, химиков, кристаллографов (В. Брэгг — отец, В. Брэгг — сын, Л. Полинг, Ф. Махачки, В. Тэйлор, Н. В. Белов, Х. Ритвельд и др.) создала мощное направление в минералогии — расшифровку кристаллических структур минералов.

В XX в. получили большое развитие исследования в области физики минералов, природы их свойств и в особенности физических явлений, обусловливающих окраску минералов.

«Минералы» в биологии, медицине, агрохимии, гидрохимии

В 1675 г. французский химик и врач Н. Лемери разделил все вещества на растительные, животные и минеральные. К минералам были отнесены любые неорганические вещества (например, соли, их растворы, твердые и жидкые вещества и т. д.). В 1820 — 1830-х гг. Й. Берцелиус противопоставил друг другу химию органическую и минеральную. Как отражение этих взглядов Лемери и Берцелиуса старая трактовка термина «минерал» сохранилась до нашего времени в биологии,

медицине, фармакологии. В них к минералам относят химические элементы в разной форме их нахождения в организме, неорганические химические компоненты лекарств и гигиенических препаратов. Отсюда происходят формулировки типа «минералы в крови», «фтор и другие минералы в зубной пасте». Уместные в этих науках и верные в их контексте, они провоцируют появление громадной лженаучной литературы и веру незнающих людей в широту целебных свойств минералов в современном толковании этого термина в минералогии и других геологических науках. Лишь малая доля из числа фактических минералов входит в состав лекарств и медицинских препаратов.

Термин «минеральные удобрения» тоже специфичен. Минералов в этих удобрениях нет, они состоят из искусственно полученных химических веществ, и таким наименованием их противопоставляют, вслед за Й. Берцелиусом, органическим удобрениям. К старой традиции восходит понятие «минеральные лечебные воды» — никаких минералов в них нет. Точно так же термин «минеральные краски» вовсе не означает, что они обязательно приготовлены из природных минералов. Его пришедший из далекого прошлого смысл заключается в том, что в отличие от растительных и животных красок минеральные краски состоят из пигментов неорганического происхождения. Ими могут быть в равной мере как собственно минералы, так и искусственные химические вещества. Название «киноварная красная» вовсе не означает, что эта краска обязательно изготовлена из природного минерала. Просто у нее такой же цвет.

Только ли минералы изучают минералоги?

Минералог изучает прежде всего минералы как продукты геологических и геохимических процессов. Но, во-первых, минералог не может не изучать горные породы и руды — без этого нельзя понять происхождение минералов в них. Во-вторых, в природных процессах образования минералов участвуют разные — газовые и жидкые — фазы, природные органические и другие вещества. Они тоже входят в круг исследований минералога. В-третьих, вместе с минералами образуются и существуют аморфные вещества, твердые коллоиды, природные парафины и другие фазы некристаллической или субкристаллической структуры. Минералог, естественно, исследует их при познании происхождения минералов. Наконец, минералы и минералоподобные вещества есть в тканях растений, животных и человека, и они тоже могут стать объектом исследований минералога.

Особой областью деятельности минералога может быть синтез драгоценных камней и разных технических материалов. Наконец, есть много веществ и объектов, в изучении которых могут использоваться методы минералогии, а потому и участвовать минералоги.

Итак, круг целей исследования и возможности профессиональной работы минералога много шире собственно изучения минералов.

Глава 2

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МИНЕРАЛОВ

Химическая связь в минералах

Исходные модели. В школьных учебниках природа химической связи традиционно объясняется для идеальных случаев на таких простейших примерах, как бинарные соединения типа NaCl , CaF_2 (связь заключается в электростатическом взаимодействии отрицательных и положительных ионов); молекулы газов, например Cl_2 (связь обусловлена перекрыванием внешних электронных орбиталей атомов); химически чистые металлы, например Cu , Au (связь за счет сильного сближения атомов и «электронного газа» между ними).

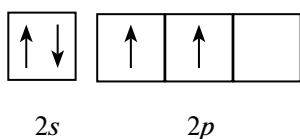
Так вводится понятие о ионных (NaCl , CaF_2), ковалентных (Cl_2) и металлических (у Cu , Au) связях.

Существует еще один тип химической связи, которую называют остаточной или вандерваальсовой. Эта связь возникает между электронейтральными молекулами, которые на очень короткое время могут превращаться в слабые диполи. Соседние диполи взаимодействуют друг с другом. Эти случайные (остаточные) силы очень малы.

Химические связи в кристаллическом поле минерала. В кристалле атомы взаимодействуют со своими «соседями», а те, в свою очередь, со своими. В результате этого возникает общее кристаллическое поле взаимодействия атомов.

Ионную связь в галите (NaCl) можно описать следующим образом. В кристаллической структуре галита каждый атом натрия представляет собой сферу (шар), на поверхности которой равномерно распределен один положительный заряд; точно так же каждый атом хлора является сферой, на поверхности которой распределен один отрицательный заряд. В принципе одна сфера может приблизиться к другой в любом месте, в любом направлении. Ионная химическая связь не является направленной, но ионы натрия и хлора чередуются в объеме кристалла в строгом порядке, который подчиняется геометрическим законам плотнейшей упаковки атомов в кристаллах. Как видно на рис. 1, в структуре галита каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, а каждый ион хлора – шестью ионами натрия.

Ковалентная связь в алмазе (C) определяет его структуру. В периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева углерод находится во втором периоде. Он имеет шесть электронов, которые распределены по орбиталям нейтрального атома так: $1s^2 2s^2 2p^2$. Схема (только для внешних электронов с квантовым числом 2) такова:



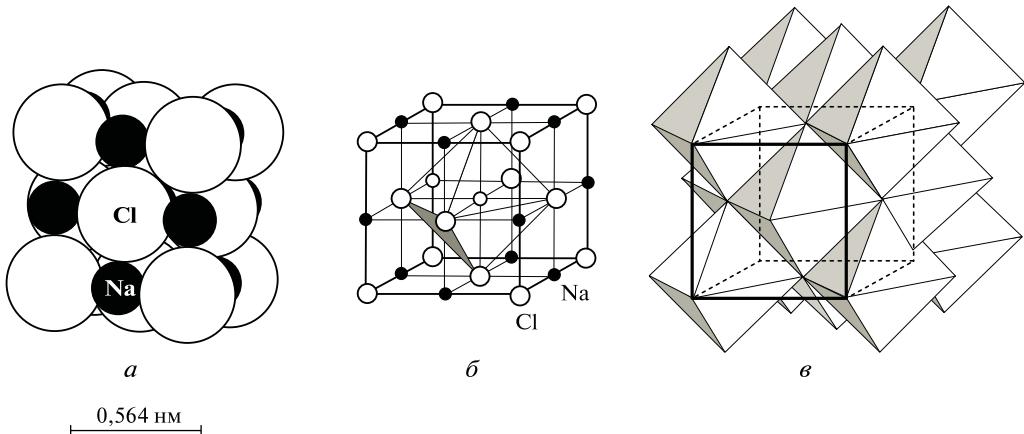
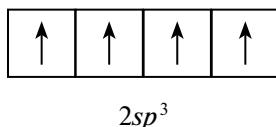
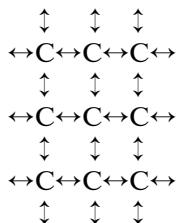


Рис. 1. Структура галита в шариковом изображении (*а*), в виде сфер (*б*) и полиэдров (*в*)

В алмазе один электрон промотируется (переходит) с *s*-орбитали на *p*-орбиталь, а распределение электронов оказывается таким: $1s^2 2s^1 2p^3$. В результате этого перехода возникает иная схема (здесь только для электронов с квантовым числом 2):



Каждый атом углерода в алмазе имеет четыре ковалентные связи, которые можно обозначить так: $C\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$. Все четыре электрона $2sp^3$ равнозначны друг другу. Такое явление называется гибридизацией. Связи ориентированы в пространстве по вершинам тетраэдра (рис. 2). Поэтому гибридная ковалентная химическая связь в алмазе направлена. В структуре минерала каждый атом углерода окружен четырьмя соседними, в свою очередь, каждый из них окружен четырьмя соседними атомами. Так получается бесконечная пространственная решетка алмаза, в его кристаллическом поле атомы углерода скреплены друг с другом только ковалентными связями:



Смешанная связь в кальците, кварце, форстерите имеет другие характеристики. Те же атомы углерода в кальците и прочих карбонатах связаны в комплексы $(CO_3)^{2-}$ иным способом. Здесь атом углерода теряет один электрон, который переходит к кислороду. В результате этого электроны распределяются в углероде следующим образом: $(1s^2 2s^1 2p^2)^+$, т. е. его химические связи смешанные:

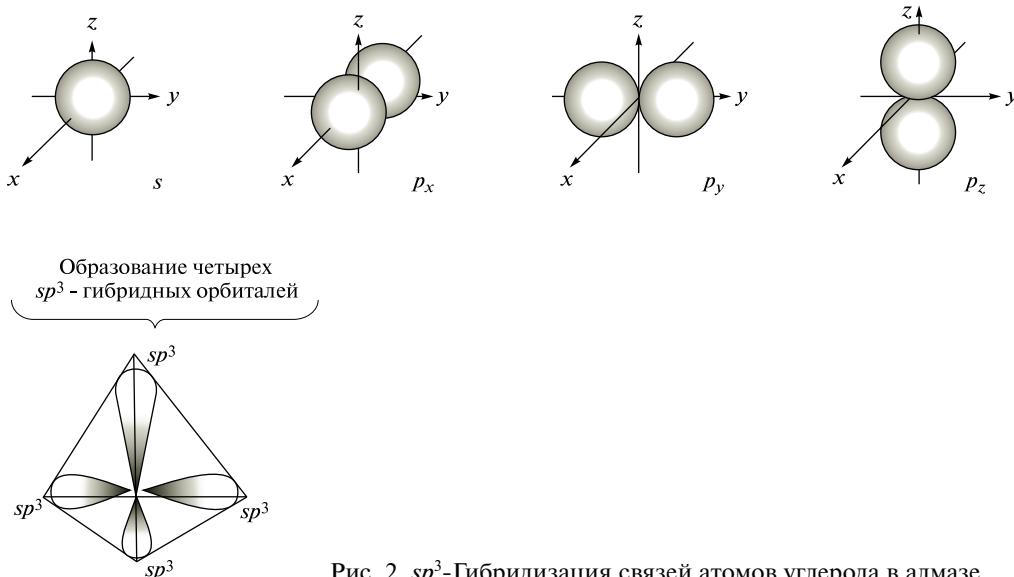


Рис. 2. sp^3 -Гибридизация связей атомов углерода в алмазе

три ковалентные, одна ионная. Вернее, связи одинаковые, но смешанного характера по всему кристаллическому полю минерала. Условно их можно изобразить так: $C^{\uparrow\uparrow\uparrow+}$. Кислород в кальците тоже характеризуется смешанными связями, на половину ковалентными, наполовину ионными: $O^{\uparrow-}$. Таким образом, связи внутри комплексного аниона $(CO_3)^{2-}$ тоже смешанные ионно-ковалентные: $(C^{\uparrow\uparrow\uparrow+}_3O^{\uparrow-}_2)^{2-}$, сам же комплекс связан с кальцием ионной химической связью. В итоге можно записать для кальцита: $Ca^{2+}(C^{\uparrow\uparrow\uparrow+}_3O^{\uparrow-}_2)^{2-}$.

Подобно углероду кремний в разных минералах всегда имеет валентность 4, но у него характер связей разный: $Si^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$, $Si^{\uparrow\uparrow\uparrow+}$, $Si^{\uparrow\uparrow++}$. Например, в кварце SiO_2 такая схема связей: $Si^{\uparrow\uparrow+}_3O^{\uparrow-}_2$; в форстерите она иная: $Mg^{2+}(Si^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}O^{\uparrow-}_4)$.

Примеры с углеродом и кремнием очень упрощены и схематизированы. На них мы пытались дать самую первую картину реальных химических связей в кристаллическом поле минералов и показать неадекватность друг другу связей между различными атомами и группировками атомов. В действительности картина связей в кристаллах еще сложнее из-за взаимного влияния атомов друг на друга. В изо-

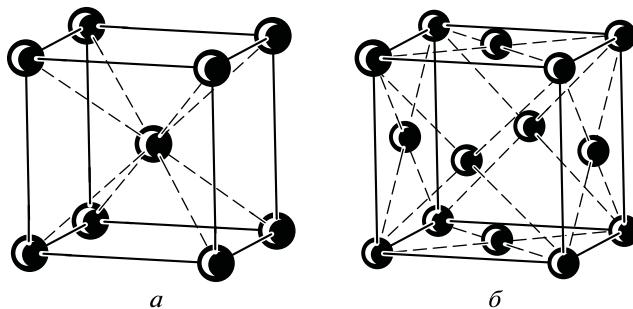


Рис. 3. Структуры металлов:
а — Fe- α ; б — Cu (H. Strunz, 1970)

лированном атоме для каждого электрона характерен свой уровень энергии. В кристаллическом поле минерала этот энергетический уровень как бы распадается (расщепляется) на несколько разных подуровней. Их число и значения энергий оказываются разными для одного и того же атома в разных кристаллических решетках и в разном окружении (см. гл. 8, рис. 44). Вариантов много, каждый вариант взаимного соседства по-своему влияет на характер и силу химических связей.

В трех приведенных ранее формулах кальцита, кварца, форстерита характер химической связи указан условными знаками. Но это не более чем схемы. В пределах кристаллического поля минерала связь едина, хотя сложна и характеризуется разным локальным распределением ее плотности и валентных усилий атомов в зависимости от его структурной позиции и окружения.

Металлическая связь в ее классическом виде проявляется в минералах — самородных металлах. Это медь, золото, серебро, железо и др. (рис. 3). Структуру каждого из них можно сложить из одинаковых по размеру сфер (шаров), между ними свободно перемещаются электроны.

Межмолекулярная (вандерваальсовая) связь в реальгаре обуславливает свойства этого минерала. В его кристаллической структуре имеются нейтральные молекулярные группировки (As_4S_4), связанные между собой остаточными (вандерваальсовыми) связями. Эти связи очень слабые, поэтому кристаллы реальгара нетвердые и хрупкие.

Типы кристаллических структур минералов

Структура любого минерала определяется позициями атомов в ней, а также типом межатомных химических связей. По Д. Ю. Пущаровскому (1999), распределение в пространстве химических связей может быть гомогенным и гетерогенным.

В гомогенных структурах атомы распределяются по всему пространству равномерно и подчиняются простому мотиву их повторяемости. Таковы, например, структуры меди Cu (с металлической связью во всем объеме кристаллической решетки), алмаза C (с ковалентной связью), галита NaCl (с ионной связью). Атомы находятся в одинаковом по отношению друг к другу соседстве, одинаковой по всей структуре взаимной координации. Такие структуры так и называются — координационными.

В гетерогенных структурах выделяются атомные группировки (или структурные единицы). Внутри них связи более прочны по сравнению с другими связями в кристаллической решетке. Такие атомные группировки, по Ж. Лима-да-Фария (1995), могут быть нольмерными (образованы отдельными атомами или их парами, тройками, кольцами и т. п.); одномерными (в них атомы соединяются в цепочки, ленты и т. п.); двухмерными (слоистыми); трехмерными (каркасными).

В целом, структуры минералов можно подразделить, вслед за Д. Ю. Пущаровским и В. С. Урусовым (1990), на следующие типы (более полное описание структур и их изображения приведены далее):

- структуры с гомогенным распределением связей (к ним относятся координационные структуры меди Cu, алмаза C, галита NaCl и т. п.);
- структуры с гетерогенным распределением связей, среди которых выделяют основные, цепочечные, слоистые и каркасные.

Островные структуры. В них «острова» могут быть нейтральными молекулами, например $(S_8)^0$ в сере, или комплексными радикалами, например $(SiO_4)^{4-}$ в форстерите $Mg_2(SiO_4)$, $(SO_4)^{2-}$ в гипсе $Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$ или $(CO_3)^{2-}$ в кальците $Ca(CO_3)$.

Цепочечные структуры. В них отдельные атомы или их группировки соединены в бесконечные цепочки. Например, в структуре стибнита Sb_2S_3 имеются цепочки состава $(Sb_2S_3)^0$. Среди силикатов примером минерала с цепочками $(Si_2O_6)^{4-}$ является диопсид $CaMg(Si_2O_6)$.

В структурах некоторых минералов цепочки могут группироваться в наноленты (по две, три и более цепочек) или нанотрубки тоже с разным числом цепочек и диаметром трубок (каналов).

Слоистые структуры. Классическими примерами являются графит C, молибденит MoS_2 , каолинит $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$. В их структурах имеются бесконечные листовые группировки состава, соответственно, $(C)^0$, $(MoS_2)^0$ и $(Si_2O_5)^{2-}$. Известны минералы, в которых одиночные ленты как бы гофрированы или даже «скручены» в нанотрубки с каналами внутри этих трубок.

Каркасные структуры. Примерами минералов с каркасной структурой являются кварц SiO_2 и микроклин $K(AlSi_3O_8)$. Они состоят из тетраэдров $(SiO_4)^{4-}$ в кварце и $(AlSiO_4)^{5-}$ в микроклине, объединенных через кислород в вершинах тетраэдров в бесконечный каркас.

Существует связь между описанными особенностями структуры минералов и их свойствами. Более всего она проявляется в морфологии кристаллов и зерен.

Минералы с координационными структурами, построенными по принципу кубической плотнейшей упаковки, образуют главным образом изометрические кристаллы и зерна. Для гексагональной плотнейшей упаковки характерны пластинчатые или удлиненные по одной оси кристаллы гексагональной или псевдо-гексагональной симметрии. Минералы с цепочечной структурой имеют шестоватую и даже игольчатую форму кристаллов низшей категории сингоний. Минералы слоистой структуры очень часто образуют пластинчатые кристаллы.

Следует отметить, что подразделение структур минералов на указанные типы условно. Имеется много минералов со структурами смешанного типа.

Водород в кристаллической структуре минералов

В состав примерно 3 000 из 4 500 минералов входит водород. В основном это кислородные соединения, лишь несколько десятков представлены углеводородами (например, $C_{24}H_{12}$) и другими органическими соединениями.

Присутствие водорода в минералах — кислородных соединениях устанавливают по выделению из них воды при нагревании: если порошок такого минерала прокаливать в стеклянной трубке, на ее более холодных стенках конденсируются капли воды. Как обычно, результаты определений дают в массовых процентах H_2O — это разница в весе (массе) пробы минерала до и после его нагревания. Обязательно делается проверка и вводится поправка на другие компоненты, тоже удаляющиеся из минерала при его нагревании (CO_2 , Cl_2 , F_2 и др.), если они, конечно, есть.

Воду, выделившуюся из порошка минерала при нагревании от 0 до 110 °C, называют гигроскопической и обозначают H_2O^{-110} или H_2O^- . Считают, что это влага,

поглощенная порошком, т. е. она не входит в структуру минерала. Воду, выделившуюся из порошка минерала при нагревании выше 110 °C, называют конституционной и обозначают $\text{H}_2\text{O}^{+110}$ или H_2O^+ .

Во-первых, водород так называемой конституционной воды может входить в структуру минерала в виде группировок H_2O , и это записывается, например, так: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эту «воду» ($2\text{H}_2\text{O}$) называют кристаллизационной, а сам минерал (в данном случае гипс) — кристаллогидратом. Во-вторых, водород может входить в структуру минерала в виде гидроксильных группировок (OH^-). Это записывается так: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (минерал гиббсит), $\text{AlO}(\text{OH})$ (минерал бёмит) и т. п. В-третьих, водород может присутствовать одновременно в двух позициях. Пример — минерал галлуазит $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Таковы идеальные схемы. Пока нет прямых методов для непосредственного определения позиции водорода в структуре минерала.

Координационное число

Координационным числом данного атома в структуре минерала называется число ближайших от него соседних атомов. Любой шар в плотнейшей упаковке имеет координационное число 12: шесть соседних шаров располагаются на том

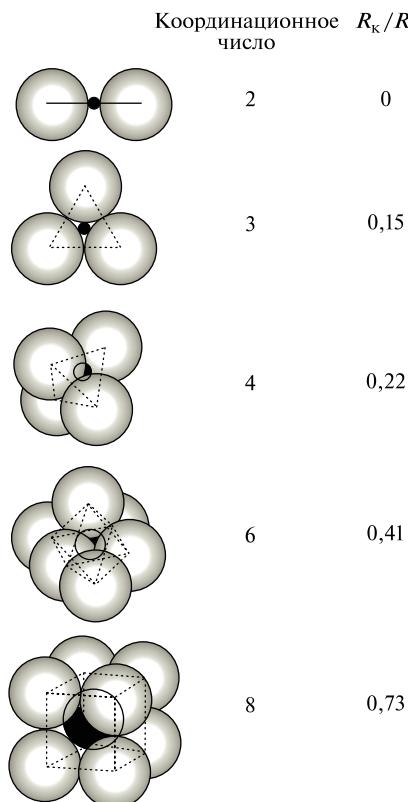


Рис. 4. Координационные числа и полиэдры, отношения радиусов катионов (R_{k}) и анионов (R_{a})

же уровне, три — наверху, три — внизу. Атомы, находящиеся в тетраэдрических пустотах, имеют четверную координацию, координационное число атомов в октаэдрических пустотах — 6.

Для атомов в идеальных упаковках возможны координационные числа 3, 4, 6, 8 (рис. 4), 12 (см. выше).

Идеальные плотнейшие упаковки атомов возможны только в структурах минералов с ненаправленными, т.е. полностью ионными или металлическими химическими связями между атомами. В минералах с ковалентными и смешанными связями число атомов-соседей может оказаться иным в зависимости от числа и положения валентных орбиталей.

В целом в структурах минералов оказываются допустимыми разные координационные числа — от 2 до 12.

Радиусы атомов и ионов в кристаллах

Первая система радиусов была предложена А. Ланде. В 1920 г. он измерил межъядерные расстояния (нм) в некоторых веществах со структурой типа NaCl: Mg-Se (0,273), Mn-Se (0,273), Mg-S (0,260), Mn-S (0,261), Mg-O (0,210), Mn-O (0,210). Приняв идею о плотнейшей упаковке атомов в кристаллах («шары» анионов и катионов касаются друг друга и сжаты плотнейшим образом), он на основе

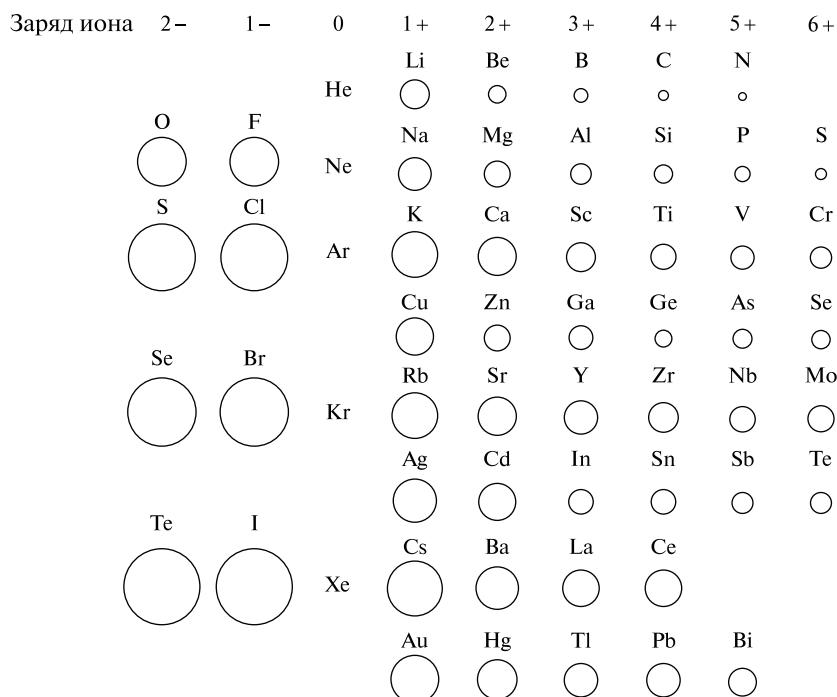


Рис. 5. Относительные размеры ионов в кристаллических решетках в системе радиусов Б. М. Гольдшмидта

простейших расчетов дал такие значения радиусов (нм): для S^{2-} — 0,183; Se^{2-} — 0,193; Mg^{2+} — 0,076.

В 1923 г. Вазашерна теоретически рассчитал значения радиусов фтора и кислорода — соответственно 0,133 и 0,132 нм. На основе этих цифр В. М. Гольдшмидт вычислил в 1926 г. радиусы (нм) ионов всех химических элементов, например: S^{2-} — 0,174; Se^{2-} — 0,191; O^{2-} — 0,132; F^- — 1,33; K^+ — 0,133; Na^+ — 0,098; Ca^{2+} — 0,106; Mg^{2+} — 0,078; Zn^{2+} — 0,83. Все эти значения даны для координационного числа 6.

Относительные размеры радиусов ионов показаны на рис. 5.

В основу системы радиусов Л. Полинга положено расстояние F-F в веществе NaF , это 0,231 нм. Отсюда он рассчитал радиус F (0,136 нм) и Na^+ (0,095 нм). Примеры других радиусов (нм) в системе Л. Полинга: S^{2-} — 0,184; Se^{2-} — 0,198; O^{2-} — 0,140; K^+ — 0,133; Ca^{2+} — 0,099; Mg^{2+} — 0,065; Zn^{2+} — 0,074 (здесь все значения даны для координационного числа 6).

Принципиально иная система радиусов была разработана В. Брэггом. В 1920 г. на основе экспериментального определения межъядерного расстояния S-S в пирите (0,205 нм) он принял для радиуса S^{2-} значение 0,103 нм. Далее он определил расстояние Zn-S в сфалерите (оно оказалось равным 0,235 нм) и Zn-O в цинките (0,197 нм). Отсюда В. Брэгг получил для радиуса Zn^{2+} значение 0,132 нм и для радиуса O^{2-} значение 0,065 нм (т. е. для O^{2-} в два раза меньше, чем по расчетам Вазашерны и Гольдшмидта, а для Zn^{2+} , наоборот, больше).

Постепенно стало ясно, что радиусы зависят от характера связей, валентности и координационного числа иона. В 1956 г. А. С. Поваренных показал, что радиусы одного и того же иона различны в соединениях разного химического типа и с разной химической связью (например, радиус Mg^{2+} в оксидах 0,072 нм, в сульфидах — 0,126 нм). Он вычислил свои радиусы для всех химических элементов.

Существует много систем радиусов: в одних, как в цифрах Гольдшмидта, кислород «большой», в других — «маленький». В настоящем учебнике автор использует значения радиусов по Р. Шенону и К. Приюту (1966). Это модифицированная система В. Гольдшмидта.

Молекулярные кристаллы

Выше рассмотрены вещества, кристаллические решетки которых состоят из атомов (анионов и катионов). К ним относится подавляющее большинство минералов. В редчайших случаях установлены молекулярные кристаллы. В них частицами, образующими кристаллическую решетку, являются молекулы.

Молекулярную структуру имеет природная сера моноклинной модификации. Она «собрана» из нейтрально заряженных кольцевых молекул S_8 (см. гл. 12). Связи внутри молекул ковалентные, между молекулами — преимущественно вандерваальсовы. В учебниках физики и химии в качестве классического примера такого вещества указывается лед. Природный лед представляет собой минерал.

Молекулярные решетки типичны для природных парафинов и других органических соединений. По словам Е. Н. Котельниковой (2006), как правило, кристаллы органических веществ состоят из молекул, которые выделяются своей геометрической обособленностью и сильными внутримолекулярными связями,

поэтому каждая молекулярная структура характеризуется внутримолекулярными (обычно ковалентными) и межмолекулярными (вандерваальсовыми и водородными или просто водородными) расстояниями, при этом межмолекулярные расстояния в два-три раза превосходят внутримолекулярные. При упаковке молекул выпуклость одной из них обязательно попадает во впадину другой — так природа стремится к осуществлению принципа плотнейшей упаковки (А. И. Китайгородский, 1971).

Полиморфизм и политипия

Вещества, имеющие один и тот же химический состав, но разную кристаллическую структуру, называются полиморфными. Каждая *полиморфная* модификация устойчива только в определенном интервале температур и давлений.

Явление полиморфизма широко распространено среди минералов. Так, например, элементарная сера кристаллизуется в ромбической и моноклинной сингониях; вещество SiO_2 — в тригональной (кварц- α), гексагональной (кварц- β) и других менее распространенных модификациях; самородный углерод кристаллизуется в кубической (алмаз) или гексагональной (графит) сингониях. Каждую полиморфную модификацию принято считать самостоятельным минералом.

Частным случаем полиморфизма является *политипия*. Она характерна для минералов слоистой структуры, например для слюд, хлоритов, минералов группы каолинита. В структурах этих минералов слои кремнекислородных тетраэдров могут, если они слабо связаны друг с другом, во-первых, разворачиваться друг относительно друга на некоторый угол, а во-вторых, смещаться («проскальзывать») друг относительно друга. В результате этого возникают разные структурные модификации одного и того же вещества.

Политипы описывают под общим названием, но с добавлением специального символа (мусковит- $2M_1$, мусковит- $3T$ и т. д.). Однако в минералогической терминологии и в настоящее времяочно бытуют старые термины «каолинит», «диккит», «накрит» по отношению к политипным модификациям одного и того же вещества $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$. Другой пример непоследовательности и условностей в номенклатуре минералов — название «вюртцит» для ZnS гексагональной сингонии. Дело в том, что структуры вюртцита и сфалерита можно трактовать как собранные из одинаковых слоев ZnS , но по-разному развернутых друг относительно друга, т.е. вюртцит и сфалерит можно считать политипами. Однако оба названия существуют. Аналогично алмаз и лонсдейлит можно считать политипами, хотя они имеют самостоятельные названия.

Фрагментарность строения и блочная сборка структур

В 1928 г. В. Тейлор и Дж. Вест расшифровали структуры химически сходных друг с другом минералов группы гумита. Оказалось, что они как бы собраны из двух одинаковых фрагментов (блоков, модулей). Это $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$ (минерал форстерит) и MgF_2 , которые в разных количественных пропорциях чередуются в структурах минералов (рис. 6):

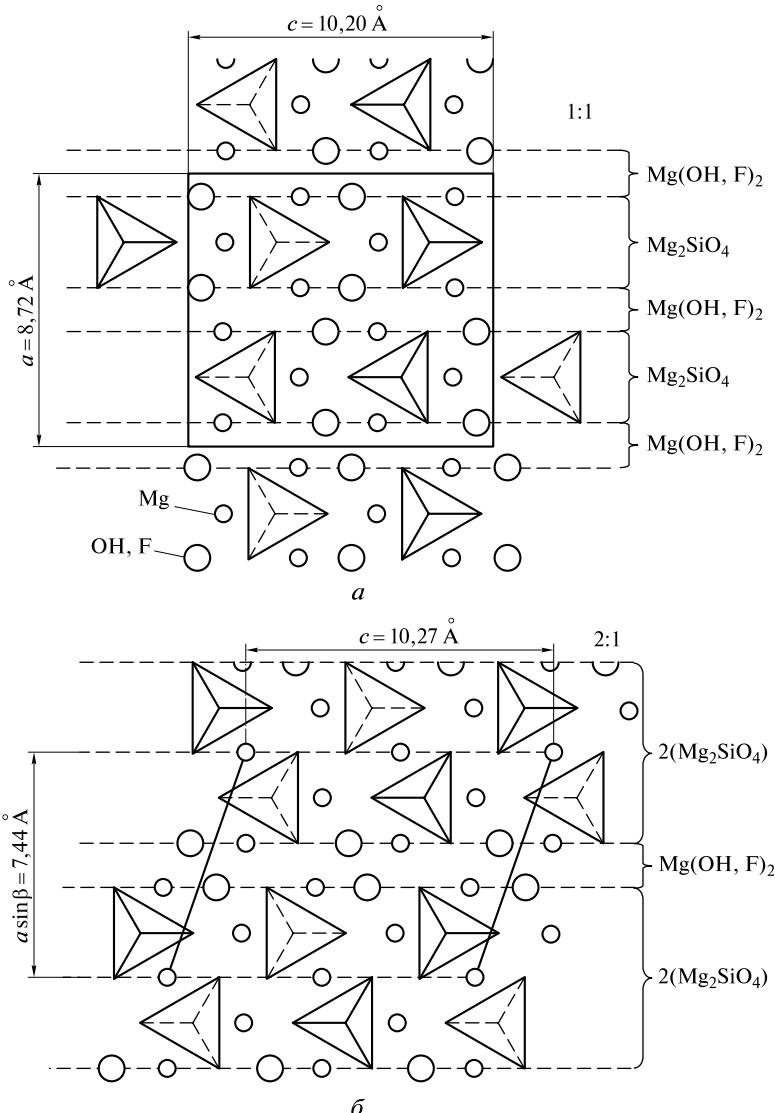


Рис. 6. Блочная сборка структур норбергита (а) и хондродита (б) из одинаковых фрагментов (модулей) (W. H. Taylor, J. West, 1928)

Минерал и формула

Норбергит $\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)\text{F}_2$

Хондродит $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$

Гумит $\text{Mg}_7(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$

Клиногумит $\text{Mg}_9(\text{SiO}_4)_4\text{F}_2$

Чередование

$\text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + \text{MgF}_2$, 1 : 1

$2\text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + \text{MgF}_2$, 2 : 1

$3\text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + \text{MgF}_2$, 3 : 1

$4\text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + \text{MgF}_2$, 4 : 1.

В 1950-х гг. Г. Донней и Дж. Донней объяснили такой же блочной сборкой структуру некоторых редкоземельных карбонатов. Они назвали это явление синтаксией. В 1970-х гг. А. Йохансен и Дж. Томпсон приложили идею сборки



В.А. Франк-Каменецкий
(1915 — 1994)

структур из фрагментов (модулей) к нескольким силикатам. Их как бы можно собрать из фрагментов (модулей) слюды (биотита) и пироксена, получив структуру амфиболя, а при других пропорциях — сходные структуры нескольких других минералов. Все вместе их называли биопириболами, а само явление — полисоматизмом («многотельностью»).

В 1980-х гг. В. А. Франк-Каменецкий, Н. В. Котов и Э. А. Гойло использовали идею блочной сборки структур для объяснения механизма природных переходов одних слоистых силикатов в другие.

Особые термины «фрагментарность строения» и «блочная сборка» были введены А. Г. Булахом и В. Г. Кривовичевым при издании на русском языке книги «Минералогическая энциклопедия» (под ред. К. Фрея; пер. с англ. А. К. Запольнова, А. П. Платуновой; под ред. А. Г. Булаха, В. Г. Кривовичева. — Л. : Недра, 1985). Идеи фрагментарности строения и блочной сборки удобны для наглядного сопоставления сложных кристаллических структур. Фрагментами могут быть слои, цепочки, ленты, островные группировки, сложно построенные блоки структуры.

Квазикристаллы

Квазикристаллы обладают пятерными и семерными осями и другими элементами симметрии, недопустимыми классической кристаллографией. Около 100 таких веществ получено искусственным путем в виде тончайших пленок. В природе известен пока один пример. Это зерна Cu-Zn-Fe-алюминиевого интерметаллида величиной 100 мкм, выявленные при специальном поисковом исследовании музейного образца вулканической породы с Корякского нагорья (Колыма), хранящегося во Флоренции.

Глава 3

ИЗОМОРФИЗМ И ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Определение

Среди минералов нет химически чистых веществ. Лишь условно можно разделить их на минералы постоянного и переменного состава. Свойство атомов (ионов или их группировок) замещать другие атомы (ионы или их группировки) в химических соединениях переменного состава называется изоморфизмом. Нужно особо отметить, что вхождение изоморфных примесей в минерал происходит без коренного изменения его кристаллической решетки.

Согласно В. А. Франк-Каменецкому, выделяются явления атомного (замещаются ионы на ионы, атомы на атомы) и блочного (замещаются группировками, комплексы атомов) изоморфизма. В этом учебнике рассмотрены только явления первого типа.

Физико-химические и ростовые факторы изоморфизма

Явления изоморфизма по-разному протекают в разных геологических средах и химических обстановках. Это было подмечено давно: В. И. Вернадский вывел 21 эмпирический ряд изоморфных замещений, по-разному выраженных в минералах поверхностных и глубинных зон земной коры (табл. 1).

Химическая обстановка. Естественным условием изоморфных замен во время роста индивидов минерала является некоторая критическая концентрация химического элемента в среде. Показательна пара $Mg_2(SiO_4)$ и $Ni_2(SiO_4)$. В лабораторных экспериментах удается получить соединения всех промежуточных составов. В природной среде, где образуется форстерит $Mg_2(SiO_4)$, — в ультраосновных магмах — концентрация Ni очень мала, а потому никель изоморфно входит в форстерит в небольшом количестве.

По мере роста кристаллов концентрации одних химических элементов падают, других — возрастают, а нередко меняются ритмически. Кристалл отвечает на это меняющимся вхождением в него изоморфной примеси. Возникают концентрическо-зональные, послойно-зональные и ритмически-зональные кристаллы. Так образуются, например, кристаллы драгоценного турмалина с Мадагаскара. Это сложный по составу силикат, разные цвета зон в его кристаллах обусловлены разными содержаниями изоморфной примеси марганца (придает кристаллу малиновый цвет) и железа (зеленый и буро-коричневый цвет).

Температура. Как правило, при высоких температурах изоморфные замещения проходят легче. Классический пример — калиево-натриевые полевые шпаты серии ортоклаз $K(AlSi_3O_8)$ — альбит $Na(AlSi_3O_8)$. При высоких температурах, кристал-

Таблица 1. Эмпирические ряды изоморфизма по В.И.Вернадскому

№ ряда	Место проявления*	Ряд изоморфизма
1a	1, 3	K, Rb, Cs
1б	3	K, Rb, Cs, Na
2	2, 3	Au, Ag, Cu, Hg, (Pb)
3	1	Ca, Sr, Ba, Pb
4a	1	Mg, Ni, Fe, Mn, Zn
4б	2, 3	Mg, Ni, Fe, Mn, Zn, Cd, Cu, Co, In
5a	1	Mn, Fe, Mg
5б	2, 3	Ca, Mn, Fe, Mg
6a	1	Co, Fe
6б	2	Co, Fe, Ni
7a	1	Al, Fe, Cr
7б	2	Al, Fe, Cr, Mn, Ti
7в	3	Al, Fe, Cr, Mn, Ti, (V)
8	1, 2, 3	Al, Mg, Fe
9	2, 3	As, Sb, Bi
10	2	Ge, Sn
11	1	P, V, As, (Sb)
12	1, 2	W, Mo, (Re)
13	2, 3	S, Se, Te
14	3	Os, Ru, Rh, Ir
15	2, 3	Pt, Pd, Ir, Rh, Fe, Cu, Ni
16a	1	Br, I, Cl, F
16б	3	Cl, F
17	3	O, F, OH
18a	1	Si, Al
18б	2, 3	Si, Al, Ti, (Zr), (Mn)
19	3	Zr, Hf, Th, U, Y, Ca, (Na)
20	2, 3	Nb, Ta, Ti, Sn, (Zr), (W)
21	2, 3	(SiO ₄) ⁴⁻ , (AlO ₄) ⁵⁻ , (PO ₄) ³⁻ , (SO ₄) ²⁻

* Минералы: 1 — кора выветривания; 2 — метаморфическая оболочка земной коры;
3 — магматическая оболочка земной коры.

лизуясь из магмы, может образоваться полевой шпат любого промежуточного состава. При понижении температуры происходит распад твердого раствора на две фазы, так как радиусы ионов Na (0,098 нм) и K (0,133 нм) различаются намного больше тех 15 %, которые отвечают геометрическому пределу изоморфизма по правилу Гrimма — Гольдшмидта.

Давление. Влияние давления различно и сложно. Все зависит от того, возрастает или уменьшается удельный объем вещества при вхождении в него изоморфной примеси. В первом случае более высокое давление препятствует, во втором — благоприятствует изоморфному вхождению примеси в минерал.

Ростовые факторы. Известно, что разные плоские сетки кристаллической решетки минерала по-разному адсорбируют вещество. Поэтому не эквивалентные друг другу секторы и сегменты единого кристалла могут характеризоваться разными наборами и концентрациями изоморфных примесей. В некоторых кристаллах драгоценного топаза это видно по голубой и винно-желтой окраскам разных секторов их роста.

Кристаллоструктурные условия изоморфизма и его типы

При изоморфных замещениях должны соблюдаться следующие условия.

1. Близость радиусов участвующих в изоморфных замещениях ионов и атомов. По правилу Гrimма — Гольдшмидта разность радиусов в простых ионных кристаллах обычно не превышает 15 % размера меньшего атома. Примерами таких пар ионов являются Zr^{4+} (0,072) \leftrightarrow Hf^{4+} (0,071), Mg^{2+} (0,072) \leftrightarrow Fe^{2+} (0,078), Nb^{5+} (0,064) \leftrightarrow Ta^{5+} (0,064). В скобках приведены радиусы катионов в нанометрах по Р. Шэннону и К. Приюту (для единообразия они даны для координационного числа 6).

2. Подобие в строении внешних электронных оболочек. Так, в паре равных по размерам ионов Fe^{2+} — Ni^{2+} имеется почти полная аналогия конфигурации внешних электронных оболочек атомов: у Fe это $3s^23p^63d^64s^2$, а у Ni — $3s^23p^63d^84s^2$. Пара Fe^{2+} и Ni^{2+} — классический пример химических элементов, легко участвующих в явлениях изоморфизма. В то же время, несмотря на одинаковую валентность Na^+ и Cu^+ , строение внешних электронных оболочек их атомов различно: Na — $2s^22p^63s$, Cu — $3s^23p^63d^{10}4s$. Химически они сильно отличаются и потому неизоморфны.

3. Сохранение электронейтральности кристаллической структуры минерала. По характеру компенсации валентностей выделяют изовалентный и гетеровалентный изоморфизм (табл. 2).

При изовалентном изоморфизме валентности ионов одинаковые. Например, в оливинах $(Mg, Fe^{2+})_2(SiO_4)$ ионы Mg^{2+} замещаются ионами Fe^{2+} . Это записывается в виде такой схемы: $Mg^{2+} \leftarrow Fe^{2+}$.

При гетеровалентном изоморфизме валентности ионов разные. По способу компенсации зарядов выделяют три его разновидности.

Пример проявления первой разновидности — сфалерит ZnS с химической примесью In^{3+} . Ионы Zn^{2+} (радиус 0,060 нм при координационном числе 4) в трех

узлах кристаллической решетки «уступают» место двум ионам In^{3+} (0,062 нм) и одной вакансии по схеме $3Zn^{2+} \leftrightarrow 2In^{3+} + \square$. Структура минерала становится дефектной. Это явление называют гетеровалентным изоморфизмом с появлением дырочных вакансий.

Примером проявления второй разновидности гетеровалентного изоморфизма может служить фиолетовый кварц (аметист). Его окраска обусловлена примесью железа (0,01 масс. %) и щелочных металлов. Считается, что железо входит в кристаллическую решетку кварца на место кремния по схеме $Si^{4+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ (радиус Si^{4+} 0,026 нм, радиус Fe^{3+} 0,049 нм при координационном числе 4). Для компенсации валентностей в межузельные пространства внедряются катионы щелочных металлов R^+ (структура кварца неплотная, в ней имеются «полости» сложной конфигурации). Общая схема изоморфизма такова: $Si^{4+} \leftrightarrow Fe^{3+} + R^+$. Изоморфизм происходит в ограниченных пределах из-за большой разницы в размерах радиусов кремния и железа, их явно разных свойств и нарушений структуры.

Примером проявления третьей разновидности гетеровалентного изоморфизма могут служить высокотемпературные плагиоклазы. Для них установлены все промежуточные разновидности между альбитом $Na(AlSi_3O_8)$ и анортитом $Ca(Al_2Si_2O_8)$. Изоморфизм проходит по схеме $Na^+ + Si^{4+} \leftrightarrow Ca^{2+} + Al^{3+}$.

Во всех трех разновидностях гетеровалентного изоморфизма должно соблюдаться правило соразмерности ионов.

Как видно, изоморфизм — сложное явление. Поэтому в одних минералах он может быть совершенным (см. пары магнезит — сидерит, альбит — анортит в

Таблица 2. Примеры изоморфизма и твердых растворов

Минерал, исходная формула	Схема изоморфизма (замещаемые атомы $\leftarrow \leftarrow$ входящие атомы)	Тип изоморфизма			Тип твердого раствора	Минерал, конечная формула
		по валентности	по числу атомов	по степени совершенства		
Магнезит $Mg(CO_3)$	$Mg^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$	Изовалентный	Двухатомный	Совершенный	Замещения	Сидерит $Fe(CO_3)$
Корунд Al_2O_3	$Al^{3+} \leftarrow Cr^{3+}$			Несовершенный		Рубин $(Al_{1,8}Cr_{0,2})_{\Sigma=2}O_3$
Сфалерит ZnS	$3Zn^{2+} \leftarrow 2In^{3+} + \square$	Гетеровалентный	Многоатомный	Вычитания	Сфалерит $(Zn_{0,97}In_{0,02})_{\Sigma=0,99}S$	
Кварц SiO_2	$Si^{4+} + \square \leftarrow \leftarrow Fe^{3+} + R^+$			Внедрения	Кварц (аметист) $(Si_{0,99}Fe_{0,01})_{\Sigma=1}R_{0,01}O_2$	
Альбит $Na(AlSi_3O_8)$	$Na^+ + Si^{4+} \leftrightarrow \leftrightarrow Ca^{2+} + Al^{3+}$	Совершенный	Замещения	Анортит $Ca(Al_2Si_2O_8)$		

табл. 2), в других он ограничен некоторыми пределами (см. корунд, сфалерит, кварц).

Твердые растворы и смешанные кристаллы

В физике и физической химии изоморфные смеси называют твердыми растворами или смешанными кристаллами. Различают два типа твердых растворов.

В твердых растворах первого типа атомы замещают друг друга в узлах кристаллической решетки. Примером такого смешанного кристалла является оливин ($(Mg, Fe^{2+})_2(SiO_4)$) с изовалентным изоморфизмом по принципу «атом на атом» по схеме $Mg^{2+} \leftarrow Fe^{2+}$. К твердым растворам и смешанным кристаллам этого же типа относятся плагиоклазы с гетеровалентным изоморфизмом по схеме $Na^+ + Si^{4+} \leftarrow Ca^{2+} + Al^{3+}$.

В твердых растворах второго рода изоморфные замещения сопровождаются образованием дефектов в кристаллической решетке. В одних случаях появляются дырочные вакансии. Таков сфалерит с примесью индия, вошедшего по схеме гетеровалентного изоморфизма $3Zn^{2+} \leftarrow 2In^{3+} + \square$. Из решетки «извлекается» атом, так получается твердый раствор вычитания. В других случаях внедряется лишний межузельный атом или ион, получаются твердые растворы внедрения. Приведенный ранее пример с кварцем (изоморфизм по схеме $Si^{4+} \leftarrow Fe^{3+} + R^+$) относится к твердым растворам внедрения.

Распад твердых растворов

В большинстве случаев степень совершенства изоморфизма уменьшается с падением температуры, поэтому при уменьшении температуры твердые растворы (смешанные кристаллы) часто распадаются на две разные по составу фазы. Они обычно имеют вид ламмелей или пластин, ориентированных параллельно друг другу и имеющих толщину от 1 мкм до нескольких миллиметров. Увидеть такие фазы можно в образцах амазонита — зеленого калиевого полевого шпата. Тело кристалла сложено фазой $K(AlSi_3O_8)$, жилочки и веретенообразные вrostки — фазой $Na(AlSi_3O_8)$. До распада это был смешанный кристалл (твердый раствор) состава $(K, Na)(AlSi_3O_8)$.

Ниже приводятся другие примеры распада первоначально единой гомогенной фазы на два минерала:

- Альбит — Анортит
- Нефелин — Кальцилит
- Гематит — Ильменит
- Магнетит — Ильменит
- Борнит — Халькопирит
- Кальцит — Стронцианит.

Глава 4

ФОРМУЛЫ МИНЕРАЛОВ

Идеальные формулы минералов

Существует много способов написания формул минералов. Они не только характеризуют состав, но и с помощью особых приемов (скобки разных видов, последовательность в написании химических элементов, указание координационного числа катиона, его валентности, типа химической связи и т.д.) отражают разные особенности кристаллической структуры минерала. Как показывает практика, наиболее ясны и чаще употребляются идеальные формулы минералов, например, $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ для кальцита, $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$ для форстерита, CuFeS_2 для халькопирита. Они отвечают теоретически чистым химическим веществам (минералам). Такие формулы приведены в справочниках Дж. Дэна, Х. Штрунца, Е. И. Семенова, учебниках А. Г. Бетехтина, Е. К. Лазаренко. В этом учебнике им отдано предпочтение.

Частные формулы минералов

Частные формулы отражают фактический состав минерала в данной пробе, например $(\text{Zn}_{0,80}\text{Fe}_{0,20})_{\Sigma=1,00}\text{S}$ для какого-то конкретного образца сфалерита. Также ее называют эмпирической формулой (т.е. выведенной из результатов анализа данной пробы минерала). В скобках указаны атомы одной структурной позиции, они располагаются в порядке убывания коэффициентов.

Изоморфные замены могут происходить в разных структурных позициях одновременно, тогда частные формулы будут иметь сложный вид. Так, для изоморфной смеси диопсида $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, геденбергита $\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ и жадеита $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ частная формула может быть, например, такой: $(\text{Ca}_{0,92}\text{Na}_{0,08})_{\Sigma=1,00}(\text{Mg}_{0,70}\text{Fe}_{0,22}\text{Al}_{0,08})_{\Sigma=1,00}(\text{Si}_2\text{O}_6)$.

Расчет формулы минерала

Состав минералов определяется в лабораториях разными методами аналитической химии. Результаты традиционно приводят в весовых (массовых) процентах (табл. 3). Известен способ изображения составов в атомных процентах. Он редко используется, хотя дает цифры, более наглядные для минералога и геохимика, чем весовые проценты оксидов. По атомным процентам легко видны истинные количественные соотношения химических элементов в составе минерала (табл. 4). Еще более наглядны в этом отношении формулы минералов.

Таблица 3. Пример записи химического состава минералов, вес. %

Минерал, формула		Содержания, вес. %				
		MgO	FeO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Шпинель	MgAl ₂ O ₄ = MgO · Al ₂ O ₃	28,2	—	71,8	—	—
Магнезиохромит	MgCr ₂ O ₄ = MgO · Cr ₂ O ₃	20,9	—	—	79,1	—
Хромит	FeCr ₂ O ₄ = FeO · Cr ₂ O ₃	—	32,1	—	67,9	—
Магнетит	FeFe ₂ O ₄ = FeO · Fe ₂ O ₃	—	31,0	—	—	69,0

Таблица 4. Сравнение состава минералов из табл. 3, ат. %

Минерал, формула		Содержания, ат. %					
		Mg	Fe ²⁺	Al	Cr	Fe ³⁺	O
Шпинель	MgAl ₂ O ₄						
Магнезиохромит	MgCr ₂ O ₄						
Хромит	FeCr ₂ O ₄						
Магнетит	FeFe ₂ O ₄						

Чтобы перейти от весовых процентов к формуле минерала, надо выполнить ряд вычислений, показанных ниже на примере пробы диопсида, изученной лабораторными методами (табл. 5). Сумма цифр в результатах анализа (100,02 %) лежит в пределах допустимых погрешностей (99,7 – 100,5 %). Теоретическая (идеальная) формула минерала — CaMg(Si₂O₆), но, судя по результатам анализа (см. табл. 5), изученный диопсид содержит в своем составе также Na, Fe, Al. Вычисление его конкретной эмпирической формулы ведется в такой последовательности (см. табл. 5).

1. Рассчитывают молекулярные количества оксидов. Для этого весовой процент оксида делят на его молекулярный вес ($1,84 : 101,94 = 0,0180$ для Al₂O₃).

2. Находят атомные количества катионов. Для этого молекулярное количество оксида умножают на коэффициент катиона в формуле оксида ($0,0180 \cdot 2 = 0,0360$ для Al₂O₃).

3. Находят атомные количества кислорода в каждом оксиде. Для этого молекулярное количество каждого оксида умножают на коэффициент кислорода в нем ($0,0180 \cdot 3 = 0,0540$ для Al₂O₃).

4. Суммируют атомные количества кислорода (в данном примере — 2,6986).

5. Находят общий делитель. Для этого сумму атомных количеств кислорода делят на число его атомов в идеальной формуле минерала (в случае диопсида — CaMg(Si₂O₆), отсюда $2,6986 : 6 = 0,4498$).

6. Находят коэффициент в формуле для каждого атома. Для этого его атомное количество делят на общий делитель ($0,0360 : 0,4498 = 0,080$ для Al³⁺).

Таблица 5. Расчет формулы диопсида

Компоненты	Содержание, вес. %	Молекулярный вес	Молекулярное количество	Атомное количество		Коэффициент в формуле	Заряды
				катионов	кислорода		
Na ₂ O	1,12	61,98	0,0181	0,0362	0,0181	0,080	0,080
CaO	23,21	56,08	0,4139	0,4139	0,4139	0,920	1,840
MgO	12,70	40,32	0,3150	0,3150	0,3150	0,700	1,400
FeO	7,11	71,85	0,0990	0,0990	0,0990	0,220	0,440
Al ₂ O ₃	1,84	101,94	0,0180	0,0360	0,0540	0,080	0,240
SiO ₂	54,04	60,09	0,8993	0,8993	1,7986	2,000	8,000
Сумма	100,02	—	—	—	2,6986	—	12,000

Общий делитель: 2,6986 : 6 = 0,4498.
Итоговая формула минерала: (Ca_{0,92}Na_{0,08})_{Σ=1,00}(Mg_{0,70}Fe_{0,22}Al_{0,08})_{Σ=1,00}(Si₂O₆).
Заряды: Σ₊ = 12,00; Σ₋ = 12,00.

7. Выписывают формулу.

8. Проверяют баланс зарядов. Суммы положительных и отрицательных зарядов должны совпадать. В данном примере: Σ₊ = 11,99; Σ₋ = 12,000. Формула рассчитана без арифметических ошибок.

Минальный состав минералов

Состав минералов — твердых растворов как бы отвечает смеси молекул — ZnS и FeS в сфалерите, CaMg(Si₂O₆), CaFe(Si₂O₆) и NaAl(Si₂O₆) в пироксене. Это гипотетические молекулы, на самом деле кристаллическая решетка минерала гомогенна. Такие гипотетические молекулы называют *миналами*.

Пользуясь понятием миналов, можно изобразить состав минерала графически. Для этого сначала надо рассчитать по частной формуле минерала его минальный состав. Результаты приводят в молекулярных процентах.

Ниже рассмотрен ряд примеров.

Сфалерит (Zn_{0,80}Fe_{0,20})_{Σ = 1,00}S как бы состоит из 80 мол. % минала ZnS и 20 мол. % минала FeS. Этому составу графически на рис. 7, а отвечает точка 1 на прямой.

В изумруде Be₃(Al_{1,85}Cr_{0,15})_{Σ = 2,00}(Si₆O₁₈) количественные соотношения миналов можно найти по позиции (Al_{1,85}Cr_{0,15})_{Σ = 2,00}. Если Σ = 2,00 принять за 100 %, то на долю хромового минала Be₃Cr₂(Si₆O₁₈) придется 7,5 мол. %, на долю собственно бериллового минала Be₃Al₂(Si₆O₁₈) — 92,5 мол. %. Этому составу на рис. 7, б отвечает точка 2 на прямой.

Пироксен (Ca_{0,80}Na_{0,20})_{Σ = 1,00}(Mg_{0,70}Fe_{0,10}Al_{0,20})_{Σ = 1,00}(Si₂O₆) можно трактовать как смесь трех молекул (миналов): диопсидовой CaMg(Si₂O₆), геденбергитовой

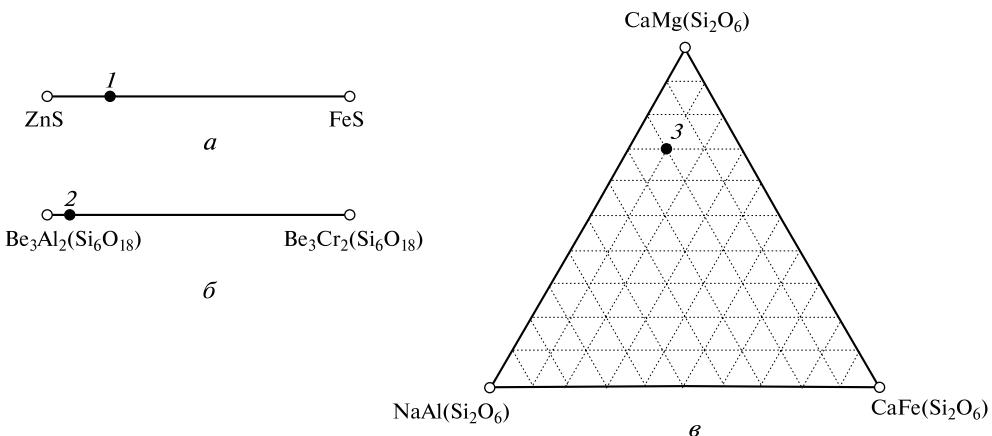


Рис. 7. Графическое изображение химического состава минералов для двух- (а, б) и трехкомпонентных (в) изоморфных смесей.

Пояснения см. в тексте

$\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ и жадеитовой $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Их содержания легко определить по группе $(\text{Mg}_{0,70}\text{Fe}_{0,10}\text{Al}_{0,20})_{\Sigma=1,00}$. Если $\Sigma = 1,00$ принять за 100%, то доля минала жадеита составляет 20, геденбергита — 10, диопсида — 70 мол. %. Этому соотношению отвечает точка 3 внутри треугольника на рис. 7, в.

Упрощенные формулы минералов

Во многих справочниках и научных работах для минералов приводят формулы с указанием всех бывающих в его составе изоморфных примесей. Например, для сфалерита ($\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{In}, \text{Tl} \dots$) $(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$, для шпинели ($\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn} \dots$) $(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr} \dots)_2\text{O}_4$.

Такие формулы, несмотря на громоздкость, называют *упрощенными* (англ. *simplified*). Они действительно упрощают и обобщают черты состава минерала.

Проверка формулы минерала

Первая проверка правильности химической формулы всегда состоит в сравнении числа положительных и отрицательных зарядов. Они должны быть равными, т. е. заряды должны быть полностью взаимно сбалансированы. Все формулы в учебниках химии всегда отвечают этому правилу. Так, в CO_2 положительный заряд углерода полностью скомпенсирован отрицательными зарядами двух атомов кислорода.

В качестве примера можно проверить на соблюдение этого правила формулу эльбита $\text{Na}(\text{Li}, \text{Al})_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$. Из формулы следует, что Li изоморфно замещается алюминием в разных количествах, хотя лития всегда больше, чем алюминия. Нужно обозначить заряды в формуле: $\text{Na}^{1+}(\text{Li}, \text{Al})_3^{w+}\text{Al}_6^{18+}(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}(\text{BO}_3)_3^9(\text{OH})_4^4$. Заряды будут сбалансированы только в том случае, если $w = 6$. Пусть коэффициент

у лития x , а у алюминия y . Можно составить такую систему из двух уравнений: $x + y = 3$ (по коэффициентам атомов); $x + 3y = 6$ (по зарядам). Ее решение дает единственный ответ: $x = 1,5$; $y = 1,5$. Это означает, что для эльбайта единственна формула $\text{Na}(\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{1,5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$. Именно такова формула эльбайта в этом учебнике.

Для романешита и других оксидов марганца (в природе их много) во многих книгах и справочниках в формулах в одной скобке объединяются атомы марганца разной валентности. В качестве примера можно привести следующую формулу: $(\text{Ba}^{\cdot}, \text{H}_2\text{O})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_5\text{O}_{10}$. Чтобы уравнять валентности, идеальную формулу этого минерала нужно писать так: $(\text{Ba} \cdot n \text{H}_2\text{O})(\text{Mn}_3^{4+}\text{Mn}_2^{3+})\text{O}_{10}$.

ЧАСТЬ II

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ И ОБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ В ПРИРОДЕ

Глава 5

МНОГООБРАЗИЕ МИНЕРАЛЬНОГО МИРА

Границы между минералами в изоморфных сериях

Название главы повторяет широкую формулировку проблемы болгарским минералогом М. Малеевым. В главе обсуждаются выбор границ между минералами, основы их классификации, распространенность минералов разного состава в природе. Особая проблема — место и роль некристаллических веществ и наночастиц в многообразии минерального мира.

Минералы почти всегда имеют переменный химический состав. В природе они образуют непрерывные или прерывные изоморфные серии. Какой состав считать идеальным, какой типичным, какую формулу приписать всему естественному ряду меняющихся по составу природных веществ единой структуры? Это сложная научная проблема. Имеются разные предложения. Например, все природные минералы ряда форстерит $Mg_2(SiO_4)$ — фаялит $Fe_2(SiO_4)$ можно считать единым минералом. А можно, например, изучить статистику встречаемости составов, выделить наиболее частые и принять их в качестве отдельных минералов в ряду форстерит — фаялит.

В настоящее время чаще всего используется следующее формальное правило. В естественном ряду двойных изоморфных смесей (твердых растворах), например в изоморфной серии форстерит $Mg_2(SiO_4)$ — фаялит $Fe_2(SiO_4)$, искусственно различают два минерала: форстерит с составом $(Mg, Fe)_2(SiO_4)$ и фаялит с составом $(Fe, Mg)_2(SiO_4)$. Так, минерал состава $(Mg_{1,85}Fe_{0,25})_{\Sigma=2,00}(SiO_4)$ относят к форстериту.

Более сложный пример: общая формула гранатов имеет вид $R_3^{2+}R_2^{3+}(SiO_4)_3$. Они кристаллизуются в кубической сингонии в форме ромбододекаэдров, тетрагон-триоктаэдров, встречаются в неправильных зернах и сплошных массах. Это объясняется широкими вариациями химического состава гранатов вследствие изоморфизма. Природные составы трех из них — гроссуляра, андрадита, уваровита — можно изобразить на треугольной диаграмме (рис. 8). Среди гроссуляров и андрадитов есть минералы с любыми соотношениями количеств железа и алюминия. Они образуют изоморфный ряд минералов, особый рой точек лежит слева вверху. Условные границы между тремя минералами показаны тремя линиями — медианами, исходящими из центра треугольника.

На практике и особенно часто в учебниках минеральным видам приписываются формулы химически чистых веществ, например для гроссуляра — $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$,

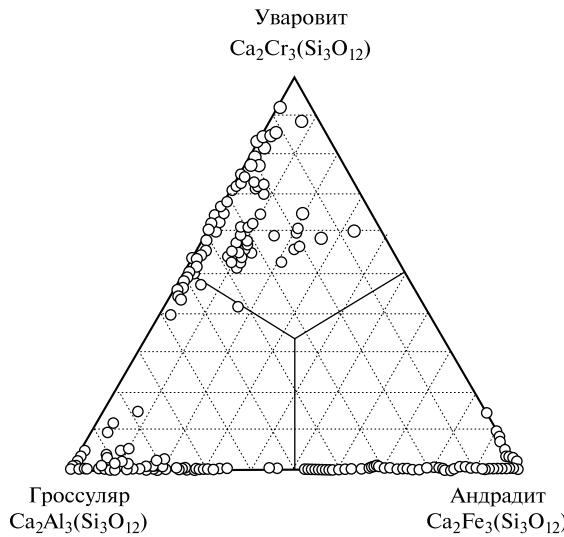


Рис. 8. Треугольник состава гранатов (П. Б. Соколов, О. И. Фарафонова, 1996).

Поля трех гранатов разделены медианами, исходящими из центра треугольника

но фактически его конкретные формулы в частных случаях могут быть, например, такими: $\text{Ca}_3(\text{Al}_{1,90}\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,05})_{\Sigma=2,00}(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{Al}_{1,50}\text{Fe}_{0,40}\text{Cr}_{0,10})_{\Sigma=2,00}(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{Al}_{1,02}\text{Fe}_{0,97}\text{Cr}_{0,01})_{\Sigma=2,00}(\text{SiO}_4)_3$.

Химические, структурные, химико-структурные разновидности минералов

Среди минералов можно выделять разновидности по химическому составу и структурным особенностям. Как следствие этих различий минералы могут отличаться по своим физическим свойствам, морфологии кристаллов и т. п.

Химические разновидности. Они отличаются друг от друга некоторыми отклонениями состава от идеальной (предельной) химической формулы. Так, например, среди гранатов для гроссуляра можно выделить железистые и хромсодержащие разновидности, для доломита известны его железистые разновидности и т. д.

Структурные разновидности. Топологически близкие полиморфы данного минерала, отличающиеся некоторыми особенностями их структуры, называют структурными разновидностями. Самый простой пример — правый и левый кварц. Их структуры топологически подобны друг другу, но относятся к разным группам симметрии. Это две структурные разновидности одного и того же минерала. Более того, кристаллическая решетка кварца в условиях механических деформаций искается, приобретает иную симметрию, поэтому у зерен появляются явно аномальные оптические свойства. Это также структурные разновидности кварца. То же самое относится и к анальциму, который кристаллизуется в кубической, тетрагональной, ромбической, тригональной и триклинической сингониях, что обусловлено разной степенью упорядоченности в расселении Si и Al в структуре минерала.

Минерал кубической сингонии гроссуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ относится к группе граната. Известны его химические разновидности, по-разному обогащенные Fe^{3+} , это отражено в формуле $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})_{\Sigma=2}(\text{SiO}_4)_3$. Также известно, что симметрия кристаллической решетки гроссуляра при ростовых и механических деформациях аномально отклоняется от идеальной кубической, при этом возникают модификации минерала тетрагональной, ромбической или триклиновой сингонии. Они являются структурными разновидностями гроссуляра.

К структурным разновидностям одного минерального вида относятся минералы, различающиеся степенью упорядоченности расселения атомов в структуре. Например, калиевые полевые шпаты микроклин, ортоклаз, санидин имеют общий состав $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, топологически идентичные структуры, но отличаются характером расселения Al , что приводит к их разной сингонии. Санидин и ортоклаз моноклинные $C/2m$, микроклин — триклинистый $C\bar{1}$.

Химико-структурные разновидности. Известны случаи изоморфизма, сопровождающиеся образованием так называемых твердых растворов второго рода: в минерале появляются ваканции или примесные атомы входят в свои особые структурные позиции, которые не заняты в минерале идеального состава. Примером первого случая является входжение In^{3+} в сфалерит и появление дырочных вакансий в его структуре (см. табл. 2). Второй случай типичен для минералов с неплотными кристаллическими структурами. Например, амфибол тремолит $\square\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$ всегда имеет в своей структуре свободные вакантные позиции. Они обозначены в формуле символом \square . Их может частично занять Na^+ по схеме изоморфизма $\square + \text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Na}^+ + \text{Na}^+$. Натрий расселяется по позициям кальция и занимает свои особые новые позиции \square . Так возникает химико-структурная разновидность тремолита, обогащенная натрием.

Классификация минералов. Минеральные виды

Современные основы систематики минералов как химических соединений заложены Й. Я. Берцелиусом (Швеция) в 1810-х гг. Полностью для всех существующих минералов она создана Дж. Д. Дэна (США) в 1850-е гг. и используется с усовершенствованиями и дополнениями до настоящего времени. Другая широко используемая классификация минералов создана Х. Штрунцем (Германия) в 1940-е гг. и в ней уже учтены структуры минералов. В СССР и России получили признание классификации, разработанные в разные годы Г. П. Барсановым, А. Г. Бетехтиным, Г. Б. Бокилем, А. А. Годовиковым, Е. К. Лазаренко, А. С. Марфуниным, А. С. Поваренных.

В классификациях используется понятие «минеральный вид». Можно рассортировать минералы как физически существующие реальные предметы природы и положить вместе все образцы кварца, включая горный хрусталь, аметист, морион, цитрин, а отдельно — все образцы корунда, рубина, сапфира любого цвета, представленные кристаллами и зернами разных морфологии и размера. Но в классификации будет только одна позиция для минерального вида «кварц» и одна позиция для минерального вида «корунд». В ней минеральные виды «кварц» и «корунд» отражают умозрительное и усредненное представление о том, что есть именуемые так единицы классификации в их телесном многообразии. Каждому минеральному виду приписывается его идеальная химическая формула, в приведенном примере — SiO_2 и Al_2O_3 .

В настоящем учебнике использована классификация А. Г. Булаха, В. Г. Кривовичева, А. А. Золотарева (2008). Все множество минеральных видов по химическому принципу разбито на типы, а типы — на классы. Они названы в табл. 6. Численное распределение минералов по ним иллюстрируется рис. 9 и 10. Как видно, наибольшее многообразие минералов приходится на тип кислородных соединений, наименьшее — на силициды, фосфиды, карбиды, нитриды — их в сумме чуть более 20—30, они не входят в учебные программы по минералогии и потому не включены в табл. 6.

Таблица 6. Химические типы и классы минералов (А. Г. Булах, В. Г. Кривовичев, А. А. Золотарёв, 2008)

Класс	Пример	Формула
<i>Тип I. Простые вещества</i>		
1. Металлы	Медь	Cu
2. Полуметаллы	Мышьяк	As
3. Неметаллы	Алмаз	C
4. Интерметаллиды	Изоферроплатина	Pt ₃ Fe
<i>Тип II. Сернистые соединения и их аналоги</i>		
1. Простые сульфиды	Халькозин	Cu ₂ S
2. Сложные сульфиды	Халькопирит	CuFeS ₂
3. Сульфосоли	Тетраэдрит	Cu ₁₂ (SbS ₃) ₄ S
4. Персульфиды	Пирит	Fe(S ₂)
<i>Тип III. Кислородные соединения</i>		
1. Простые оксиды	Кварц	SiO ₂
2. Сложные оксиды	Шпинель	MgAl ₂ O ₄
3. Гидроксиды	Брусит	Mg(OH) ₂
4. Силикаты и их аналоги	Форстерит	Mg ₂ (SiO ₄)
	Диопсид	CaMg(Si ₂ O ₆)
	Тремолит	Ca ₂ Mg ₅ (Si ₄ O ₁₁) ₂ (OH) ₂
	Мусковит	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂
	Микроклин	K(AlSi ₃ O ₈)
5. Фосфаты, арсенаты, ванадаты	Фторапатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
	Эритрин	Co ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O
	Тюямунит	Ca(UO ₂) ₂ (V ₂ O ₈) · 8H ₂ O

Класс	Пример	Формула
6. Сульфаты	Гипс	$\text{Ca}_2(\text{SO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
7. Хроматы	Крокоит	$\text{Pb}(\text{CrO}_4)$
8. Вольфраматы, молибдаты	Шеелит	$\text{Ca}(\text{WO}_4)$
	Повеллит	$\text{Ca}(\text{MoO}_4)$
9. Бораты	Котоит	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$
10. Карбонаты	Кальцит	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$
11. Нитраты	Селитра	$\text{K}(\text{NO}_3)$
<i>Тип IV. Галоидные соединения</i>		
1. Фториды	Флюорит	CaF_2
2. Хлориды	Галит	NaCl
<i>Тип V. Органические соединения</i>		
См. классификацию в гл. 24	—	—

Деление типов и классов на более низкие таксоны показано в ч. III учебника. Классы разделены на основе химического состава и структуры минералов на подклассы. На этой же основе выделены группы. В них входят минеральные виды. Ниже по отношению к минеральному виду располагаются разновидности — структурные, химические, структурно-химические. Термин «разность» не используется в настоящем учебнике.

Итак, хотя классифицируют минералы, обобщая их признаки, вводят представление о минеральных видах. Здесь необходимо обратить внимание на лексику научного языка. Поскольку минералы реально существуют в природе, а минеральные виды — только «на бумаге» (по Д. П. Григорьеву, 1992), то нельзя говорить: «Рудная жила сложена кварцем и другими минеральными видами», надо: «Рудная жила сложена кварцем и другими минералами». Нельзя писать: «последователь-

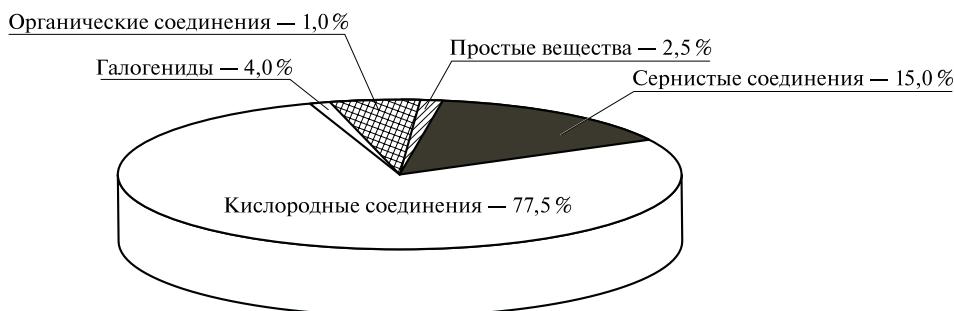


Рис. 9. Числа минералов по их химическим типам (А. Г. Булах, 1996)

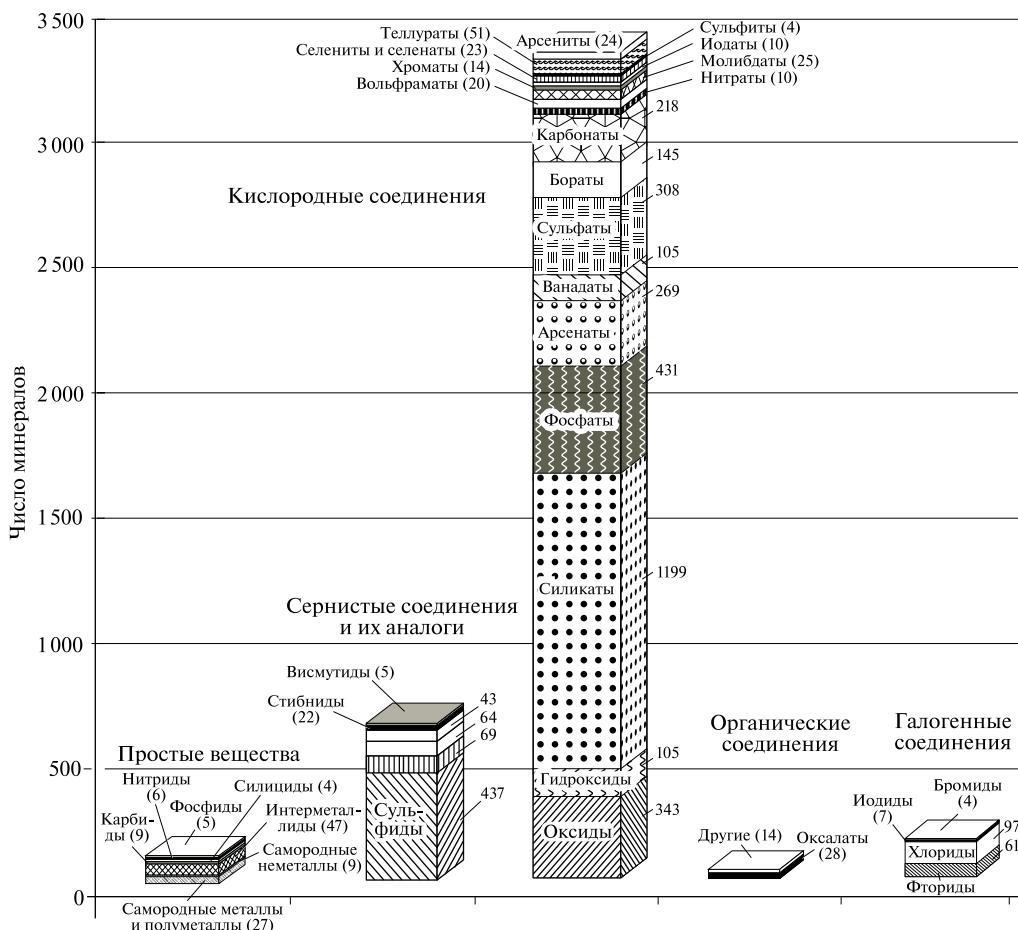


Рис. 10. Числа минералов по их химическим классам (В. Г. Кривовчев, 2008)

ность кристаллизации минеральных видов», «эти минеральные виды не добываются», надо: «последовательность кристаллизации минералов», «эти минералы не добываются». Неверно высказывание: «В витринах музея есть выставка новых минеральных видов»; лучше: «В витринах музея есть выставка новых минералов, отнесенных к самостоятельным минеральным видам» или проще: «Выставка новых минералов». И совсем нелепо звучало бы: «Горный музей — это выставка химических соединений» или «Горный музей — это выставка минеральных видов», вместо естественного и правильного: «Горный музей — это выставка минералов».

Распространенность минералов разного химического состава

Неоднородность распределения химических элементов в протопланетном веществе Солнечной системы предопределила существенную разницу в наборе минералов, выявленных на внешних и внутренних планетах (рис. 1 цв. вкл.).

Планеты земной группы. На поверхности Меркурия, Венеры, Марса и на Луне обнаружены обычные земные горные породы и минералы — силикаты и оксиды. По спектрам отражения на Меркурии выявлены анартозиты, на Венере — базальты и оливиновые габбро-нориты, на Марсе — андезит, кристаллические H_2O (лед) и CO_2 , магнетит, пирротин, водные сульфаты кальция, магния, железа и карбонат магния, нонtronит, каолинит и др.

Внешние планеты. На них выявлены совсем другие природные кристаллические вещества (формально — минералы): S (крист.) и SO_3 (крист.) на поверхности спутника Юпитера Ио; H_2O на поверхности Юпитера, Европы, Ганимеда и Калисто, в кольцах Сатурна, на поверхности Ариэля и Миранды (спутники Урана); CH_4 (крист.) на поверхности Плутона; N_2 (крист.) на поверхности Тритона (спутник Нептуна). Возможно, что планеты-гиганты состоят из небольшого каменного или металлокаменного ядра, окруженного громадными флюидной и газовой оболочками.

Кометы. Их ядра состоят из тончайшей «пыли» и частиц льда, диспергированных в газе.

Метеориты. В них обнаружено около 100 минералов. Главными в каменных и железных метеоритах являются оливин, пироксен, плагиоклаз, самородное железо, троилит FeS , шрейберзит $(Fe, Ni)_3P$ и графит, в некоторых специфических углеродистых метеоритах — оливин, монтморилонит, серпентин, хлорит, а также углеродистое аморфное вещество. Есть неизвестные на Земле минералы весьма специфического химического состава CrN , TiN , $(Fe, Ni)_2P$, $FeCr_2S_4$, CaS , Cr_3S_4 , Si_2N_2O и др.

Земля. Практически все известные в настоящее время минералы (около 4 500) встречаются на Земле. Общая масса всего этого многообразия минералов бесконечно мала по сравнению с массой самой Земли и относится к ее тончайшей «наружной пленке» — земной коре. Главные минералы в ней — полевые шпаты и кварц, значительна роль пироксенов и оливина (рис. 11).

В земной коре наиболее многочисленны те минералы, в которые входят кислород и водород. Затем числа минералов убывают — этот ряд чисел частично совпадает с убыванием кларков химических элементов (рис. 12). Исключений

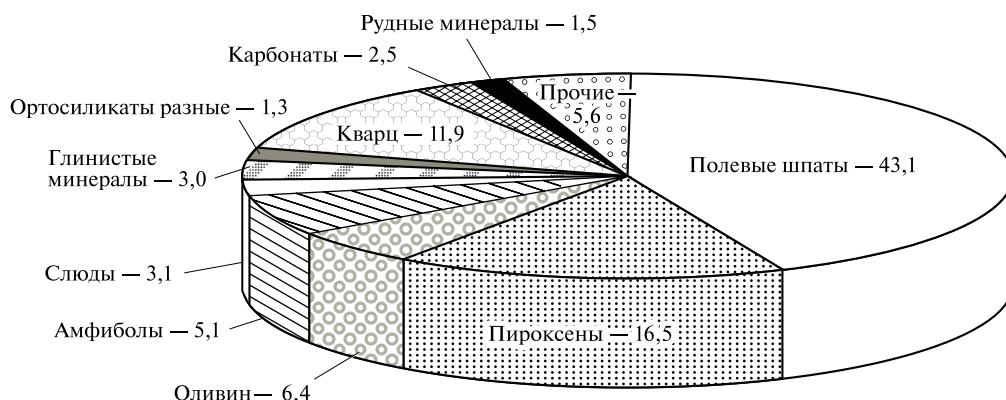


Рис. 11. Минеральный состав земной коры, об. % (А. Г. Булах, 1996)

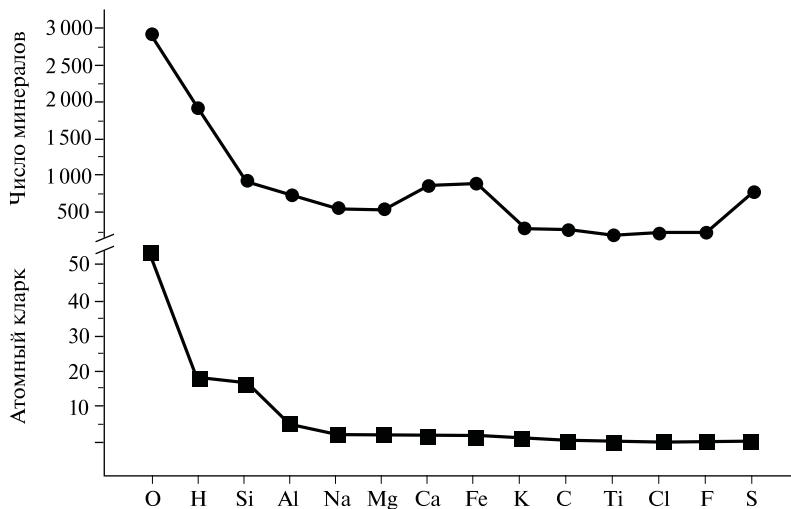


Рис. 12. Соотношение числа минералов химических элементов и их атомных кларков в земной коре

много, например для Ca, Fe, S. Они объясняются разными факторами. Во-первых, это степень химической активности элемента (число минеральных видов больше у элементов химически активных и с разными валентностями), во-вторых — изоморфизм (он уменьшает число самостоятельных минералов). Также существенный фактор — неравномерное распределение химических элементов по горным породам, зонам и участкам земной коры. Поэтому те химические элементы, которые могли бы образовать минерал, не всегда участвуют в одних и тех же геологических и геохимических явлениях и процессах. И еще один фактор — живые организмы. Они провоцируют и осуществляют особые химические процессы, чуждые «мертвой природе».

Подытоживая, можно признать, что главными по своей массе твердыми кристаллическими веществами Солнечной системы являются CH₄ и H₂O (лед). Доля силикатов и других минералов бесконечно мала по сравнению с ними, а все множество и многообразие минералов земной коры — это лишь очень маленький мир существования человека. Уникальное количество минералов, образующихся здесь, определяется особой геохимической обстановкой — обилием кислорода как главного химического агента процессов образования минералов в земной коре, а также громадной ролью воды и биокосных (в том числе биоминеральных) явлений.

Метамиктные вещества и твердые гели

В некоторых природных минеральных объектах встречаются метамиктные вещества и твердые гели. Они являются неотъемлемой частью той среды, в которой образуются, существуют и разрушаются собственно минералы. Поэтому они входят в число объектов минералогии как науки, хотя по своим признакам не являются минералами.

Метамиктные вещества. Некоторые минералы (но не все), содержащие в своем составе радиоактивные элементы, со временем теряют кристаллическое строение за счет собственного радиоактивного самооблучения. Они переходят в полу- или полностью аморфное состояние. Часть вещества сохраняется в виде остатков (реликтов) первичной кристаллической фазы. При метамиктизации частично наследуется первичная морфология индивидов (кристаллов и зерен) исходного минерала.

При нагревании метамиктные вещества могут возвратиться в исходное кристаллическое состояние.

Примером может служить силикат редкоземельных элементов сложного химического состава алланит-(Ce) $(\text{CaCe})(\text{Al}_2\text{Fe})(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$. Он обычно содержит торий Th, занимающий кристаллохимическую позицию (CaCe). Коэффициент Th в формуле может достигать значения 0,1 (это около 2 вес. % ThO_2). Алланит встречается в виде дощатых кристаллов длиной от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров и более. Почти всегда их внутренне строение подобно коричневому kleю или смоле, так как первоначальный минерал превращен в смесь вторичных некристаллических продуктов разрушения алланита. Из-за некристалличности и вхождения H_2O в состав вторичных веществ аморфизация алланита сопровождается увеличением его объема. Границы кристаллов искривлены, в окружающих минералах возникает тонкая сеть мелких трещинок разрыва. Они пигментированы гидроксидами Fe.

Твердые гели. По терминологии химии, это твердые коллоидные растворы. К ним относится твердый гидрогель опал $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (см. гл. 14).

Микро- и нанообъекты минералогии

Границы микромира. Границы микромира минералов условно проводятся по тем размерам частиц, ниже которых физические и химические свойства минерала резко меняются. За эту границу Р. И. Конеев (1994) и А. Г. Булах (1998) приняли 0,1 мм (10^{-4} м), Н. П. Юшкин (2005) эту же границу выразил в микрометрах (100 мкм).

В форме микрочастиц находятся минералы в тонкодисперсных взвешенных придонных илах, слоях диагенетических осадков у морского и озерного дна, глинах, бокситах, тектонических милонитах, вулканических стеклах и многих других геологических объектах. Тонкое измельчение — один из обязательных приемов технологии обогащения руд. В 1982 г. В. И. Ревнивцев, Г. И. Доливо-Добровольская, П. С. Владимиров показали, что ультрамелкие частицы минералов обладают особыми свойствами, не такими, как у макроразмерных частиц и индивидов тех же минералов. Они имеют иные механическую прочность, магнитные и электромагнитные свойства, способность к химическим реакциям и адсорбции на своей поверхности других веществ, растворимость в воде и температуру плавления.

Естественно, без познания микромира невозможно вскрыть и объяснить все многообразие минералов и процессов, идущих в макромире. Любой большой кристалл прошел в своем развитии стадию микромира.

Нанообъекты и наноявления в мире минералов. Границу между микро- и наномиром Н. П. Юшкин (2005) условно приравнивает к 1 мкм (10^{-6} м). Частицы от 1 мкм до 1 нм (10^{-9} м) он относит к наномиру. Еще ниже — мир атомов.

Наноразмерные частицы находят в виде включений в минералах и их агрегатах. Таковы, например, твердые фазы $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и карбонат бария, выявленные в кристаллах алмаза из Якутии (Логинова и др., 2007, 2008). Это новые факты для развития теории происхождения алмазов в мантии Земли.

При наноразмерах частицы вещества имеют совершенно особую физическую сущность и принципиально иные свойства, чем минералы макромира человека. Наночастицы входят в многообразие минерального мира, но не есть минералы. Поэтому приписывание им названий минералов и прямое отождествление этих веществ друг с другом неверно. Однако познание наночастиц и наноявлений абсолютно необходимо для понимания процессов зарождения, существования и разрушения минералов.

Глава 6

ИНДИВИДЫ МИНЕРАЛОВ И ИХ АГРЕГАТЫ

Ограненные и неограненные кристаллы

Совершенство геометрических очертаний мелких и небольших кристаллов всегда кажется загадочным неопытному наблюдателю. Менее совершенны, но также удивительны своими размерами кристаллы-гиганты (табл. 7). Присмотревшись к кристаллам одного и того же минерала, легко заметить, что все они отличаются друг от друга особенностями своей морфологии и размерами. Бросается в глаза, что минералы хорошо окристаллизованы чаще всего в полостях, трещинах, вулканических миндалинах, т. е. в свободном пространстве. Но и здесь хорошо огранены только их свободно росшие, не стесненные «соседями», части. Зерна минералов в плотных агрегатах — граните, руде, мраморе — это тоже кристаллы, но без геометрически правильной огранки.

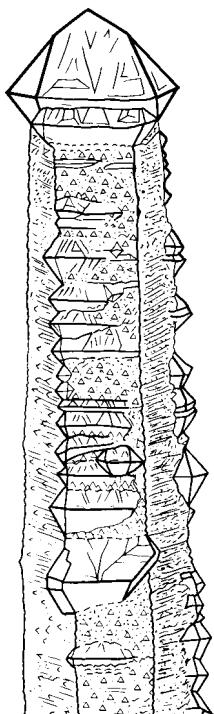
Таблица 7. Примеры гигантских кристаллов

Минерал	Размеры, масса	Место обнаружения
Медь	420 т (сросток)	США
Серебро	1350 кг (сросток)	США
Золото	153 кг	Чили
Алмаз	621 г, 3 106 кар	ЮАР
Сера	14 × 13 × 4 см	Италия
Сфалерит	7 см	Македония
Галенит	25 см	Великобритания
Стибнит	60 см	Япония
Пирит	50 см	Греция
Флюорит	2 м	США
Шпинель	5,1 кг	Таджикистан
Корунд	152 кг	ЮАР
Сапфир	240 г	Шри-Ланка
Кварц	70 т	Казахстан
Колумбит	1 т	США
Кальцит	6 × 2 м	Исландия
Гипс	8 × 3 м	Чили, Мексика

Минерал	Размеры, масса	Место обнаружения
Гранат	1 т	Норвегия
Циркон	7 кг	Канада
Топаз	270 кг	Бразилия
Берилл	18 × 3 м; 380 т	Мадагаскар
Турмалин	2,7 м	США
Сподумен	15,7 м	США
Мусковит	9 × 2,3 × 9,9 м	Канада
Калиевый полевой шпат	10 м	Норвегия
Изумруд	20 × 20 см	Россия
Шеелит	10 × 10 см	Россия

Закономерная ориентировка на субстрате

Зарождение кристаллов на затравках широко распространено в природе. Нередко подложка оказывает воздействие на процесс зарождения. Новое вещество нарастает только на определенные грани или ребра кристаллов субстрата (рис. 13). В других случаях происходит ориентирующее воздействие. Кристаллы полевого шпата в некоторых жилах прирастают к стенке трещин только своими одинаковыми вершинами (рис. 14). Известен случай ориентированного нарастания на кристаллы барита мельчайших тетраэдров халькопирита.



Борьба граней, скорость роста

Любая плоская сетка в структуре кристалла является его возможной гранью. Однако на кристаллах большей частью развито ограниченное число граней. Это просто объясняется особенностями роста кристаллов. Пусть, например, имеются грани, отвечающие двум типам плоских сеток (рис. 15), причем одни из них легко адсорбируют свое вещество, а другие — трудно. Первые будут быстрее удаляться от центра кристаллического зародыша, вторые — медленнее. Но при этом первые грани быстрее исчезнут, а на кристалле останутся лишь грани второго рода. Он покроется теми гранями, которые медленнее адсорбировали на себе частицы. В процессе роста кристаллов произойдет естественный отбор граней, и на нем постепенно

Рис. 13. Случай зарождения позднего кварца только на определенных ребрах и гранях его более раннего призматического кристалла (Г. Г. Леммлейн, 1937)

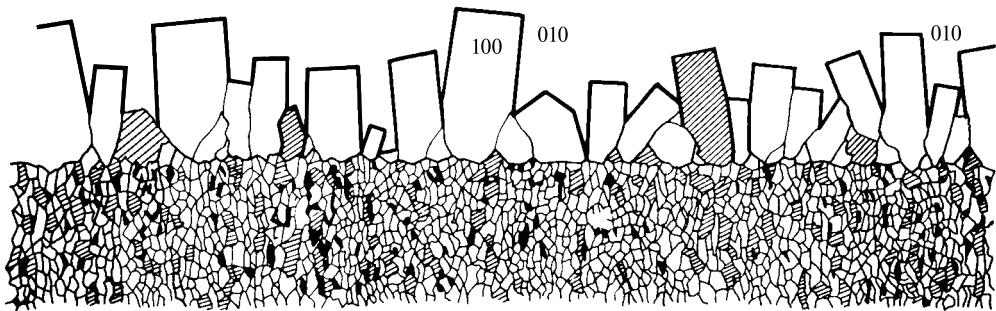


Рис. 14. Ориентированное нарастание кристаллов полевого шпата (белые) на стенках трещин в горной породе (В. Б. Чесноков, 1956)

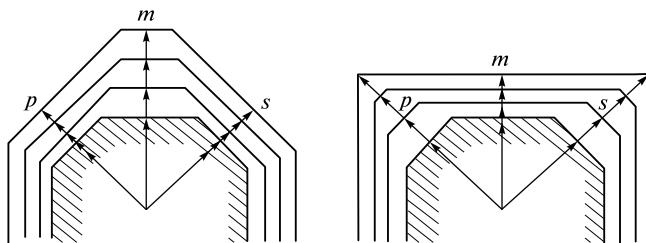


Рис. 15. «Соревнование» граней. На кристалле остаются медленно нарастающие грани m , грани p и s вырождаются

останутся те из них, которые медленнее «усваивали» вещество. Обычно это те плоские сетки пространственной решетки минерала, которые заметно более плотно заселены атомами, имеют большую ретикулярную плотность, чем другие плоские сетки.

Но один и тот же минерал нередко встречается в виде кристаллов разной формы. Очевидно, скорость адсорбции вещества гранью зависит не только от структуры кристалла и ретикулярной плотности грани, но и от других, внешних по отношению к кристаллу условий.

Двойниковые сростки кристаллов

Для некоторых минералов характерно образование не только одиночных кристаллов, но и их двойниковых сростков, или двойников. Таковы полевые шпаты, рутил, кассiterит (рис. 16), киноварь, ставролит и многие другие минералы.

В двойниках (в отличие от случайных сростков похожих кристаллов) индивиды срастаются по одинаковым плоским сеткам их пространственных решеток (рис. 17). Геометрически индивиды в двойнике можно мысленно совместить друг с другом двумя способами — либо отражением в плоскости симметрии, либо поворотом вокруг оси симметрии (рис. 18). Двойники могут состоять из пары кристаллов — их называют простыми двойниками, а могут быть сложены многократно повторяющимися индивидами — их называют тройниками, четверниками, шестерниками и полисинтетическими двойниками. Характерной особенностью

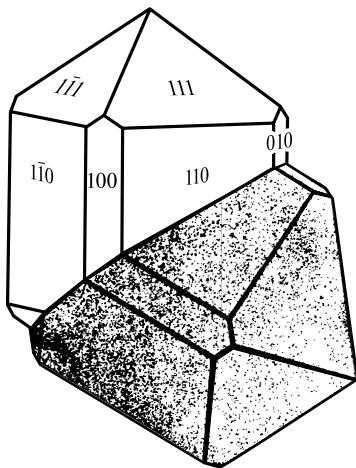


Рис. 16. Коленчатый двойник кристаллов касситерита

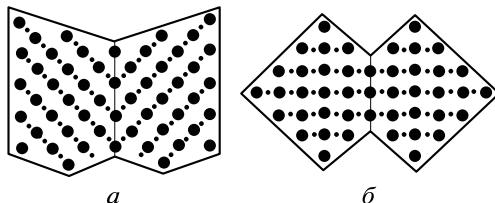


Рис. 17. Отличие двойников (*а*) от параллельных сростков (*б*) по их внутреннему строению (Б. З. Кантор, 1982)

огранки двойников являются входящие углы между гранями; на одиночных идеально развитых кристаллах таких углов не бывает.

Следует различать двойники срастания и двойники прорастания. В первых индивиды разграничены по плоскости, они как бы соприкасаются друг с другом. Во вторых кристаллы как бы обрастают друг друга либо насквозь проникают один в другой, соприкасаясь по сложной извилистой или ступенчатой поверхности.

Двойники образуются по разным причинам. Нередко они возникают в растворе, когда кристаллы находятся еще в зародышевом состоянии. Также они образуются при переходе одной полиморфной модификации в другую. Еще одна причина — механические воздействия на растущий кристалл. Возможны и другие причины двойникования.

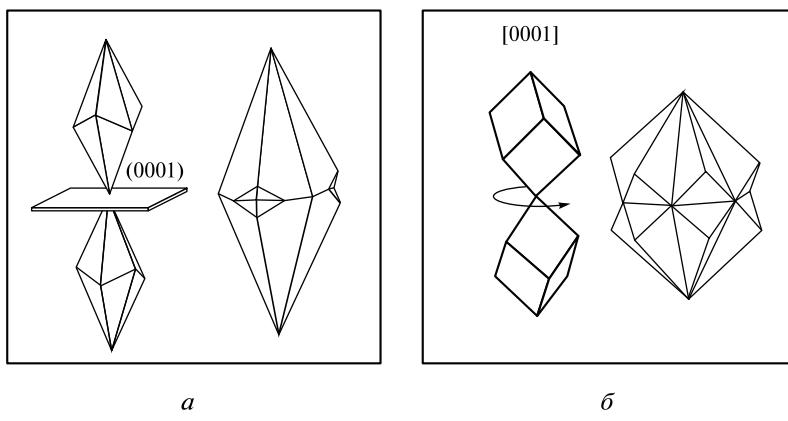


Рис. 18. Два типа двойников кальцита (O. Medenbach, 2004):
а — индивиды связаны зеркальной плоскостью симметрии; *б* — индивиды связаны осью симметрии

Пирамиды и зоны роста кристаллов

Границы каждой простой кристаллографической формы обладают специфической способностью адсорбировать вещество из среды, в которой растет кристалл. Поэтому тело кристалла состоит из пирамид (рис. 19), они расходятся из центра роста кристалла, а их основаниями являются его внешние грани. В срезах из них получаются сектора.

Пирамиды нарастания одной простой кристаллографической формы характеризуются одинаковыми химическим составом, структурными особенностями и физическими свойствами. Они отличны от таковых в пирамидах нарастания других простых форм. Обычно эти различия незначительны, но известны случаи, когда разные пирамиды одного и того же зерна отличались настолько существенно, что их свойства по-разному проявлялись, например, в процессе обогащения руд. Здесь уместно сослаться на уникальные кристаллы, обнаруженные В. А. Поповым и В. И. Поповой. Их сектора состояли из разных минералами — горсейкситом $BaAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$ и гояцитом $SrAl_3(PO_3OH)(OH)_6$ (рис. 20).

Зональность — другая типичная особенность внутреннего строения кристаллов. Она отражает главным образом колебания условий кристаллизации и химического состава среды минералообразования. Легче всего зональность строения кристаллов выявляется при разной окраске зон.

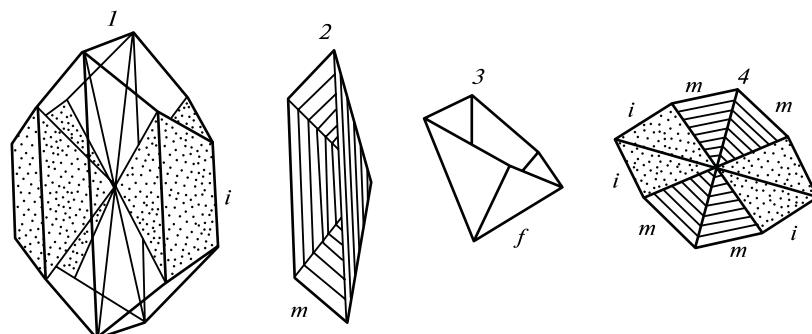
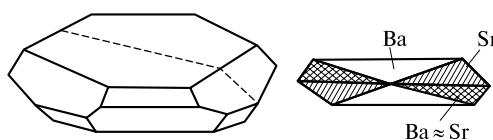


Рис. 19. Пирамиды роста двуцветных кристаллов топаза (Д. П. Григорьев, 1996):
1 — общий вид кристалла; 2, 3 — формы пирамид нарастания; 4 — поперечный срез кристалла
(*i* — голубые, *m* — оранжево-красные грани)



Гояцит $SrAl_3\ldots$, триг.
Горсейксит $BaAl_3\ldots$, мон.

Рис. 20. Сектора роста единого кристалла, сложенные разными минералами
(В. А. Попов, В. И. Попова, 1995)

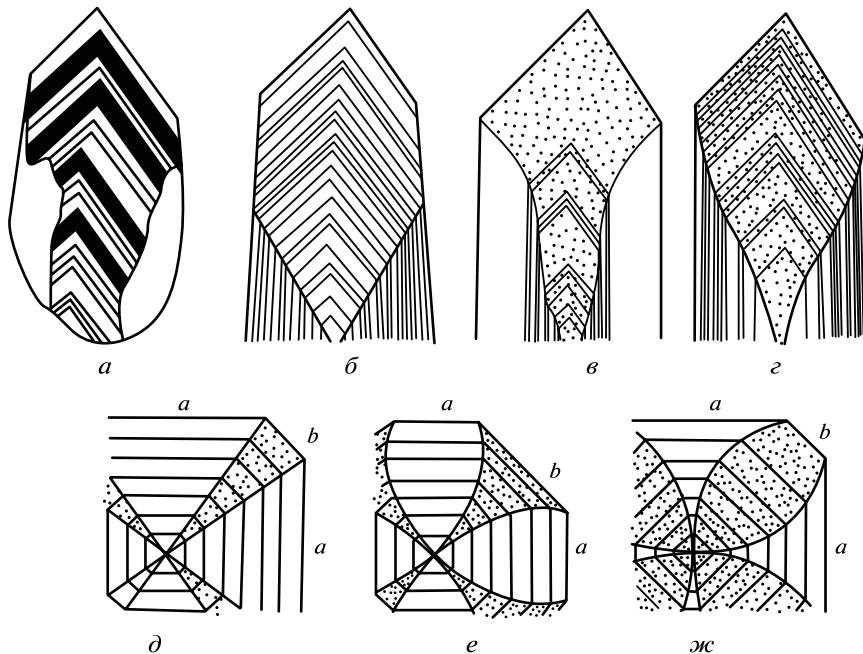


Рис. 21. Зональность и секториальность строения кристаллов кварца (*а—г*) и флюорита (*д—жс*) (Г.Г.Леммлейн, 1948).

В кристалле *е* грань *b* замедляет свой рост по отношению к грани *a*; в кристалле *жс* грань *b* растет все быстрее

Широко известны и надолго запоминаются своей пестротой многозональные кристаллы турмалина, причем по очертаниям зон можно судить, какова была форма кристаллов в разные моменты их роста. Соседние зоны единого кристалла могут быть отнесены к разным минералам, например к дравиту и эльбашту.

По числу зон можно судить, сколько раз менялся химический состав среды. Об относительных скоростях роста граней свидетельствуют контуры пирамид нарастания: они прямые при постоянной скорости роста соседних граней, выгнуты в сторону все более замедляющей свой рост грани (рис. 21).

Расщепленные кристаллы

Кристаллы некоторых минералов имеют иногда своеобразную морфологию: они словно бы расщеплены с краев, каждый субиндивид, каждая «отщепина» как будто слегка отогнуты от основного тела кристалла — это сразу и монокристалл, и агрегат кристаллов. Таковы, например, споновидные образования натролита, кварца (рис. 22), гипса, розочки гематита. Расщепленные кристаллы часты также у эпидота, стильбита, слюд, галенита, марказита и некоторых других минералов.

Расщепление кристаллов вызывается разными причинами. Во-первых, оно происходит, когда в среде имеются микрочастицы, адсорбирующиеся поверхностью кристалла (т.е. не отталкивающиеся растущим кристаллом) и в то же время «не вписывающиеся» в его кристаллическую постройку, причем размер этих чуже-

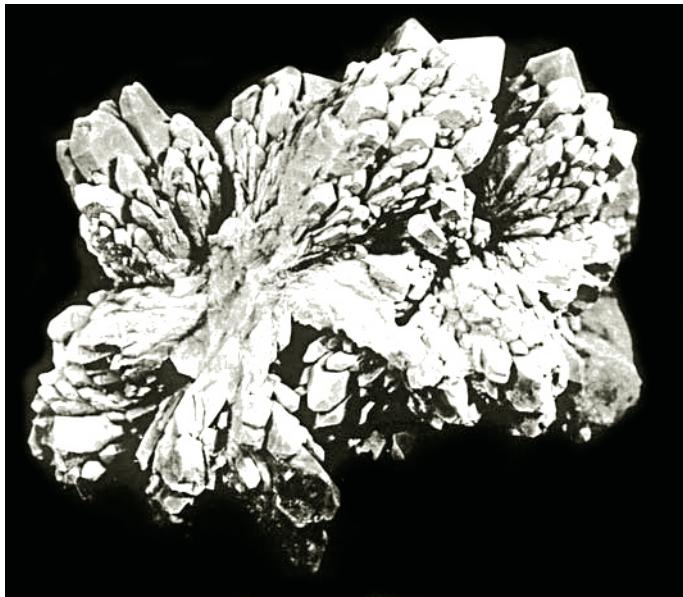


Рис. 22. Сросток расщепленных кристаллов кварца. Музей кафедры минералогии СПбГУ

родных частиц соизмерим с толщиной слоя нарастания кристалла и даже меньше его. Слой надвигается на примесь и, отклоняясь в сторону, продолжает расти как самостоятельный микроиндивид. В опытах по расщеплению кристаллов некоторых искусственных веществ угол отклонения «отщепленной» части от кристалла

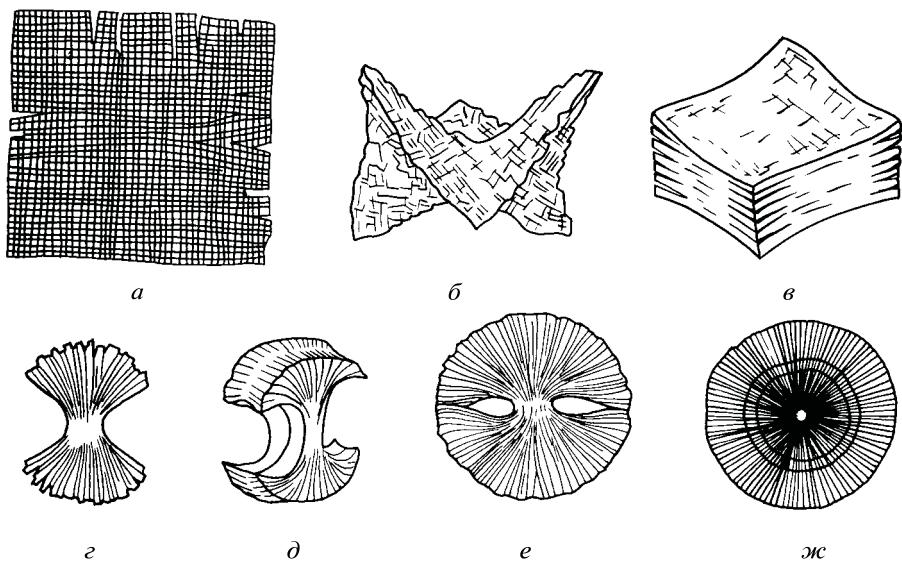


Рис. 23. Примеры расщепленных кристаллов (а–е) и сферолит (ж)

не превышает обычно 20—30°, «отщепление» повторяется вновь и вновь, постепенно из наиболее крупных субиндивидов формируется «веер» или «сноп» расходящихся кристаллов. Во-вторых, расщепление происходит у царапин, границ двойников и микроблоков, чуть развернутых при механических деформациях кристаллов. В-третьих, расщепление кристалла может быть следствием гетерометрии — разновеликости одних и тех же межплоскостных расстояний из-за разного содержания изоморфных примесей в разных участках зонального кристалла. Так происходит расщепление кристаллов, например, галенита. Они имеют во внешней зоне немного меньшие расстояния между плоскими сетками куба, чем в центре кристалла. На границе этих двух зон образуются дислокации, во внешней зоне кристаллы расщепляются и приобретают мозаично-блочное строение.

Расщепляются грани не всех простых форм, развитых на кристалле. У кристаллов гематита (это пластиначатые, таблитчатые кристаллы тригональной сингонии) расщепляются только грани базопинакоида, у кристаллов гипса — грани пинакоида (010), у кристаллов натролита — грани ромбической призмы, у галенита — грани куба, у кварца — грани призмы. В результате этого формируются расщепленные кристаллы разной морфологии (рис. 23) — сферолиты типа двулистника, розетки, розочки, сноповидные образования, мозаичные (блочные) кристаллы, паркетчатые кристаллы и т. п.

Скелетные кристаллы и дендриты

Скелетные кристаллы известны всем по снежинкам — это шестилучевые кристаллы льда, причем каждый луч имеет ребристое строение. Вся снежинка как бы огранена входящими углами; если ее очертить, получится обычный гексагональный кристалл льда, а в природе он словно бы образован за счет роста кристалла только вершинами и ребрами. *Дендриты* — это вершинные и реберные формы роста кристаллов. Такие формы роста кристаллов бывают у нашатыря,

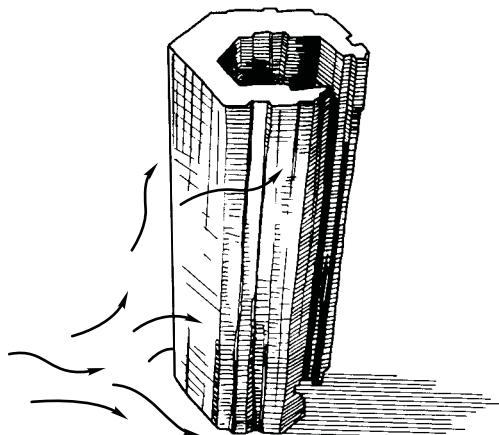


Рис. 24. Схема роста футляровидного кристалла берилла (И. Я. Дядькина, 1962)

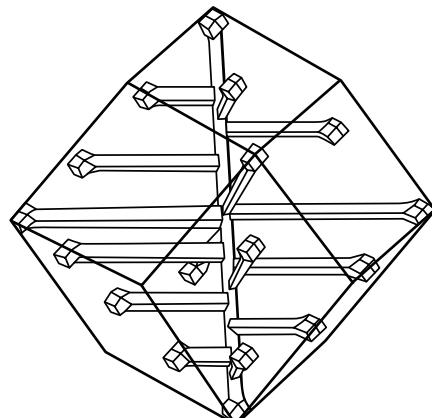


Рис. 25. Схема образования дендритов нашатыря (Б. З. Кантор, 2001)

галита, галенита, кварца и других минералов. В лабораторных условиях скелетные кристаллы обычно растут из сильно пересыщенных растворов.

Своеобразной разновидностью скелетных кристаллов являются *футляровидные кристаллы*. Опытным путем они получены при росте оливина в вязком расплаве. В природе такие кристаллы бывают у берилла (рис. 24) и апатита при их метасоматическом росте в зернистой кварц-полевошпатовой массе в так называемых пегматитах.

Дендриты — это тоже результат вершинного и реберного роста кристаллов, но идущего при неравномерной диффузии вещества к кристаллу. Это причудливые монокристаллы, по виду напоминающие ветвящееся растение, отсюда и их название «дендриты». Примечательно, что каждая «веточка» огранена, углы разветвления точно отвечают углам между гранями обычных кристаллов (рис. 2 цв. вкл.). Образование дендритов особенно характерно для самородных золота, меди, серебра (рис. 3 цв. вкл.), пиролюзита, нашатыря (рис. 25).

Метасомы и пойкилокристаллы

Метасомы, или *метакристаллы*, — это кристаллы, образующиеся в твердой горной породе. Их рост начинается в межзеренном пространстве из поровых, межгранулярных растворов и идет одновременно с разъеданием, замещением растущим кристаллом зерен других минералов, слагающих горную породу. На фронте роста кристалла постоянно сохраняется пленка раствора, в котором и проходят процессы резорбции и кристаллизации. Метасомы обычно располагаются цепочками, словно маркируя трещины и другие каналы, подводившие к ним вещество через окружающую горную породу. Внешне метасомы выглядят как

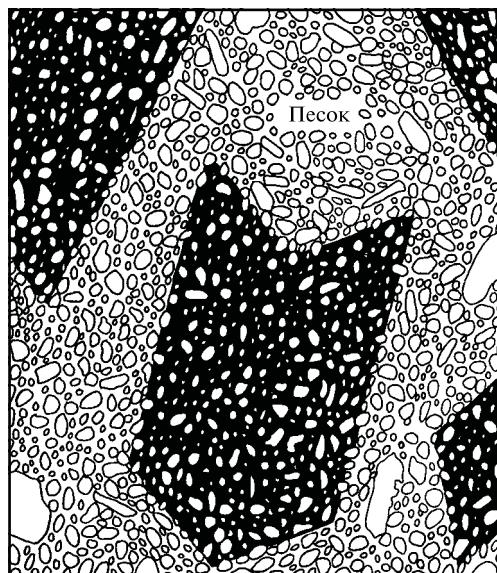


Рис. 26. Пойкилокристаллы «репетекского гипса» (черное) включают множество песчинок из песка, в котором они росли

обычные кристаллы, но внутри них бывают заключены остатки (реликты) не до конца замещенных зерен окружающей горной породы. Иногда метасомы имеют футляровидное строение.

Частной разновидностью метасом являются *пойкилокристаллы*. Они как бы заполняют межзеренное пространство горной породы и сохраняют почти незамещенными зерна этой породы. Широко известны под именем репетекского гипса пойкилокристаллы этого минерала, выросшие в песчаниках выше уровня грунтовых вод в Каракумах (рис. 26), такие же кристаллы имеются в Сахаре — «розы Сахары». Пойкилокристаллы кальцита в Фонтенебло (Франция) в виде ромбоэдров выросли в песке и на 75 — 80 % их объема наполнены песчинками.

Микрорельеф поверхностей кристаллов

На гранях бывают заметны следующие элементы их микрорельефа: вицинали, конусы (бугорки), штриховка, паркетчатость, лунки, отпечатки других кристаллов и зерен, ямки травления; разумеется, не все они встречаются вместе.

Вицинали — это участки грани, рельефно выделяющиеся на ней в форме широких усеченных пирамид. Их верхние поверхности чуть отклоняются от идеального положения грани, а боковые поверхности ступенчаты. Общий контур вицинали соответствует симметрии кристалла. Нередки случаи, когда грань целиком состоит из вициналей. В центре каждой вицинали находится выход винтовой дислокации. Его можно выявить путем медленного проравливания поверхности кристалла.

Конусы свойственны скоплениям винтовых дислокаций, они обычно очень широкие и совсем низкие. В редких случаях на них заметны ступеньки роста, их контуры, как правило, отражают симметрию граней.

Штриховка образуется в результате незавершенного роста слоев, при смене формы кристалла, одновременном росте двух кристаллов.

Первая разновидность штриховки проявляется в виде ступенчатых террас, возышений, площадок, контуры которых отражают симметрию грани. Каждая ступенька — это не один слой (он невидим невооруженным глазом), а множество элементарных слоев. Новые слои генерировались у того же центра, но с запозданием по отношению к нижним. Все слои двигались по грани друг с другом, а если рост кристалла прекращался, они останавливались и давали сложную микроскопическую поверхность, воспринимаемую невооруженным глазом как одиночная ступенька. Такие ступенчатые террасы характерны для граней тетраэдра кристаллов цинковой обманки, они установлены на кристаллах берилла, алмаза и вообще не являются редкостью. Подобная штриховка формируется, например, при росте кристалла в условиях перепада (уменьшения или возрастания) концентрации вещества.

Вторая разновидность штриховки называется комбинационной. Наиболее типичный и простой пример — кристаллы пирита со штриховкой на гранях гексаэдра (куба). Каждый штрих, как оказывается, имеет три поверхности: одну горизонтальную (она параллельна грани куба) и две боковые (они наклонены вправо и влево от штриха, угол их наклона точно отвечает углу пентагондодекаэдра). Комбинационная штриховка возникает при продолжении роста кристалла в изменившихся условиях и отражает эволюцию его огранки. В рассмотренном примере на месте граней куба постепенно сформируются грани

пентагон-додекаэдра. У обеих разновидностей штриховок ее более грубые и редкие штрихи указывают на большие пересыщения растворов; грани, обращенные в сторону подтока вещества, также имеют более грубую штриховку.

Третья разновидность штриховки называется индукционной. Она образуется на поверхностях соприкосновения одновременно растущих кристаллов, например на корневых частях кристаллов в друзах горного хрусталия. Штриховка прямолинейная, ступенчатая. Чередуются ступеньки, точно отвечающие граням (плоским сеткам) соседствующих кристаллов, и иррациональные поверхности. Кристаллы как бы наводили, индуцировали друг на друга свои грани.

Паркетчатость заключается в том, что грани кристаллов иногда как бы сложены из отдельных полигональных террас, несколько разориентированных относительно друг друга. Такие кристаллы бывают у граната и кварца из некоторых месторождений и у многих других минералов. Паркетчатость граней является следствием мозаичного (блочного) внутреннего строения таких кристаллов.

Лунки — это углубления на гранях над незаросшими включениями, которые были захвачены кристаллом во время его роста.

Отпечатки других более ранних кристаллов и зерен чаще всего выглядят как шероховатости, случайные неровности граней, но детальные исследования показывают, что и они имеют свою тончайшую скульптуру, подчиненную геометрическим законам роста кристаллов. Визуально она обычно незаметна. Особый вид отпечатков соседнего кристалла — так называемая индукционная штриховка. Она образуется при совместном (одновременном) росте двух кристаллов. Такую штриховку несут на поверхностях соприкосновения кристаллы в друзах кварца, граната и других минералов. Ступеньки этой штриховки отвечают чередующимся граням то одного, то другого кристалла.

Ямки травления возникают в результате начавшегося растворения кристалла. Они бывают двух типов: конусовидные и с плоским дном. Первые формируются на выходах винтовых и краевых дислокаций. Вторые располагаются на тех местах грани, где имеются скопления точечных дефектов.

Включения в минералах

В кристаллах часто присутствуют включения. Они бывают гомогенными (т. е. однофазовыми — из одной твердой фазы, из одной жидкой фазы, из одной газовой фазы) и гетерогенными (состоят из двух и более фаз). Включения возникают по-разному.

Во-первых, имеются первичные включения. Это реликты (остатки) твердых фаз, среди которых рос кристалл, и включения сингенетических веществ, т. е. возникшие одновременно с ростом кристалла.

Во-вторых, в минералах бывают вторичные (эпигенетические) включения. Они образуются в уже сформировавшемся кристалле в результате воздействия на него различных более поздних процессов.

Включения остаточных твердых фаз — это зерна и кристаллы более ранних минералов, захваченных при росте кристалла (рис. 4 цв. вкл., рис. 27).

Включения сингенетических с ростом кристалла фаз — это захваченные кристаллом включения минералообразующей среды. Они имеют неправильную форму или вид отрицательного кристалла (рис. 5 цв. вкл.) и размеры от сотых до десятых

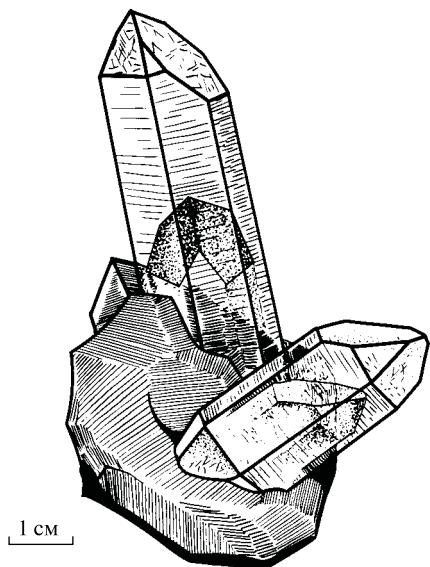


Рис. 27. Фантомы кварца с присыпкой чешуек хлорита по зонам роста

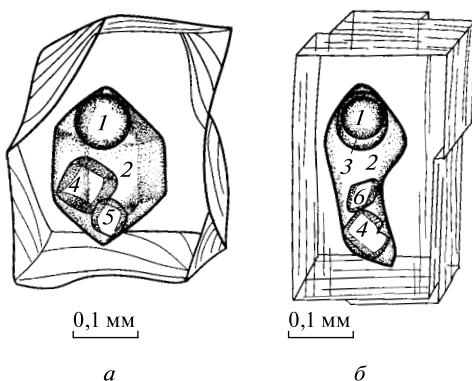


Рис. 28. Включения газа, жидкости и минералов-узников в кварце (а) и топазе (б):

1 — газ; 2 — жидкость; 3 — жидкый CO₂; 4 — галит NaCl; 5 — криолит Na₃AlF₆; 6 — ангидрит Ca(SO₄)₂

долей миллиметра; изредка отмечались и более крупные (до 2—3 мм) включения. По агрегатному состоянию в условиях обычных температуры и давления эти включения разные — жидкые, жидкые с газовым пузырьком, жидкые с твердыми фазами, чисто газовые и твердые (рис. 28). Газ чаще всего представлен CO₂, твердые фазы — мельчайшими кристалликами пирротина или троилита FeS, хлорида натрия, карбоната натрия и других солей. Описываемые включения при нагревании гомогенизируются, а затем взрываются.

Имеется специальная аппаратура для изучения фазового состава таких включений и их поведения при нагревании в целях получения косвенных сведений о характере среды, температуре и давлении, при которых шло минералообразование.

Затвердевшие остатки расплавов — это особый тип включений. И, наконец, *эпигенетические включения* образуются по трещинам кристалла. Это могут быть газово-жидкие включения — остатки поздних растворов, проникавших в кристалл по секущим трещинам после его образования. К таким же трещинам могут быть приурочены мельчайшие жилки, цепочки зерен и кристаллов более поздних минералов.

Псевдоморфозы

Псевдоморфоза (от греч. *pseudos* — ложь, *morphe* — форма, вид) — это кристалл или зерно минерала, замещенные без изменения формы другим минералом или смесью минералов. У этих образований часто сохраняются даже мельчайшие детали поверхности первоначальных кристаллов и зерен. Псевдоморфозы — словно окаменевшие свидетельства былых химических процессов, по ним видны исходный

продукт и конечный результат процесса, что позволяет сделать аргументированные предположения о химических реакциях минералообразования.

Например, кристаллы пирита часто при окислении в поверхностных условиях замещаются лимонитом — плотной коричневой порошковатой массой, смесью разных гидроксидов Fe^{3+} . Кристаллы калиевого полевого шпата при выветривании легко замещаются порошковатым агрегатом каолинита. Еще один способ образования псевдоморфоз — полиморфные превращения веществ при изменении температуры и давления. Они называются *параморфозами*. Так возникают параморфозы низкотемпературного кварца по высокотемпературному кварцу (температура превращения 575 °С при 105 Па, или ~ 1 атм).

Процесс псевдоморфного замещения минералов может происходить как цепь последовательных химических реакций. Пример — возникновение псевдоморфоз лимонита (смесь гидроксидов Fe^{3+}) по кальциту (карбонат кальция): промежуточной стадией было, видимо, замещение кальцита сидеритом или доломитом (железосодержащие карбонаты) по цепи $\text{Ca}(\text{CO}_3) \rightarrow \text{Fe}(\text{CO}_3) \rightarrow$ гидроксиды Fe.

Интересными природными образованиями являются так называемые пустотельные псевдоморфозы — отпечатки в горной массе кристаллов растворившихся минералов, место которых осталось незанятым.

Облик и габитус кристаллов

Сложности процессов роста кристаллов приводят к тому, что часто их окончательный вид значительно отличается от тех совершенных многогранников, которые типичны для идеальных кристаллов, а разные грани одной и той же простой формы на реальных кристаллах имеют различные очертания и размеры, неоднородный характер поверхности. Поэтому для характеристики морфологии реальных кристаллов удобно использовать два термина — «облик» и «габитус».

Облик (форма) — это общий вид кристалла. Кристаллы могут быть изометрическими (равномерно развитыми во всех трех направлениях), удлиненными, уплощенными. Эти термины нестрогие. Среди удлиненных кристаллов выделяют столбчатые, шестоватые, игольчатые, волосовидные и другие, среди уплощенных — таблитчатые, листоватые, чешуйчатые и т. д. Названия эти произвольны, важна их образность, поскольку облик кристалла для многих минералов является его типичной особенностью: например, скаполит (сложный алюмосиликат) назван так потому, что всегда образует столбчатые кристаллы (от греч. *skapos* — стержень), акмит (разновидность натрий-железистого пироксена) назван по заостряющейся форме окончаний его кристаллов (от греч. *akme* — острие), санидин (разновидность полевых шпатов) своим названием отражает присущую ему таблитчатую форму кристаллов (от греч. *sanis* — табличка).

Габитус — более строгий термин, определяющий облик кристаллов по доминирующему на нем граням и соотношению размеров кристалла в трех его измерениях (по осям x , y , z). Так, габитус столбчатых кристаллов скаполита можно назвать удлиненно-призматическим или удлиненно-тетрагонально-призматическим. Еще один пример разъяснит большую информативность описания кристалла по габитусу: кристаллы пирита почти всегда изометрические, но по преобладающим граням их габитус может быть разным: гексаэдрическим (кубовидным), пентагон-додекаэдрическим, октаэдрическим.

Закономерные срастания двух минералов

Закономерные срастания минералов бывают эпитаксическими, гомоосевыми, пертитовыми, графическими, симплектитовыми.

Эпитаксические срастания. Термин «эпитаксия» был введен в 1928 г. Л. Ройем. Срастания происходят по тем плоским сеткам двух минералов, которые имеют сходный геометрический узор расположения на них некоторых атомов. Такие срастания были получены в опытах со слюдой и КI. Кристаллы КI высаживались из водного раствора на плоскости пинакоида слюды всегда в одной и той же закономерной ориентировке за счет одинакового расположения атомов I и O на плоскостях срастания этих двух разных веществ. В 1938 г. В. А. Франк-Каменецкий установил, что именно так, за счет общих атомов кислорода, срастаются мельчайшие ($0,2 - 0,5$ мм) пластиночки гематита Fe_2O_3 с баритом BaSO_4 в месторождении Тюумуюн в Средней Азии. Иначе говоря, вростки гематита являются эпитаксическими. Тонко рассеянные внутри кристаллов барита, они придают им красновато-коричневый цвет. Такой же характер имеют, например, мельчайшие пластинчатые вросточки биотита (черная слюда) в мусковите (бесцветная слюда). Имеется много других примеров явления эпитаксии. Эпитаксические вростки могут образовываться в процессе роста вмещающего их кристалла либо позднее, уже на готовом кристалле или внутри него.

Гомоосевые срастания. Кристалл покрывается снаружи как зоной роста (или как футляром) кристаллом другого, более позднего минерала. Оба имеют одинаковую кристаллографическую ориентировку. Пример — наросты халькопирита CuFeS_2 на цинковую обманку ZnS . При разном составе этих минералов их структуры геометрически аналогичны друг другу, ритмы повторяемости в пространстве атомов S сходны. Явление по своей природе подобно эпитаксии.

Пертитовые срастания. Самый типичный пример — мельчайшие пластиночки и веретенца альбита $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ в виде вростков в кристалле (зерне) микроклина $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$. Уже указано (см. гл. 3), что они являются результатом распада исходного смешанного кристалла $(\text{K}, \text{Na})(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ при понижении его температуры.

Графические срастания. Наиболее типичный и запоминающийся пример — включения кварца в виде клинописных букв в теле кристалла микроклина (см. рис. 48). Их истолковывают как продукт совместной кристаллизации двух веществ из расплава при температуре и давлении, отвечающих некоторой определенной физико-химической точке на диаграмме кристаллизации гранитного расплава — в точке эвтектики. Сами срастания называют эвтектическими.

Симплектитовые срастания. Они внешне выглядят как червеобразные взаимопроникающие вростки двух минералов, например кварца SiO_2 и мусковита $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Такие вростки друг в друга имеют разное происхождение. В данном примере они могли образоваться за счет химической реакции замещения микроклина $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ слюдой и кварцем. На поверхностях обоих минералов имеется индукционная штриховка, указывающая на их одновременную кристаллизацию.

Минеральные агрегаты

Кристаллы в горных породах и рудах редко образуются в одиночку. Они слагают разные агрегаты, состоящие из кристаллов одного, двух или нескольких мине-

ралов. По морфологии среди агрегатов могут быть выделены друзы, щетки, секреции, конкреции, оолиты, зернистые, параллельно-шестоватые, волокнистые агрегаты, фрамбоиды и др.

Зернистые агрегаты представляют собой сплошные массы произвольно сросшихся зерен одного или нескольких минералов. Каждое зерно — неограничившийся, неоформившийся кристалл, выросший в стесненных условиях.

Друзы — это группы кристаллов, наросших перпендикулярно или почти перпендикулярно поверхности трещин, стенке жилы или полости в горной породе. Важнейшее явление при образовании друз — геометрический отбор. Сначала на стенку нарастают одиночные по-разному ориентированные кристаллы (рис. 29, *а*). Разрастаясь, они соприкасаются друг с другом, утыкаются друг в друга, сами себе мешают расти (см. рис. 29, *б*). Продолжают расти только те кристаллы, вектор роста которых ориентирован в сторону свободного пространства, т. е. в свободную полость, как правило, нормально к поверхности трещины (см. рис. 29, *в*, *г*). В этом и заключается естественный геометрический отбор кристаллов. Они продолжают вытягиваться, постепенно формируя друзу.

Щётки похожи на друзы. Кристаллы в них менее плотно прикасаются друг к другу или частично даже не соприкасаются между собой.

Секреции получаются, когда какая-либо полость в горной породе заполняется минеральным веществом (рис. 30, *а*). Часто в центре секреций располагаются друзы. Наиболее известны секреции хальцедона с друзами кварца внутри, приуроченные к миндалинам в базальтах (рис. 6, 7 цв. вкл.).

Конкреции — это шаровидные (иногда как бы сплюснутые, неправильно округленные) агрегаты радиально-лучистого строения (см. рис. 30, *б*). В их центре нередко находится зерно, которое служило затравкой при росте конкреции. Чаще всего они образуются в пористых осадочных породах — песках и глинах. Примером могут служить конкреции кальцита, пирита и апатита (фосфоритов). Размеры этих образований от миллиметров до десятков сантиметров.

Оолиты (бобовины или горошины) образуются в тех случаях, когда минерал кристаллизуется из раствора на каком-нибудь зернышке, как бы прикрывая его скорлупками, налегающими друг на друга (см. рис. 30, *в*). Они имеют концентрически-скорлуповатое строение, обязанное ритмичной смене условий минера-

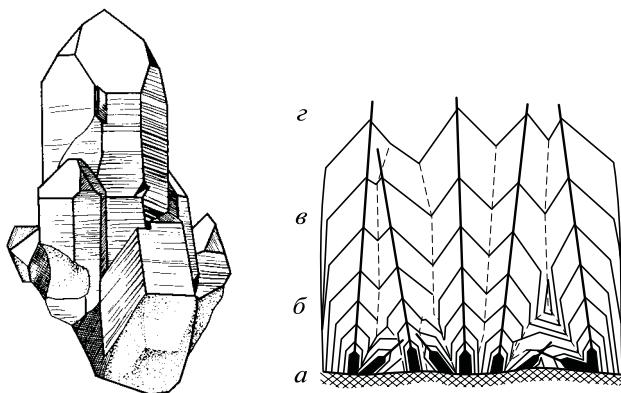


Рис. 29. Схема роста друзы кварца (Д. П. Григорьев, 1961)

Пояснения см. в тексте

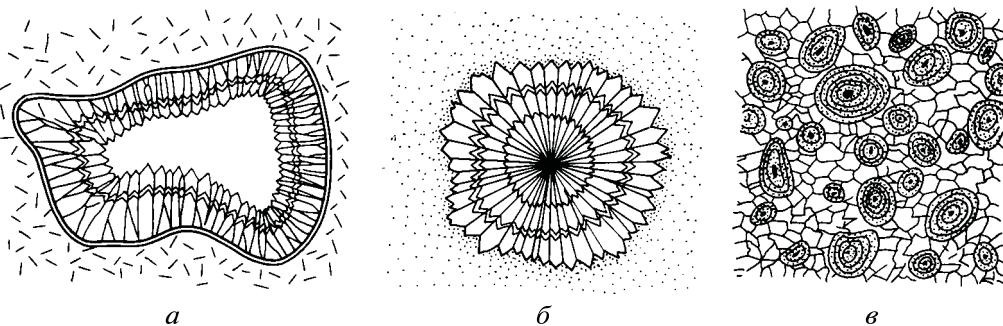


Рис. 30. Схемы строения секреции (*а*), конкреций (*б*), оолитов (*в*) (Б. З. Кантор, 1985)

лообразования. Наиболее часто оолиты формируются в горячих источниках, придонных озерных и морских илах. Они характерны для некоторых разновидностей бокситов, марганцевых и железных руд. Размеры оолитов — от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров.

Фрамбоиды, как и конкреции и оолиты, представляют собой шаровидные агрегаты. Они обычно имеют очень небольшие размеры (от микроскопических до 1—2 мм) и сложены сплошным агрегатом одинаково ограненных изометрических плотно «уложенных» кристаллов подобно зернистой сердцевине спелого граната. Фрамбоиды типичны для пирита (рис. 31), марказита и некоторых других минералов. Они образуются за счет раскристаллизации коллоидальных масс вещества в ходе диагенетического преобразования придонных илов и гелей в современных

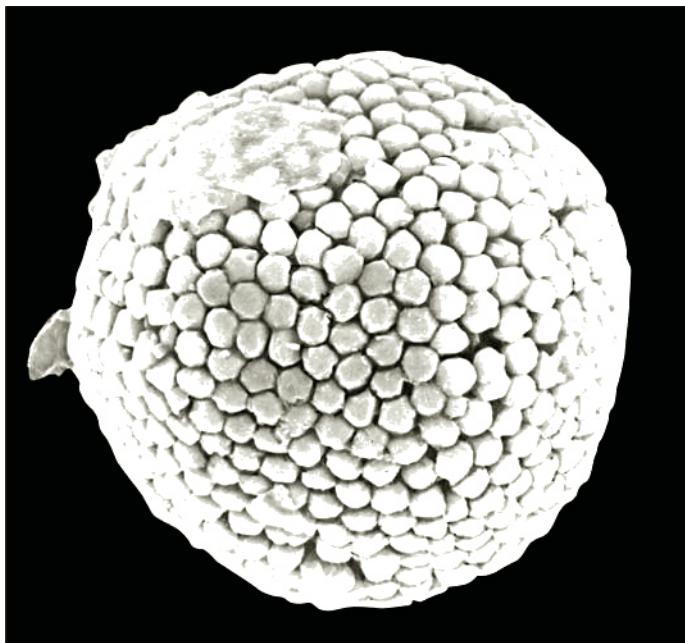


Рис. 31. Фрамбоиды пирита из озерных придонных илов Белоруссии, диаметр 0,01 мм (В. А. Жолнерович, 1988)

торфяниках, болотах, озерах и морских осадках. Фрамбоиды сульфидов известны также в составе осадочных и метаморфических пород разного возраста.

Параллельно-шестоватые и волокнистые агрегаты обычно образуются в трещинах. Это — жилки шелковистого гипса, серпентин-асбеста, шестоватого кальцита. Их образование происходит по разному (рис. 32). В одних случаях эти агрегаты кристаллизуются в открытых трещинах: сначала на стенках по принципу геометрического отбора нарастают друзы; разрастаясь навстречу друг другу, они смыкаются и образуют параллельно-шестоватые или волокнистые агрегаты. В других случаях такие агрегаты формируются в постепенно приоткрывающихся трещинах, когда скорость приоткрывания меньше или равна скорости роста индивидов. Сначала трещина заполняется зернистым агрегатом минерала в виде сплошной тонкой жилки. Затем, когда трещина продолжает приоткрываться, зерна, упираясь друг в друга, могут расти только вслед за раздвигающимися стенками трещины. Они постепенно вытягиваются по нормали к стенкам, формируя параллельно-шестоватый или волокнистый агрегат. В иных случаях параллельно-шестоватые (чаще волокнистые) агрегаты образуются при разрастании их в обе стороны от волосных трещин, их рост идет по принципу образования агрегата первого или второго рода.

Натёчные агрегаты — это сталактиты и сталагмиты, образующиеся в свободном пространстве пещер, каверн, пустот в горных породах в поверхностных условиях. Наиболее обычны для кальцита. Известны для многих минералов (рис. 8, 9 цв. вкл.). В поперечных срезах явно проступают их кристаллическое строение и зональность.

Сферолиты и почковидные агрегаты названы так по своей морфологии.

Сферолиты очень часто имеют почти идеально шаровидную форму и размер от долей сантиметра до 1—2 см и более. Они, как шарики, нарастают на другие минералы и на стенки разных пустот в рудах и горных породах. Сферолиты образуются либо как результат расщепленного роста кристаллов, либо в них, как в конкреции, есть ядрышко-зерно или зернистая масса, на которые нарас-

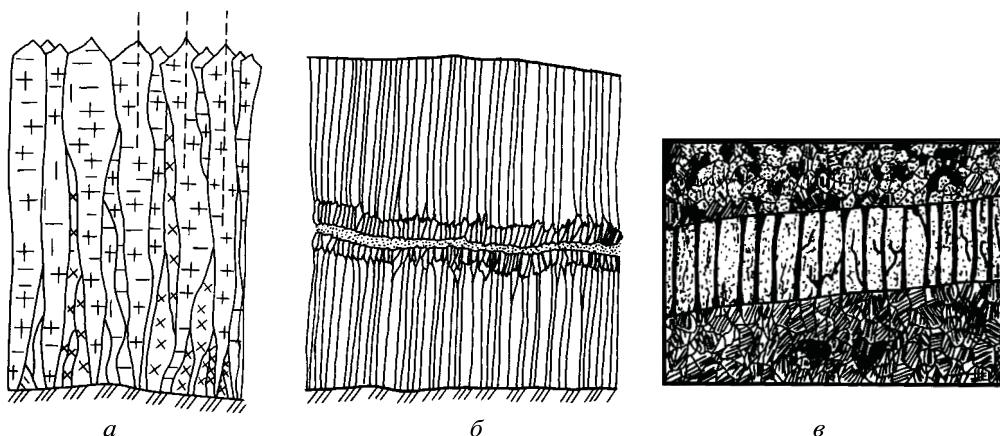


Рис. 32. Строение параллельно-шестоватых агрегатов разного типа (А. Г. Жабин, 1979):
а — друзовидный рост флюорита; б — рост кальцита в глине вверх и вниз от подводящей трещины;
в — агрегат зерен граната в трещине



Рис. 33. Почкивидный агрегат гётита
(длина образца 3 мм)

тает минерал. Вследствие геометрического отбора или стесненных условий кристаллы могут разрастаться, только расходясь лучами от центра сферолита.

Почкивидные агрегаты состоят из множества соприкасающихся «почек», каждая из которых имеет, подобно сферолиту, радиально-лучистое строение, правда, оно не всегда заметно невооруженным глазом. Особенно типичное строение имеют почковидные агрегаты гётита HFeO_2 и малахита $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$. Их образование происходило на неровной поверхности за счет группового роста и геометрического отбора сферолитов; оставались и разрастались только те сферолиты, которые находились на выпуклостях субстрата (рис. 33). В некоторых почковидных агрегатах заметно не только радиально-лучистое, но и концентрически-зональное строение как отражение смены условий при росте агрегата. Наиболее часто почковидные агрегаты образуются в различных пустотах в приповерхностных зонах разрушения и выветривания руд и горных пород.

Глава 7

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

Вводные замечания

Свойства минералов делятся на физические, химические и физико-химические. К физическим относятся оптические, механические, электрические, магнитные, теплофизические свойства и плотность. На различиях плотности, электрических и магнитных свойств минералов и горных пород основаны геофизические методы поиска и разведки месторождений полезных ископаемых. Характер механических свойств определяет выбор способов измельчения минералов при обработке их руд. К химическим свойствам относятся степень реакционной способности минералов, особенности их взаимодействия с различными реагентами, растворимость. Физико-химические свойства — это характер смачиваемости зерен и кристаллов минерала, их удельная энергия поверхности, адсорбционная способность и т.п. Они влияют на поведение минералов при их флотации и других приемах разделения и обогащения минерального сырья.

Физико-химические и химические свойства минералов в учебнике не рассматриваются.

Анизотропия физических свойств кристаллов

Анизотропия кристаллической решетки минералов обуславливает анизотропию их свойств. Это значит, что кристаллографически разные грани, ребра, вершины кристалла имеют различные свойства: неодинаково блестят, твердость кристалла различна, нередко они имеют свою окраску и т.д. Анизотропия свойств выражается также в том, что по непараллельным симметрически несовместимым направлениям на одной и той же грани свойства кристалла разные. Например, грани кристаллов алмаза царапаются в разных направлениях по-разному — это учитывается при шлифовке бриллиантов. Анизотропно проявляются в объеме кристалла его магнитные, кристаллооптические, электрические, теплофизические свойства, твердость и др. Это явление иллюстрируется рис. 34. На нем показаны розетки твердости на разных гранях куба и октаэдра кристаллов флюорита CaF_2 и галита NaCl . Контуры каждой розетки показывают длину вектора, исходящего из центра грани. Длина каждого вектора соответствует твердости кристалла при его царапании в данном направлении.

Изменчивость свойств изоморфных смесей

Свойства минерала закономерно меняются при вхождении в него изоморфных примесей: чем больше входит («прибавляется») примеси, тем сильнее отклоняет-

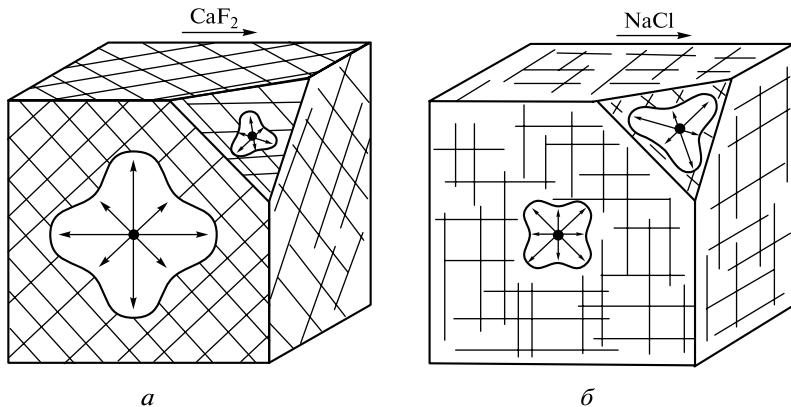


Рис. 34. Розетки твердости на разных гранях минералов флюорита (*а*) и галита (*б*). Пояснения см. в тексте

ся свойство от такового у химически чистого соединения. Эта зависимость называется аддитивностью (от лат. *additio* — прибавление) свойств изоморфных смесей и приводит к тому, что свойства одного и того же минерала колеблются, причем иногда значительно. Так, сфалерит ZnS прозрачен и бесцветен, имеет алмазный блеск, но при частично изоморфном замещении цинка железом становится сначала коричневым, затем черным, блеск его меняется от алмазного до полуметаллического, прозрачность исчезает. Нагляднее всего это явление проявляется в окраске минералов: чем больше в них хромофоров, тем интенсивнее цвет минерала.

Оптические свойства минералов

При падении света на поверхность минерала часть фотонов может проходить через вещество, другая часть отражается от поверхности минерала, третья поглощается, а затем теряется вместе с тепловым рассеянием или излучением. Соответственно к оптическим свойствам минералов относятся прозрачность, простое и двойное лучепреломление, блеск и цвет (окраска). Окраска минерала является особенно важной его характеристикой, ее рассмотрение вынесено в отдельную главу (см. гл. 8).

Прозрачность минералов. Прозрачностью называется свойство вещества пропускать свет. Количественно прозрачность оценивается величиной *пропускания света*, которая определяется отношением интенсивностей вышедшего и падающего лучей. Обычно при качественной характеристике прозрачности разделяют все минералы на прозрачные, просвечивающие и непрозрачные. При таком делении отнесение минерала к той или иной категории во многом зависит, конечно, от толщины минерального индивида.

На степень прозрачности оказывает влияние также характер поверхности кристаллов и агрегатное строение образца. Образцы, состоящие из многих зерен, часто кажутся непрозрачными из-за внутреннего рассеяния и отражения света. Бесцветные минералы при этом могут приобретать молочно-белую окраску.

Непрозрачны обычно минералы, представляющие собой сульфиды металлов — Ag, Cu, Sb, Bi, Pb, Fe, Mn, Co, Ni, а также некоторые кислородные соединения Fe^{3+} , Cr^{3+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} и других металлов.

Обычное и двойное лучепреломление. Прозрачные кристаллы кубической сингонии — галит NaCl , флюорит CaF_2 , алмаз С изменяют направление проходящего через них луча света подобно обычной стеклянной призме. Угол отклонения луча зависит от показателя преломления n . У галита $n = 1,544$, у флюорита — 1,433, у алмаза — 2,419 (для Na света).

Одним из проявлений анизотропии свойств кристаллов является двойное лучепреломление. Свет, входя в кристаллы и зерна минералов некубической сингонии, распадается на два луча, каждый из которых имеет свою скорость распространения в кристалле и, соответственно, свой показатель преломления. Разность Δ между значениями показателей преломления наиболее велика у кальцита. Эффект двойного лучепреломления нагляднее всего наблюдать в его водяно-прозрачных кристаллах, называемых исландским шпатом. Если положить такой кристалл или линзу из него на какое-нибудь изображение, оно явственно раздваивается (рис. 35).

Поляризация света. Эффект двойного лучепреломления связан с поляризацией света кристаллом некубической сингонии. Каждому лучу отвечает своя плоскость электромагнитных колебаний внутри кристалла. Плоскость колебаний для одного луча перпендикулярна плоскости колебаний для другого (см. рис. 35). На использовании эффекта поляризации света основан метод определения и исследования минералов и горных пород с помощью петрографических микроскопов.

Блеск. Блеск минералов зависит от разных факторов. Во-первых, это соотношение показателя преломления n кристалла и величины его отражательной способности R (R — это доля света, отражаемого полированными поверхностями кристаллов или их идеально гладкими гранями). Величина R измеряется в процентах от интенсивности падающего света. Например, для серебра она составляет 94—96 %, золота — 82—86 %, пирита — 53—54 %, сфалерита — 17—19 %. Чем выше отражательная способность (а она, в свою очередь, зависит от химического состава, типа химических связей и структуры вещества), тем сильнее блеск минерала на его зеркальных поверхностях. В зависимости от соотношения значений n и R блеск может быть металлическим, полуметаллическим, алмазным и стеклянным (табл. 8).

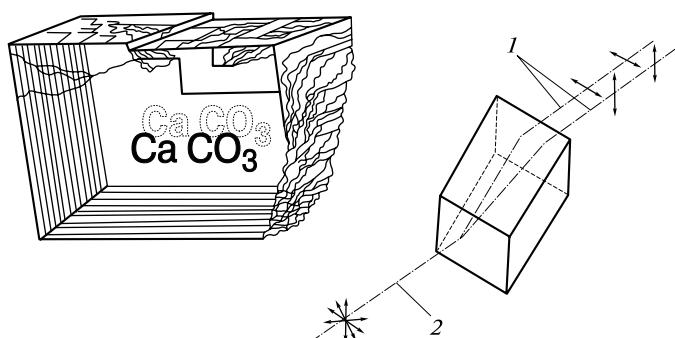


Рис. 35. Поляризация и двойное лучепреломление света в кальците:

1 — поляризованный свет с колебаниями в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях; 2 — падающий на кристалл неполяризованный свет

Таблица 8. Классификация блеска на примере некоторых минералов (цифры для Li или Na света) (по Е.К.Лазаренко, 1971)

Блеск	Пределы луче- преломле- ния	Пределы отража- тельной способно- сти, %	Характерные минералы	<i>n</i>	<i>R</i>
Стеклянный	1,3—1,9	2—10	Лёд Флюорит Кварц Корунд Гранаты	1,31 1,43 1,54 1,76 1,76—1,90	2 3,1 4,5 7,8 7,6—9,5
Алмазный	1,9—2,5	10—19	Циркон Кассiterит Сфалерит Алмаз	1,95 2,00 2,37 2,42	10,2 11,7 16,5 17,2
Полуметал- лический	2,5—3,0	19—25	Колумбит-(Fe) Гематит	2,45 3,00	17,4 25,0
Металлический	>3,0	>25	Стибнит Молибденит	4,05 4,70	36,0 42,0

Стеклянный блеск характерен, например, для граней кристаллов кварца, альбита, гранатов; алмазный блеск — для сфалерита, кассiterита; металлический и полу-металлический — для магнетита, гематита, галенита, пирита.

Блеск зависит также от характера отражающих поверхностей, т. е. рельефа граней, от шероховатостей на сколах кристаллов, неровностей зернистых, параллельно-волокнистых, пластинчатых и других минеральных агрегатов, от степени трещиноватости кристаллов. Так, минералы, у которых на ровных гранях блеск стеклянный, могут иметьшелковистый блеск (отлив), характерный для параллельно-волокнистых агрегатов (таков блеск у волокнистого гипса, серпентин-асбеста, плисового малахита), или перламутровый, характерный для пластинчатых кристаллов с отличной спайностью (часто у гипса, кальцита, стильбита, кианита), или жирный (характерен для кристаллов кварца в изломах). Бывают кристаллы и их агрегаты со смолистым, восковым и другими особыми блесками.

Блеск одних и тех же минералов на гранях кристаллов, в их изломах и агрегатах обычно разный. Это надо подмечать и использовать при визуальной диагностике минералов. Например, у гипса на гранях кристаллов блеск стеклянный, но если в кристаллах есть трещины спайности, их блеск перламутровый. В зернистых агрегатах блеск гипса стеклянный или матовый, в волокнистых агрегатах — шелковистый. У серы на гранях блеск алмазный, в изломе — жирный.

Люминесценция

Люминесценцией называется способность кристаллов светиться под влиянием какого-либо энергетического воздействия. Различают фотолюминесценцию (возбуждение ультрафиолетовыми лучами), рентгенолюминесценцию, катодолюминес-

ценцию, электролюминесценцию, термolumинесценцию (возбуждение нагреванием), триболюминесценцию (возбуждение упругими колебаниями, ударом) и т. д.

Наиболее просто люминесценция минералов наблюдается в фильтрованных ультрафиолетовых лучах в темноте. Нелюминесцирующие минералы остаются черными, у других появляется свечение разного цвета и интенсивности. Иногда свечение продолжается некоторое время в полной темноте после отключения ультрафиолетовой лампы, этот вид люминесценции (т. е. послесвечение) называется фосфоресценцией. Центрами люминесценции (люминофорами) чаще всего являются ионы переходных металлов — Mn^{2+} , Cr^{3+} , REE^{2+} , REE^{3+} , комплексные катионы $(UO_2)^{2+}$, точечные дефекты типа O^- , центры перехода (рекомбинации), переноса заряда и т. д.

Известны минералы с фиолетовым, синим, голубым, зеленым, желтым, оранжевым, красным свечением. Иногда разное по силе и цвету свечение наблюдается в пределах одного кристалла. Цвет и интенсивность свечения одного и того же минерала зависят также от его состава и особенностей структуры. Для некоторых минералов люминесценция служит важным диагностическим признаком. По синему и желтому свечению при его возбуждении в более коротковолновой части ультрафиолетового света легко отличают рудный минерал вольфрама шеелит от кальцита и кварца (у кальцита чаще всего бывает розовое свечение, кварц не люминесцирует). По ярким голубым или желтым цветам рентгенолюминесценции легко определяется алмаз.

Плотность

Плотность (удельный вес) минералов изменяется в очень широких пределах: от 0,8—0,9 (у природных кристаллических углеводородов) до 22,7 г/см³ (у осмистого иридия). Условные группы и значения удельного веса ряда минералов приведены в табл. 9.

Плотность возрастает с ростом компактности кристаллической структуры вещества, увеличением атомного номера, т. е. атомных масс слагающих минерал химических элементов, уменьшением их радиусов. Полиморфные вещества с разной степенью компактности их структуры имеют разный удельный вес (у графита — 2,1, у алмаза — 3,5 г/см³). Минералы переменного химического состава имеют непостоянную плотность, она меняется по принципу аддитивности свойств

Таблица 9. Плотность (удельный вес) минералов

Минерал	Формула	Плотность, г/см ³
<i>Легкие минералы (менее 2,9 г/см³)</i>		
Лёд	H_2O	0,9
Кёртисит	$C_{24}H_{18}O$	1,2
Сера	S	2,0
Микроклин	$K(AlSi_3O_8)$	2,6

Минерал	Формула	Плотность, г/см ³
Берилл	$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	2,6—2,9
Кварц	SiO_2	2,65
Кальцит	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	2,7
<i>Тяжелые минералы (2,9—6,0 г/см³)</i>		
Турмалин (шерл)	$\text{NaFe}_3^{2+}\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$	3,0—3,3
Роговая обманка	$\approx \text{NaCa}_2(\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}^{3+})(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	3,0—3,4
Фторапатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	3,1—3,2
Флюорит	CaF_2	3,1
Оlivин	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_4)$	3,2—4,3
Алмаз	C	3,5
Топаз	$\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	3,5
Шпинель	MgAl_2O_4	3,6—4,0
Сфалерит	ZnS	3,9—4,1
Корунд	Al_2O_3	4,0
Сидерит	$\text{Fe}(\text{CO}_3)$	3,9—4,1
Халькопирит	CuFeS_2	4,1—4,3
Барит	$\text{Ba}(\text{SO}_4)$	4,5
Ильменит	FeTiO_3	4,7
Магнетит	FeFe_2O_4	5,2
Колумбит-Fe	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$	5,2
<i>Очень тяжелые минералы (более 6,0 г/см³)</i>		
Шеелит	$\text{Ca}(\text{WO}_4)$	5,9—6,1
Кассiterит	SnO_2	6,8—7,1
Вольфрамит	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{WO}_4)$	7,0—7,5
Галенит	PbS	7,4—7,6
Танталит-(Fe)	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$	8,2
Платина	Pt	14—19
Золото	Au	15,0—19,3
Иридий	Ir	19,3—22,7

изоморфных смесей. Наоборот, по плотности можно судить о составе минералов меняющегося состава.

Механические свойства

К механическим свойствам кристаллов относятся твердость, спайность, отдельность, упругость, сжимаемость, пластичность, хрупкость, ковкость и т. д. Ниже рассмотрены некоторые из этих свойств.

Твердость. Под *твердостью* подразумевают сопротивление, оказываемое кристаллом царапающему, сверлящему, шлифующему или давящему предмету. Твердость, установленная методами царапания, сверления, шлифования, вдавливания, всегда несколько различается.

Для определения твердости грани методом вдавливания измеряют под микроскопом глубину лунки: зная величину нагрузки, легко рассчитать значение твердости. Твердость природных кристаллов очень разная — от 2,4 кг/мм² (тальк) до 10 060 кг/мм² (алмаз). Твердость зависит от типа химической связи веществ: у минералов с металлической связью она меньше, с ковалентной — больше. Твердость пропорциональна степени плотности структуры, ретикулярной плотности грани. В изоструктурных минералах она возрастает с уменьшением радиуса и увеличением заряда ионов, слагающих кристалл.

Для быстрой диагностики минералов их твердость определяют методом царапания с помощью простых эталонов твердости. До настоящего времени с этой целью используются 10 эталонов по старинной шкале, предложенной Ф. Моосом в 1824 г. (табл. 10). В этой шкале каждый последующий минерал своим острым концом царапает предыдущий эталон.

Таблица 10. Твердость эталонных минералов шкалы Ф. Мооса

Твердость	Минерал	Формула	Твердость вдавливания, кг/мм ²
1	Тальк	$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$	2,4
2	Гипс	$Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$	36
3	Кальцит	$CaCO_3$	109
4	Флюорит	CaF_2	189
5	Апатит	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	536
6	Ортоклаз	$K(AlSi_3O_8)$	795
7	Кварц	SiO_2	1120
8	Топаз	$Al_2(SiO_4)F_2$	1427
9	Корунд	Al_2O_3	2060
10	Алмаз	C	10 060

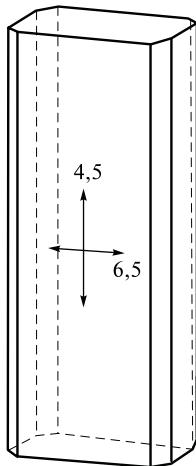


Рис. 36. Анизотропия твердости кристаллов кианита

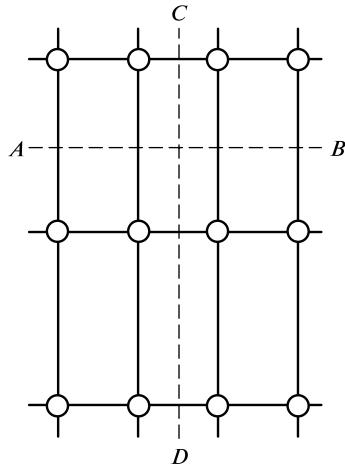


Рис. 37. Кристалл легче разрывается по AB , чем по CD

Иногда приходится ориентироваться на подручные «эталоны», хотя они и не точны: ноготь (твёрдость 2,5), стекло (твёрдость 5), стальной нож (твёрдость 5,5—6). Надо всегда испытывать свежую поверхность минерала. Начинать лучше всего со стекла: сначала им поцарапать минерал, затем наоборот. В полевой работе геолога перочинный нож, стекло и ноготь — главные «эталоны».

Из общего закона анизотропии свойств кристаллов следует, что грани различных простых форм могут иметь разную твёрдость, но и каждая грань тоже неоднородна по твёрдости. Наиболее резко анизотропия твёрдости проявлена у кианита, раньше он так и назывался — дистен — двусильный (от греч. *di* — дважды и *stenos* — сила) (рис. 36).

Спайность. Это способность кристаллов раскалываться параллельно определенным плоским сеткам пространственной решетки. Раскол проходит между теми плоскими сетками, между которыми действуют самые слабые силы связи. Такие сетки обычно наиболее густо заселены атомами, но отстоят друг от друга на наибольшее расстояние (рис. 37).

Спайность относится к наиболее характерным диагностическим признакам минералов. Лучше всего она заметна в больших кристаллах. Чтобы охарактеризовать спайность, надо определить степень совершенства и простую форму, по которой кристалл раскалывается.

Качество спайности определяется по следующей условной шкале: 1) спайность весьма совершенная — минерал легко раскалывается или расщепляется на тонкие пластинки или листы (слюда, тальк, гипс); 2) спайность совершенная — кристаллы колются на более толстые пластинки, бруски с ровными поверхностями (кальцит, галенит); 3) спайность средняя — поверхность скола не всегда ровная и блестящая (флюорит, полевой шпат); 4) спайность плохая, или несовершенная (форстерит); 5) спайность отсутствует.

При наличии спайности кристалл может раскалываться параллельно одной, двум, трем и более плоскостям (рис. 38). Это зависит от простой кристаллографической формы, параллельно граням которой проходит спайность. При спай-

ности по пинакоиду кристалл колется параллельно ему, по ромбической или тетрагональной призме — параллельно двум пересекающимся плоскостям, по гексагональной призме — параллельно трем, по ромбоэдру и кубу — тоже параллельно трем плоскостям, по октаэдру — параллельно четырем, по ромбододекаэдру — параллельно шести плоскостям. Но это не значит, что при ударе кристалл раскалывается на идеальные многогранники. В зависимости от удара поверхность скола и форма осколков могут быть разными.

Часто в кристаллах спайность проходит параллельно граням не одной, а двух и более кристаллографических форм. Степень совершенства спайности по ним всегда различна.

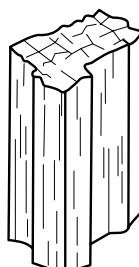
Например, полевые шпаты раскалываются параллельно двум разным пинакоидам, на одних плоскостях блеск сильный, поверхности ровные, на других — блеск слабый, поверхности менее совершенные.

Излом. В тех направлениях, где нет спайности, кристаллы раскалываются по сложным поверхностям. Их называют *изломами*. Различают ровный, ступенчатый, неровный, занозистый, крючковатый и раковистый изломы. Вид излома иногда является характерной особенностью некоторых минералов (раковистый излом у кварца, например), что помогает в их диагностике.

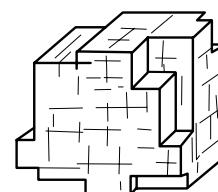
Отдельность. Это сколы кристаллов по включениям зерен других минералов или по иным неоднородностям. Для ряда минералов грубые разрывы по отдельности являются характерным диагностическим признаком. Такова отдельность в кристаллах корунда Al_2O_3 , она проходит по ромбоэдру и пинакоиду и обусловлена мельчайшими пластинчатыми включениями слюды (мусковита) и других минералов.



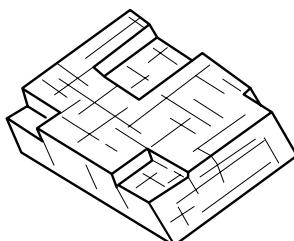
Слюды
(параллельно граням
пинакоида)



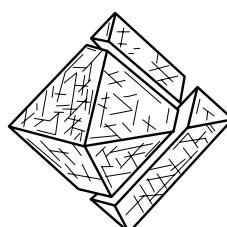
Натролит
(параллельно граням
призмы)



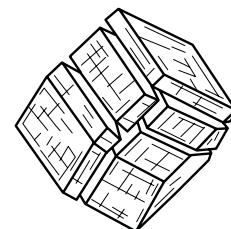
Галенит, галит
(параллельно
граням куба)



Кальцит
(параллельно граням
ромбоэдра)



Алмаз, флюорит
(параллельно граням
октаэдра)



Сфалерит, содалит
(параллельно граням
ромбододекаэдра)

Рис. 38. Направления спайности в кристаллах разных минералов (А. А. Золотарёв, 1996)

Магнитные свойства

По магнитным свойствам выделяют магнитные, слабомагнитные и немагнитные минералы (табл. 11). Первые притягиваются простым (постоянным) магнитом. Таких минералов лишь несколько — это магнетит, пирротин, самородное железо, тетраферроплатина, изоферроплатина, железистая платина, некоторые разновидности ильменита, причем кристаллы и зерна магнетита, пирротина, изредка ильменита сами по себе являются природными постоянными магнитами, имеющими силу и полярность настоящего магнита.

К слабомагнитным относят минералы, которые не притягиваются простым магнитом, но приобретают магнитные свойства под действием электрического поля. Таковы, например, разные железистые силикаты, оксиды и гидроксиды железа, ильменит FeTiO_3 , железистый сфалерит.

Немагнитно большинство минералов: полевые шпаты, кальцит, кварц и др.

Это разделение минералов на три группы удобно в практической работе геолога и используется при обогащении и переработке руд, но, конечно, оно условно, так как определяется уровнем техники изготовления магнитов и электромагнитов и произвольно принимаемыми граничными значениями магнитных свойств минералов в этих трех группах.

Физическая сущность явления намагничивания заключается в том, что каждый электрон, вращаясь вокруг своей оси, создает вокруг себя магнитное поле силой

Таблица 11. Удельная магнитная восприимчивость (χ) ряда минералов

Минерал	Формула	Удельная магнитная восприимчивость, $\text{см}^3/\text{г}$
<i>Сильномагнитные минералы</i>		
Магнетит	FeFe_2O_4	$0,15 - 1,02$
Пирротин	$\sim \text{Fe}_{1-x}\text{S}$	$15 \cdot 10^{-4}$
<i>Слабомагнитные (электромагнитные) минералы</i>		
Ильменит	FeTiO_3	$(15 - 1000) \cdot 10^{-6}$
Альмандин	$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	$(50 - 150) \cdot 10^{-6}$
Диопсид	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	$(12 - 13) \cdot 10^{-6}$
Биотит	$\sim \text{K}(\text{Mg, Fe, Al})_3((\text{Al, Si})_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	$(30 - 76) \cdot 10^{-6}$
Сфалерит	ZnS	$(-0,68 - 18) \cdot 10^{-6}$
Рутил	TiO_2	$(0,7 - 4,8) \cdot 10^{-6}$
Пирит	$\text{Fe}(\text{S}_2)$	$(0,2 - 0,7) \cdot 10^{-6}$
<i>Немагнитные минералы</i>		
Кассiterит	SnO_2	$(-0,29 - 2,25) \cdot 10^{-6}$
Кварц	SiO_2	$-0,46 \cdot 10^{-6}$

один магнетон Бора ($0,927 \cdot 10^{-23}$ Дж/Тл). В зависимости от магнитной структуры (она определяется числом неспаренных электронов, их взаимной ориентацией в пространстве и общим характером химической связи) магнитные моменты атомов либо взаимно компенсируются (полностью или частично), либо этого не происходит. Все вещества, в том числе и минералы, делят на этой основе на диамагнит-

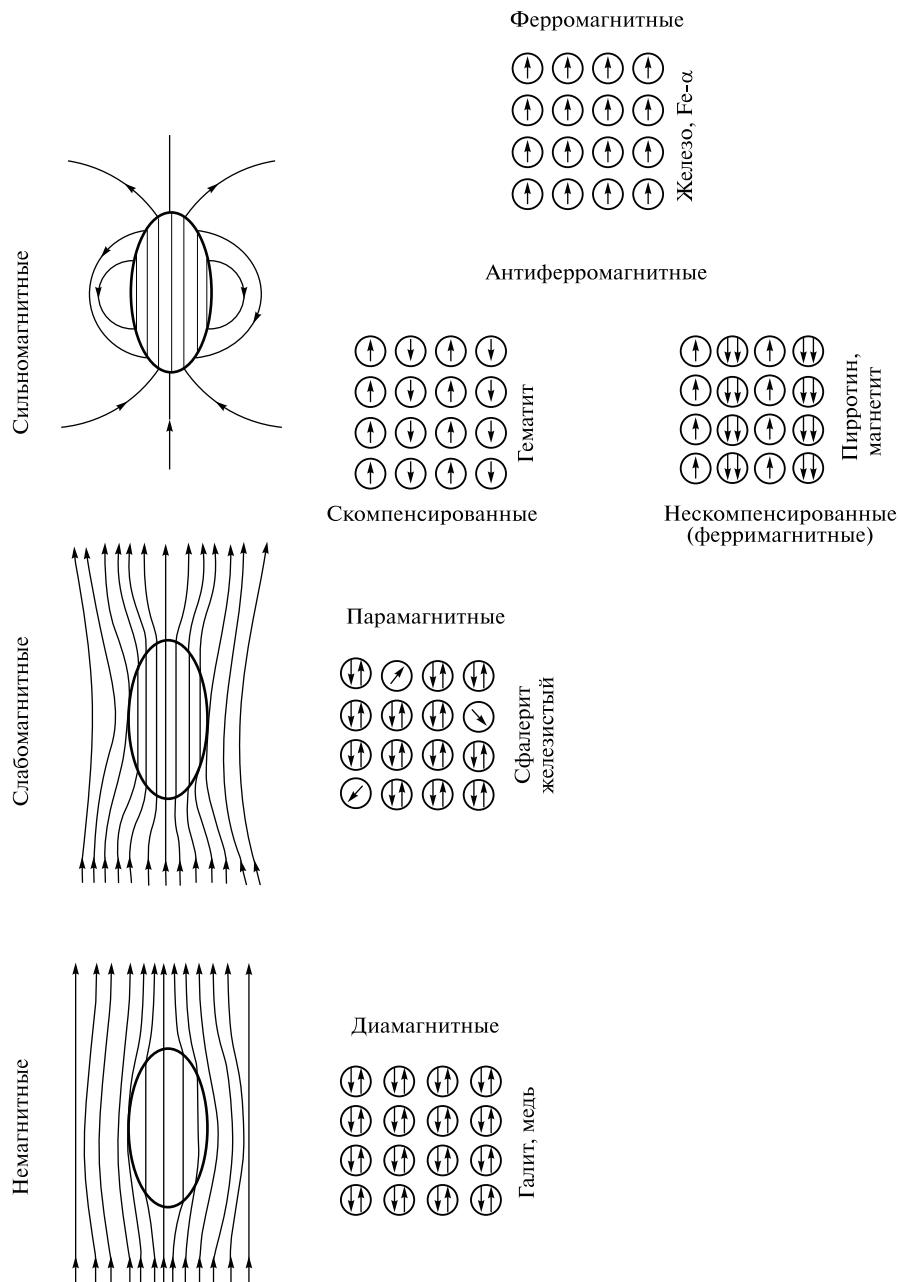


Рис. 39. Схемы магнитных структур минералов (Д. П. Григорьев, 1966)

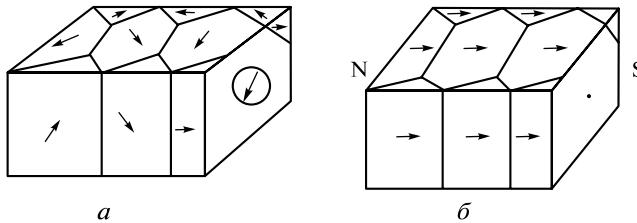


Рис. 40. Доменное магнитное строение зерна пирротина:

а — в нормальном состоянии; *б* — в магнитном поле

ные, парамагнитные, ферромагнитные, антиферромагнитные (скомпенсированные и нескомпенсированные, их еще называют ферримагнитными). Степень намагничивания минералов возрастает от начала этого ряда к концу. Магнетит и пирротин являются нескомпенсированными антиферромагнитными (иначе — ферримагнитными) веществами. Схемы магнитных структур некоторых веществ даны на рис. 39. На них элементарные магнитные заряды обозначены кружками с векторами. В магнетите за счет трехвалентного железа всегда имеются неспаренные электроны, их векторы ориентированы на схемах в одну сторону, отражая тот факт, что эти элементарные магнитные заряды не скомпенсированы; минерал является природным магнитом. Сравнив его схему со схемой структуры гематита, в ней все векторы взаимно скомпенсированы, гематит не обнаруживает полярной намагченности и, следовательно, не может быть природным магнитом.

Как любое свойство, магнетизм проявляется в пределах одного кристалла анизотропно. У магнетита, например, наибольшее намагничивание наблюдается вдоль осей симметрии L_3 , их называют магнитными осями кристалла. В одном кристалле магнетита четыре магнитные оси — по числу L_3 . У пирротина одна магнитная ось, перпендикулярная таблитчатости его кристаллов.

Кристаллы магнетита и пирротина имеют доменное строение: в пределах одного кристалла или зерна выделяется множество мельчайших (от 10^{-5} до 10^{-3} см) участков с разными векторами намагченности (рис. 40). Векторы соседних доменов обычно компенсируют друг друга, но эта структура может быть и нескомпенсированной.

Магнитные свойства магнетита, как и других изоморфных смесей, зависят от химического состава минерала: чем больше в магнетите алюминия и титана, занимающих структурные позиции Fe^{3+} , тем слабее его магнитные свойства.

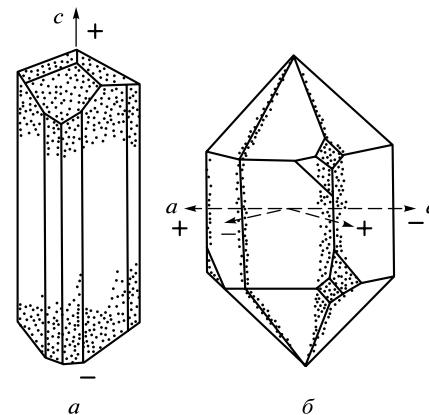
И, наконец, еще одна особенность магнитных свойств проявляется в зернистых агрегатах и рудах. Под действием магнитного поля Земли в течение геологического времени в них иногда происходит параллельная или близкая к ней ориентация векторов намагченности отдельных зерен. Руда превращается в природный магнит, он имеет свои полюса. Образец такой магнетитовой руды может с одного своего края притягивать магнитную стрелку, а с другого — отталкивать.

Электрические свойства

В большинстве своем минералы являются плохими проводниками электрического тока (обладают малой электропроводностью), исключение составляют само-

Рис. 41. Проявления пьезо- и пироэффекта в кристаллах с полярными направлениями:

а — типичный пироэлектрик турмалин; *б* — типичный пьезоэлектрик кварц



родные металлы — золото, медь, серебро и другие, сульфиды, некоторые оксиды (магнетит) и графит, удельное сопротивление которых менее $10 \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Ряд минералов обладает одновременно электронной и ионной проводимостью. Таковы марказит, пирит, халькопирит, борнит, сфалерит и другие сульфиды металлов. В поверхностных зонах руд, смоченных грунтовыми и другими подземными водами, на контактах зерен сульфидов возникают микрогальванические элементы. Сульфиды можно выстроить по отношению к водороду в такой же ряд напряжений, как и металлы. Например, для однонормального раствора KCl этот ряд следующий (Г.Б.Свешников, 1967): марказит +0,55 эВ; пирит +0,45; халькопирит +0,40; арсенопирит +0,35; борнит +0,30; пирротин +0,25; галенит +0,20; молибденит +0,15; сфалерит +0,10. Возникновение ЭДС возбуждает протекание по контактам зерен различных химических реакций. Величина ЭДС зависит от состава раствора и его концентрации.

На использовании электрических свойств минералов основаны различные методы электроразведки месторождений полезных ископаемых — методы сопротивления, естественного электрического поля, заряженного тела, вызванной поляризации и др.

Особыми электрическими свойствами обладают минералы — пироэлектрики и сегнетоэлектрики.

Пироэлектрики — это кристаллы-диэлектрики с полярными направлениями, при нагревании или охлаждении которых разные концы этих полярных направлений получают разноименные электрические заряды. Пример минерала-пироэлектрика — турмалин, ось L_3 в нем полярная (рис. 41, *a*).

Сегнетоэлектриками являются минералы с полярными направлениями в их кристаллах. При растяжении — сжатии кристаллов-диэлектриков вдоль полярной оси возникает ЭДС (прямой пьезоэффеクト), если же к концам полярной оси приложить переменное электрическое поле, кристалл начнет сжиматься и расширяться вдоль полярной оси (обратный пьезоэффект). Наиболее сильно этот эффект проявляется в кварце вдоль осей симметрии L_2 (см. рис. 41, *б*, гл. 14).

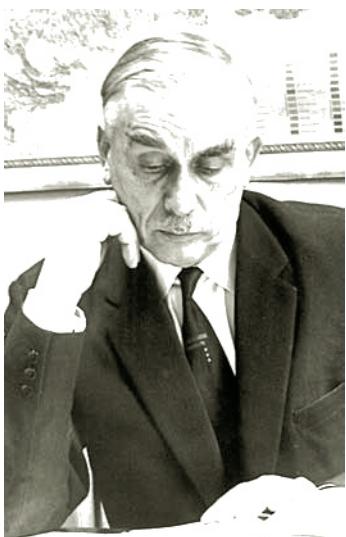
Глава 8

ЦВЕТ МИНЕРАЛОВ

История изучения цвета минералов

Одни минералы всегда имеют только один характерный для них цвет (зеленый малахит, синий азурит, золотистый аурипигмент), другие — разную окраску, иногда меняющуюся по секторам и зонам роста кристалла (многоцветные турмалины, бериллы и т. д.). Разнообразие и красота окраски минералов — одно из чудес природы.

В истории изучения окраски минералов Д. Ю. Пущаровский выделил три периода. Первый связан с качественными наблюдениями и систематикой. Кульминационным моментом этого периода стала монография А. Е. Ферсмана «Цвета минералов» (1936), в которой было предложено различать три типа окраски — идиохроматическую (обусловленную составом и структурой минерала), аллохроматическую (вызванную изоморфными примесями или вростками цветных минералов), псевдохроматическую, или ложную, чужую. Во второй период шли активное изучение и интерпретация кривых спектрального поглощения минералов с целью выявить спектры поглощения, типичные для данного атома-красителя в данном валентном состоянии (Г. П. Барсанов, С. М. Грум-Гржимайло, Н. М. Меланхолин, К. Пшибрам, Н. Е. Яковleva и др.). Третий период связан с переходом от этих исследований к детальному выяснению физики явления (Л. В. Бершов, В. М. Винокуров, А. С. Марфунин, А. Н. Платонов, Дж. Р. Россман и др.).



Г. П. Барсанов
(1907—1991)

Ощущение цвета глазом

Ощущение цвета — это сложное психофизиологическое явление, в котором физика есть только его начало. Например, самородное золото по физике явления должно быть оранжево-красным, а из-за неодинаковой чувствительности человеческого глаза к свету разных длин волн оно кажется желтым. Кроме того, при сильном снижении освещенностиискажается восприятие цвета глазом (говоря проще, в сумерках различать цвета трудно). Точно так же зависит восприятие цвета глазом от степени измельченности минерала: в порошковатых массах за счет рассеяния света и снижения его интенсивности цвет минерала приобретает иные оттенки. Наконец, факторами физиологического восприятия цвета являются цветовая адаптация (падение чувствительности) глаза при длительном или сильном воздействии на него света, а также эффект цветового

контрата (соприкасающиеся разноцветные зерна кажутся глазу различающимися сильнее, чем когда они воспринимаются порознь).

Международная колориметрическая шкала

В 1936 г. была разработана, а в 1969 г. уточнена международная система объективного определения цвета минерала. Во-первых, с помощью приборов замеряют численные показатели спектра света, пропускаемого (отражаемого) пластинкой минерала. Во-вторых, при этих опытах используются стандартные источники света со строго фиксированным спектром светоизлучения. По результатам измерений рассчитывают значения трех колориметрических параметров — яркости цвета, светлоты цвета и коэффициентов цветности x , y . Эти числа объективно определяют количественные характеристики цвета минерала и положение соответствующей ему точки на так называемом стандартном треугольнике цветности (рис. 10 цв. вкл.).

Типы окраски минералов

Удобно и просто разделить окраску минералов по физике явления на два типа — собственную и чужую (чужеродную), причем в каждом из них имеются свои разновидности.

Собственная окраска обусловлена особенностями конституции минерала — его химическим составом и структурой. Окраска, вызываемая характером светопоглощения, — это наиболее распространенная разновидность собственной окраски минералов; окраски, обусловленные интерференционными и дифракционными явлениями, — это как бы игра и переливы цвета минерала.

Чужие, или чужеродные, окраски просты по своей природе. Они вызываются вростками пигментирующих частиц (т. е. других цветных минералов), цветными пленками разной природы и некоторыми другими причинами, не связанными с особенностями химической конституции минерала.

Спектры поглощения света

Спектры поглощения видимого света прозрачными минералами изучают с помощью фотометров. В них используется монохроматор. Вращая его, последовательно пропускают пучки монохроматического света через пластину минерала и замеряют интенсивности прошедшего пучка. Результаты изображают графически (рис. 42). На таких спектrogramмах показана доля поглощенного кристаллом света, ее выражают в тех или иных условных единицах. Максимумы отвечают длинам волн поглощенного света, минимумы — длинам волн прошедшего света. Минерал окрашивается в цвет, дополнительный к поглощенному (рис. 43). Например, если минерал поглощает оранжевые лучи, он кажется голубым.

Переходы электронов и окраска

В кристаллической решетке поглощение света происходит за счет переходов электронов из основного положения на вакантную незаполненную орбиталь.

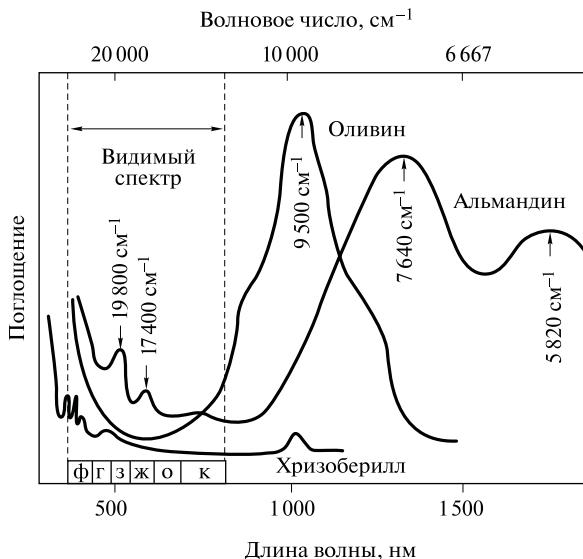


Рис. 42. Спектры поглощения света для некоторых минералов. Лишь часть общего спектра отвечает видимому свету и обуславливает цвет минерала:

ф — фиолетовый; г — голубой; з — зеленый; ж — желтый; о — оранжевый;
к — красный

Перескок электрона возможен только при поглощении строго определенного количества энергии, ΔE . Для атомов в различных минералах величина ΔE колеблется обычно в пределах 0,1 — 6 эВ. Между тем, энергия электромагнитного излучения в области видимого спектра лежит в пределах 1,6 — 3,4 эВ. Возможны различные варианты соотношения значений этих величин. Они сказываются на окраске минерала. Ниже рассмотрены типичные простые примеры.

Если величина ΔE больше энергии фотонов света, он не может заставить электроны переходить в другие позиции, т. е. свет не взаимодействует с кристаллом, не отдает ему энергии, минерал оказывается прозрачным и бесцветным (так, у алмаза $\Delta E = 5,5$ эВ). Если же значения ΔE очень малы ($\Delta E < 0,5$ эВ), что характерно для самородных металлов с «электронным газом», осуществляющим химическую связь в них и допускающим легкое перемещение электронов, то свет всех длин волн обладает достаточной энергией для выбивания электронов в зону электронного газа; поглощается весь свет, минерал становится черным и непро-

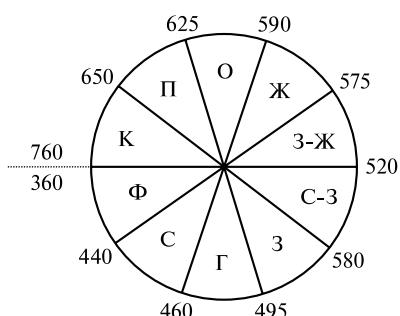


Рис. 43. Дополнительные цвета и диапазоны волн (нм):

к — красный; п — пурпурный; о — оранжевый;
ж — желтый; з-ж — зелено-желтый; с-з — сине-зеленый;
з — зеленый; г — голубой; с — синий;
ф — фиолетовый

зрачным (свет проходит в кристалл на глубину не более 10^{-8} м). Но возбужденные светом электроны мгновенно возвращаются в основное состояние, испуская энергию посредством излучения света, что проявляется в металлическом блеске минерала.

Цветовые оттенки у металлов возникают в случае все-таки некоторой энергетической неравнозначности переходов электронов и потому — при поглощении части лучей света металлом. Так, из-за несколько более сильного поглощения лучей в коротковолновой области спектра золото окрашено в желтый цвет. Такова же природа окраски многих полупроводников: аурипигмента (желтый, $\Delta E = 2,53$ эВ), реальгара (оранжевый, $\Delta E = 2,20$ эВ), прустита (красный, $\Delta E = 2,23$) и др.

Наиболее типично проявляется неравномерность поглощения света как причина цветовой окраски у минералов, в составе которых есть химические элементы — хромофоры («красители»). Хромофорами обычно являются ионы переходных металлов периодической системы Д. И. Менделеева. Наиболее важные из них — так называемые *d*-элементы (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). В их свободных атомах имеются частично заполненные электронами внутренние уровни *d*-оболочки (табл. 12). Электроны могут переходить в вакантные позиции, образуя комбинацию двух спаренных электронов $\uparrow\downarrow$. При этом поглощается энергия, соответствующая определенной длине волн света, минерал приобретает окраску. Разнообразие переходов *d*-электронов увеличивается за счет того, что в кристаллическом поле минерала при разных координациях атома орбитали *d* «расщепляются» (рис. 44).

Значения ΔE для различных элементов и для разных переходов электронов у одного того же хромофора варьирует от 2,5 до 5 эВ. Один и тот же хромофор, например ион Cr^{3+} , в разном окружении (т. е. в разной координации и в соседстве с разными атомами) характеризуется разными возможностями и энергиями перехода электронов под действием проходящего через кристалл света. Поэтому в разных минералах он может обусловливать разную их окраску. Например, у корунда Al_2O_3 с примесью Cr^{3+} в позициях алюминия она рубиновая, у берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ с хромом также в позициях алюминия она изумрудная. В то же время разные хромофоры могут вызывать сходную окраску. Так, цвет берилла в изумрудных оттенках может обусловливаться присутствием в нем V^{3+} .

Ионы хромофоров в том валентном состоянии, в котором все электроны спарены (V^{5+} , Cr^{6+} , Cu^+ , Ce^{4+} и т. д.), не вызывают окраску сами по себе. Вступают в силу другие явления.

Таблица 12. Примеры распределения *d*-электронов

Элемент	Электроны внешних оболочек	Распределение электронов					
		<i>3d</i>					<i>4s</i>
Cr	$d^5 4s^1$	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow
Fe	$d^6 4s^2$	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	$\uparrow\downarrow$
Co	$d^7 4s^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	\downarrow	\downarrow	$\uparrow\downarrow$
Cu	$d^{10} 4s^1$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\downarrow

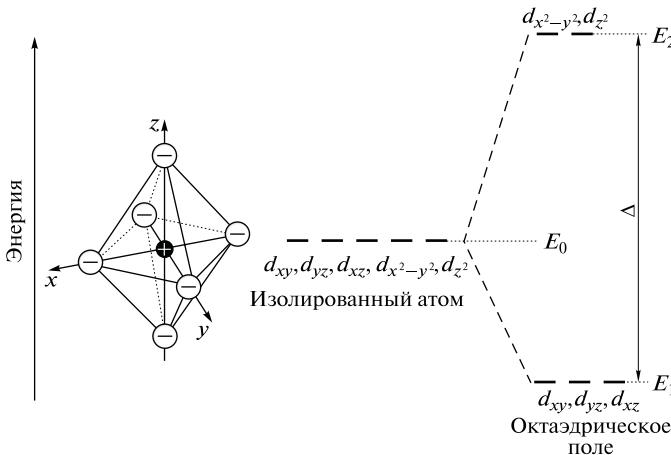


Рис. 44. Пример расщепления d -орбиталей в октаэдрической координации

Минерал шестивалентного хрома крокоит $\text{Pb}(\text{CrO}_4)$ не имеет неспаренных электронов, теоретически все вакантные позиции, казалось бы, заняты, у всех ионов (Cr^{6+} , Pb^{2+} , O^{2-}) электронные оболочки заполнены. Особенностью структуры минерала является наличие комплексного иона $(\text{CrO}_4)^{2-}$. Расчет показывает, что один из электронов может несколько сместиться от кислорода в сторону хрома ($\text{Cr}^{6+} + \text{O}^{2-} = \text{Cr}^{5+} + \text{O}^-$) за счет энергии, которая равна энергии синих лучей белого света. Минерал при этом окрашивается в оранжевый цвет. Это явление называется *переносом заряда*, или *рекомбинацией*. Такие же электронные переходы (переносы заряда) служат причиной окраски сапфиров.

Сапфир — это корунд Al_2O_3 с изоморфной примесью железа и титана. Возникновение окраски объясняют так: в минерале в позициях алюминия вместо двух его атомов располагаются катионы (пары $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$). За счет переноса заряда (электрона) от Fe^{2+} к Ti^{4+} происходит поглощение лучей с соответствующей длиной волн и образуется пара $\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$, а минерал приобретает синий цвет.

Идеально чистый вивианит $\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ бесцветен. При переходе $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ за счет поглощения части света появляется синяя окраска. Точно так же бесцветны минералы, содержащие Mn^{2+} , их окраска возникает при изменении валентности марганца.

Еще одна причина неравномерного светопоглощения — наличие в кристаллической решетке так называемых электронно-дырочных центров окраски. Они являются точечными дефектами структуры. Три классических примера — минералы флюорит, аметист, морион.

В искусственном флюорите CaF_2 окраска чаще всего связана с дырочными дефектами — отсутствием анионов F^- в обычной для них позиции. Под действием рентгеновского и радиоактивного излучения каждая свободная от фтора позиция превращается в ловушку для электронов; такой центр появления окраски называют F-центром. Сходные и более сложные причины окраски характерны для топазов (табл. 13).

Еще одна причина появления центров окраски проявлена в кварце. В синтетическом морионе SiO_2 в позициях кремния в тетраэдрической координации рас-

Таблица 13. Центры окраски топазов (по А. Н. Платонову, М. Н. Тарану, В. С. Балицкому, 1984)

Окраска	Хромофорные центры
<i>Бесхромовые топазы</i>	
Дымчатая (светло-коричневая)	O^- или $(SiO_4)^{3-}$
Розовая	F-центр (у фтортопазов)
Красновато-коричневая («винная»)	F-центр + O^-
Желтая (золотистая)	F-центр (у фторгидроксилтопазов)
Голубая	R-центр*
Зеленая	F-центр + R-центр
<i>Хромсодержащие топазы</i>	
Желтая	$O^- + Cr^{3+}$
Красно-оранжевая, до красной	F-центр + Cr^{3+}
Фиолетовая	Cr^{3+}

* R-центр — редкий тип дефектов (это пара анионных вакансий, занятых одним или двумя электронами).

полагаются ионы Al^{3+} , а в синтетическом аметисте — Fe^{3+} . Для компенсации валентностей в «свободные» места кристаллической решетки внедряются катионы щелочных металлов или H^+ . Под действием радиоактивного и рентгеновского излучения происходит смещение электрона от кислорода к Al^{3+} (Fe^{3+}) с поглощением части света; ионы O^- становятся центрами окраски (рис. 45). Возможно, в природных условиях окраска этих минералов также появилась в результате воздействия на них излучения на протяжении геологической истории их существования.

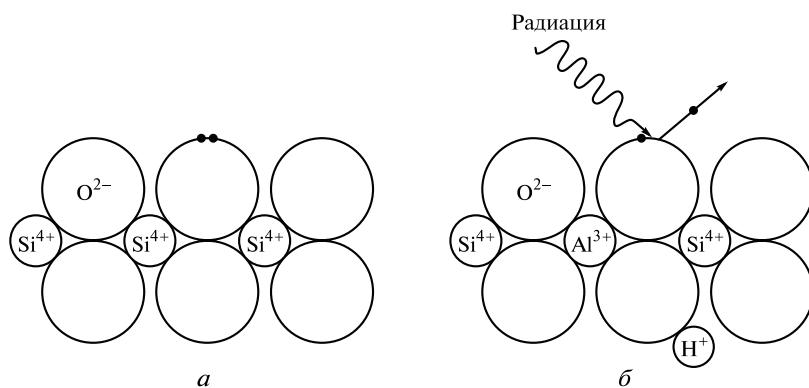


Рис. 45. Схема идеальной структуры (a) и центра окраски (б) в кварце (K. Nassau, 1978)

Таблица 14. Примеры окраски минералов за счет избирательного светопоглощения (по Золтану и Стоуту, 1987)

Возбудитель окраски	Минерал	Формула	Цвет	Разновидность минерала
<i>Переходы электронов внутри атомов</i>				
V ³⁺	Гроссуляр	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	Зеленый	Тсаворит
V ³⁺	Цоизит	Ca ₂ Al ₃ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH)	Голубой	Танзанит
Cr ³⁺	Берилл	Be ₃ Al ₂ (Si ₆ O ₁₈)	Зеленый	Изумруд
Cr ³⁺	Уваровит	Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃	Зеленый	—
Cr ³⁺	Хризоберилл	BeAl ₂ O ₄	Зеленый, красный	Александрит
Cr ³⁺	Корунд	Al ₂ O ₃	Красный	Рубин
Mn ³⁺	Спессартин	Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	Розовый, желтый	—
Mn ³⁺	Берилл	Be ₃ Al ₂ (Si ₆ O ₁₈)	Розовый	Морганит
Fe ³⁺	Хризоберилл	BeAl ₂ O ₄	Желтый	—
Fe ²⁺	Оливин	(Fe, Mg) ₂ (SiO ₄)	Зеленый	Перидот
Fe ²⁺	Альмандин	Fe ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	Красный	—
Co ²⁺	Шпинель	MgAl ₂ O ₄	Голубой	—
Cu ²⁺	Диоптаз	Cu ₆ (Si ₆ O ₁₈) · 6H ₂ O	Зеленый	—
Cu ²⁺	Бирюза	CuAl ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₈ · 4H ₂ O	Голубой	—
<i>Переносы заряда</i>				
Fe ²⁺ -Fe ³⁺	Вивианин	Fe ₃ (PO ₄) ₂ · 8H ₂ O	Голубой, зеленый	—
Fe ²⁺ -Fe ³⁺	Биотит	—	Черно-зеленый	—
Fe ²⁺ -Fe ³⁺	Берилл	Be ₃ Al ₂ (Si ₆ O ₁₈)	Голубой	Аквамарин
Fe ²⁺ -Fe ³⁺	Кордиерит	Mg ₂ Al ₃ (AlSi ₅ O ₁₈)	Голубой	Иолит
Fe ²⁺ -Ti ⁴⁺	Корунд	Al ₂ O ₃	Голубой	Сапфир
Fe ²⁺ -Ti ⁴⁺	Кианит	Al ₂ (SiO ₄)O	Голубой	—
O ²⁻ -Cr ⁶⁺	Крокоит	Pb(CrO ₄)	Оранжевый	—
O ²⁻ -V ⁵⁺	Ванадинит	Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl	Оранжевый	—

Возбудитель окраски	Минерал	Формула	Цвет	Разновидность минерала
O ²⁻ -Fe ³⁺	Берилл	Be ₃ Al ₂ (Si ₆ O ₁₈)	Желтый	Гелиодор
<i>Красящие центры</i>				
Вакансия +Al ³⁺ +O ⁻	Кварц	SiO ₂	Коричневый, черный	Морион
Вакансия +Fe ³⁺ +O ⁻	Кварц	SiO ₂	Фиолетовый	Аметист

Итак, окраска минерала как результат особенностей его светопоглощения определяется разными причинами (табл. 14). Она зависит как от общего состава, структуры минерала и химических связей в нем, так и от индивидуальных позиций изоморфных примесей в кристаллической решетке. Один и тот же химический элемент может вызывать (прямо или косвенно) разную окраску в зависимости от его структурной позиции и соседних атомов. Причем нередко в одном и том же минерале проявлены разные по своей природе типы окрасок (см. табл. 14).

Смена цвета при разном освещении

Можно назвать еще один фактор цвета минерала. Он действует постоянно, но не всегда проявляется заметно. Это — зависимость окраски от спектра светового пучка. Она особенно четко проявляется в минерале хризоберилле BeAl₂O₄, в его драгоценной разновидности — александrite. Он содержит незначительную изоморфную примесь Cr³⁺ в позициях алюминия и характеризуется кривой поглощения с двумя четко ограниченными экстремумами, поэтому при естественном дневном освещении он кажется зеленым, а при свете восковой свечи — красным. Под лампами дневного света окраска александрита иная.

Анизотропия окраски

Анизотропия цвета четко проявлена в турмалине. Он часто окрашен марганцем и железом в розовый, зеленый, коричневый или черный цвет. Если вырезать из одноцветной части кристалла небольшой брускочек, то при разглядывании его на просвет вдоль оси L₃ он будет казаться светлее, поперек — темнее, иногда при этом меняются и цветовые оттенки. Это называется *дихроизмом*.

В кордиерите Mg₂Al₃(AlSi₅O₁₈) (он ромбической сингонии) с примесью Fe цвет разный по всем трем кристаллографическим осям. Он темно-синий при разглядывании его на просвет вдоль оси z, светло-синий, если глядеть на кристалл вдоль оси x, желтовато-серый при взгляде вдоль оси у. Такое явление называется *трихроизмом*.

При изучении минералов в оптическом микроскопе явление смены цвета заметно почти во всех окрашенных минералах некубической сингонии. Оно называется *плексроизмом*.

Игра и переливы цвета минералов

Некоторые прозрачные и полупрозрачные минералы характеризуются игрой и переливами цвета, идущими словно изнутри кристалла. Яркие примеры этого свойства — игра цвета у бриллиантов (искусно ограненных алмазов) и радужное свечение, идущее из черных кристаллов лабрадора. Эти явления связаны с некоторыми особенностями дисперсии и интерференции света при прохождении его через минерал.

Дисперсией света называется зависимость показателя преломления вещества от длины волны. Дисперсия четко проявляется при прохождении света через специальные оптические призмы, причем белый свет разлагается в спектр. Для видимой части излучения показатель преломления n растет с уменьшением длины волны λ , т. е. наименьшее преломление испытывает красный, наибольшее — фиолетовый луч света. Дисперсией объясняется наблюдаемый в бриллиантах «огонь»: углы и форма огранки камня рассчитаны так (рис. 46), чтобы красный и фиолетовый лучи разошлись наиболее сильно. Мерой дисперсии является разность между показателями преломления красного и фиолетового лучей. У рутила она составляет 0,250, алмаза — 0,044, рубина и сапфира — 0,018, берилла и топаза — 0,014, кварца — 0,013 и у флюорита — 0,007.

Интерференцией называется взаимное наложение друг на друга параллельных волн света, в результате которого происходит периодическое ослабление и усиление амплитуды результирующей волны. Окраски, вызванные явлением интерференции света, установлены у кальцита, гипса, мусковита (эти минералы характеризуются совершенной спайностью) и некоторых полевых шпатов. У первых трех минералов окраска видна на хороших бесцветных прозрачных кристаллах в виде типичных радужных колец Ньютона. Чтобы наблюдать эти кольца, в учебных лабораториях по общей физике студенты делают простой опыт: прижимают к стеклянной пластине плосковыпуклую линзу и направляют свет по нормали к последней. За счет отражения света от пластины и его интерференции на линзе образуются чередующиеся цветные и темные кольца (полосы). Такие же кольца образуются вокруг воздушного зазора в трещинах кальцита, гипса, слюды, при-

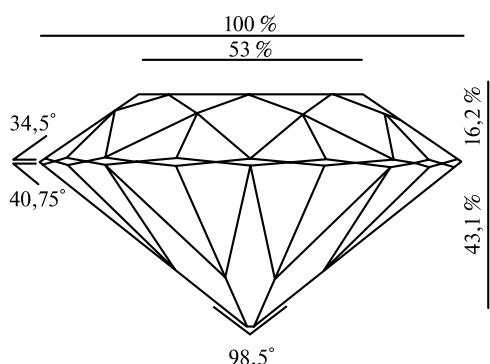


Рис. 46. Бриллиантовая огранка
М. Толковского

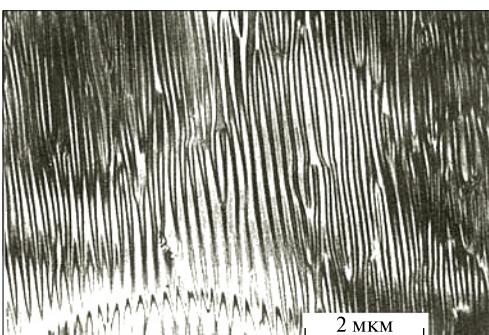


Рис. 47. Гетерофазное строение плахиоклаза

давая им радужную окраску. Ширина колец, их число, цвет зависят от толщины зазора и угла его скоса.

Радужные многоцветные переливы благородного опала (рис. 11 цв. вкл.) объясняются интерференцией (по другим авторам — дифракцией) света из-за особого строения опала: он состоит из мельчайших глобул SiO_2 (150—300 нм) с водой в межглобулярном пространстве. Сходную природу имеет такое привычное для всех явление, как свечение и переливы цветами радуги перисто-кучевых и перисто-слоистых облаков, сквозь которые просвечивает солнце.

Интерференция света происходит в некоторых полевых шпатах — олигоклазе, лабрадоре, анортоклазе и ортоклазе. Кристаллы олигоклаза, например, состоят из тончайших (около 100 нм) пластинок (рис. 47), характеризующихся несколько отличающимся химическим составом и, следовательно, разными показателями преломления. Интерференция лучей света, отраженных от передних и задних стенок таких пластинок, приводит к радужному внутреннему сиянию олигоклаза в ярких голубых тонах — иризации. Для лабрадора также характерна иризация, вызванная его многофазным строением. Некоторые разновидности белого полупрозрачного ортоклаза словно бы мерцают изнутри, они содержат пластинчатые вrostки полевого шпата чуть другого состава и структуры. Цвет иризации зависит от оптических свойств обеих фаз, их взаимной оптической ориентировки и толщины пластинок.

Чужие окраски минералов

Чужие (чужеродные, ложные) окраски могут быть вызваны прежде всего вростками в минерале пигментирующего вещества. Так, красные и кирпично-красные цвета минералов часто обусловлены тонкодисперсными вростками в них гематита Fe_2O_3 (рис. 12 цв. вкл.) и лепидокрокита FeOOH , бурье и ржаво-бурые — загрязнением минералов гётитом HFeO_2 (рис. 13 цв. вкл.). Ложная окраска может быть вызвана, кроме того, цветными налетами, примазками, побежалостью других минералов. Так, на халькопирите довольно часты налеты и примазки медной зелени (малахита), на борните — ярко-синяя побежалость медного индиго (ковеллина) и т. д. Налеты, выцветы, побежалость обычно образуются при химических изменениях минерала в поверхностных и других условиях. Наконец, на некоторых минералах имеются тонкие поверхностные пленки влаги и других веществ; проходя через такую пленку, отражаясь от кристалла и снова проходя через пленку, свет интерфеcирует — на гранях кристалла появляются переливы радужных цветов. Они типичны для гематита, галенита, стибнита и др.

Цвет черты минерала

Ранее отмечено, что в тонкодисперсных массах и порошке цвет минерала кажется глазу иным. Эта особенность — хорошее диагностическое свойство минералов: их цвет в зернах (в образце горной породы) и в кристаллах обязательно сравнивают с цветом в порошке (цвет черты на шероховатой фарфоровой пластинке); диагностическими являются расхождения в цвете, например у гематита кристаллы железо-черные, а черта вишнево-красная.

Глава 9

МИНЕРАЛЬНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ИХ ГЕНЕЗИС

Генезис, генетическая минералогия

Генезис (от греч. *genesis*) означает происхождение, возникновение. Современная генетическая минералогия начала формироваться после работ В. И. Вернадского, рассматривавшего минералогию как естественно-историческую науку. Он писал: «Я положил в основу широкое изучение минералогических процессов земной коры, обращая особое внимание на процесс, а не только на исследование продукта процесса (минерала), на динамическое изучение процессов, а не только на статическое изучение их продуктов». Сам же термин «генетическая минералогия» был введен в науку в 1912 г. учеником В. И. Вернадского А. Е. Ферсманом. Другой его ученик П. П. Пилипенко в 1915 г. образно сказал: «Минералы рождаются, живут, борются и погибают побежденные. Их место занимают победители, чтобы подвергнуться той же участи. Идет непрерывный обмен веществ».

Понятие «генезис минерала» неразрывно включает в себя следующие составляющие (М. А. Иванов, 2010):

- геологическую обстановку и физико-химические условия образования минерала (т.е. температуру, давление, химический состав среды и ее агрегатное состояние);

- способ «завоевания» минералом пространства, а именно — его свободную кристаллизацию в открытой трещине, камере, растворе, расплаве, иной среде, его рост в твердой горной породе (т.е. его метасоматическое образование), его образование за счет явлений перекристаллизации;

- онтогению минерала, по Д. П. Григорьеву (1961), а именно — механизмы и способы непосредственного зарождения кристаллов и зерен, явления роста возникших индивидов и их агрегатов, последующее их существование и преобразование.

Познание физико-химических условий дает ключ к созданию гипотезы или теории происхождения минерала как идеального природного химического соединения. Изучение его онтогении — это познание реальных форм существования соединения в виде материальных индивидов определенного размера, морфологии, внутреннего строения и возможно несколько особого химического состава в разных частях индивидов, фактически слагающих горные породы и руды или нерудное минеральное сырье.

Минеральные месторождения и их типы

Объектами генетической минералогии являются как сами минералы, так и минеральные месторождения. Минеральное месторождение — это геологическое тело или группа геологических тел, характеризующиеся закономерным минераль-

Таблица 15. Главные генетические типы минеральных месторождений

Месторождения		
Эндогенные	Магматогенные Метаморфогенные	Магматические Пегматитовые Скарновые Гидротермальные Грейзеновые Эксграляционные Метаморфогенные
Экзогенные	Гипергенные Седиментогенные	Вадозные Криогенные Сублимационные Выветривания и окисления Механические Хемогенные Биогенные Гидротермально-осадочные

ным составом и специфическими процессами своего образования. В пределах месторождения каждый минерал может встречаться в виде разрозненных зерен в горных породах, образовывать в них систему гнезд, линз, прожилков, иметь вид сплошных жил и залежей разной формы. Характер распределения минерала в месторождении, набор минералов-спутников и последовательность их кристаллизации определяются условиями образования месторождения.

Термин «минеральное месторождение» предложен В. Линдгреном в 1911 г. и с тех пор прочно вошел в литературу. Часть минеральных месторождений имеет практическую ценность, их называют месторождениями полезных ископаемых, или промышленными минеральными месторождениями. Они подразделяются на рудные месторождения (минералов свинца, меди, олова, железа и т. п.) и месторождения нерудных полезных ископаемых (пьезосырья, драгоценных камней, плавикового шпата, слюды, архитектурного и скульптурного камня, строительных материалов и т. п.).

Генетическая классификация минеральных месторождений, в целом завоевавшая широкое признание, была создана В. Линдгреном в 1913 г., он ее совершенствовал и последний вариант опубликовал в 1933 г. Классификации рудных месторождений предлагались В. А. Обручевым (1928), П. Ниггли (1933), П. М. Татариновым (1955), Г. Шнейдерхеном (1958), И. Г. Магакьяном (1961), В. И. Смирновым (1974) и др.

Перечень главнейших типов минеральных месторождений, рассматриваемых в курсе минералогии, приведен в табл. 15. Он оперирует понятиями, доступными для студентов 1–2 курсов, и не претендует на последовательную и логически развитую классификацию.

Магматические месторождения

К магматическим минеральным месторождениям относятся прежде всего сами магматические горные породы как естественные, закономерно образовавшиеся

скопления минералов. При остывании магмы минералы выделяются из нее в последовательности, определяемой физико-химическими законами кристаллизации многофазных расплавов сложного состава. Их кристаллизация в глубинных условиях происходит при температурах около 700—1 300 °С, а излившихся лав — при 1 000—1 200 °С. Состав образующейся горной породы зависит от исходного химического состава магмы, в первую очередь, от содержания в ней SiO₂, но в целом магматическим путем образуется сравнительно небольшое число минералов. Это определяется некоторым однообразием состава магм. Главные минералы — это около 10 силикатов (оливин, пироксен, роговая обманка, мусковит, биотит, микроклин, ортоклаз, плагиоклазы, нефелин и др.) и кварц (табл. 16).

Кристаллы минералов, образующихся первыми, растут в магме в свободных условиях и поэтому часто обладают совершенной огранкой. Кристаллы силикатов имеют плотность, близкую к плотности расплава, он к тому же вязкий, поэтому кристаллы находятся во взвешенном состоянии, а если оседают, то очень медленно. Однако такие высокоплотные минералы, как оксиды хрома и железа (хромит и др.), самородные платиноиды, могут оседать и накапливаться в придонных частях магматических очагов. Они образуют здесь рудные залежи.

По мере раскристаллизации магмы остается все меньше возможностей для свободного роста кристаллов. Более поздние минералы выделяются из нее в виде полуограненных и неправильных зерен в промежутках между более ранними минералами. Так постепенно формируется горная порода.

Магматические горные породы часто используются как строительный камень. Отдельные минералы в них являются объектами промышленной разработки, например нефелин в нефелиновых сиенитах как источник алюминия. Концентрации некоторых минералов в них представляют собой руды — платиновые и хромовые в оливинитах, титановые в габбро, tantalовые и оловянные в гранитах, медно-никелевые в платформенных массивах оливинитов, перidotитов и габбро.

Необходимо указать на еще один процесс, иногда широко проявленный в магматических горных породах, а именно — на интенсивное их преобразование под действием межзеренных водных растворов — последних конденсатов застывшего расплава. Эти процессы особенно часты в ультраосновных горных породах, они выражаются в замещении оливинина (силиката магния) серпентином и тальком (гидросиликатами магния). Подобные явления химического замещения одних минералов другими в геологии называют метасоматозом. Оливин — это исходный (первичный) магматический минерал, серпентин — конечный, собственно метасоматический минерал.

Пегматиты

Пегматитами (пегматитовыми минеральными месторождениями) называют жилы крупно- или гигантозернистого строения, сложенные теми же минералами, что и горные породы, с которыми пегматиты связаны по своему происхождению. В природе наиболее распространены гранитные пегматиты. Они состоят из полевых шпатов (микроклина, ортоклаза, плагиоклазов), кварца, а в качестве второстепенного минерала обычны слюды (мусковит и биотит), т. е. по валовому минеральному составу эти пегматиты соответствуют гранитам. Значительно менее

Таблица 16. Главные минералы магматических интрузивных горных пород (по А.И.Брусницыну, 2008)

Минерал	Формула	Горные породы						
		(Na ₂ O + K ₂ O) < 8 вес.%				(Na ₂ O + K ₂ O) > 8 вес.%		
		Ультра-основные	Основные	Средние	Кислые	Средние	Основные	Ультра-основные
		SiO ₂ ≈ 40 %	SiO ₂ ≈ ≈ 50 %	SiO ₂ ≈ ≈ 60 %	SiO ₂ ≈ ≈ 70 %	SiO ₂ ≈ ≈ 60 %	SiO ₂ ≈ ≈ 50 %	SiO ₂ ≈ ≈ 40 %
		Оливинит Перидотит	Габбро	Диорит	Гранит	Сиенит	Нефелиновый сиенит	Ийолит
Оливин	(Mg, Fe) ₂ (SiO ₄)	+						
Пироксены	(Mg, Fe) ₂ (Si ₂ O ₆)	+						
	Ca(Mg, Fe)(Si ₂ O ₆)		+					
	NaFe(Si ₂ O ₆)					+	+	+
Амфиболы	NaCa ₂ (Mg, Fe) ₅ (AlSi ₇ O ₂₂)(OH) ₂ и др.	+	+	+				
	NaNa ₂ (Fe ₄ Fe) (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂ и др.				+		+	+
Слюды	K(Mg, Fe, Al) ₃ ((Al, Si) ₂ Si ₂ O ₁₀)(OH) ₂	+	+	+	+	+	+	
	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂				+			
Полевые шпаты	(Ca, Na)((Al, Si) ₂ Si ₂ O ₈)		+	+	+	+	+	
	K(AlSi ₃ O ₈)				+	+	+	
Кварц	SiO ₂				+			
Нефелин	Na ₃ K(AlSiO ₄) ₄						+	+

распространены сиенит-пегматиты, нефелин-сиенитовые пегматиты, габбро-пегматиты.

Гранитные пегматиты встречаются среди гранитов, гнейсов, сланцев в виде жил и линз размером от 0,5 до 20 м по мощности и от 10 до 300 м длиной. Главные минералы в них — полевые шпаты, слагающие от 50 до 70 % объема пегматитовых жил, и кварц, на долю которого приходится от 20 до 40 % объема жил.

Характерно, что в гранитных пегматитах калиевые полевые шпаты (микроклин и ортоклаз) образуют с кварцем особые срастания — это пластинчатые, веретенообразные, клиновидные и изгибающиеся вrostки кварца в едином блоке полевого шпата (рис. 48). Внешне они напоминают древние письмена, поэтому весь сросток называется графическим срастанием, или письменным гранитом, или еврейским (по форме «букв») камнем. Узор срастаний полностью подобен тем, которые образуются в металлургических процессах при одновременной (эвтектической) кристаллизации двух металлов из их совместного расплава.

По представлениям А. Е. Ферсмана, микроклин (ортоклаз) и кварц в таких срастаниях также образовались при их одновременной кристаллизации из магмы. Такие срастания столь характерны для пегматитов, что именно по ним эти горные породы получили свое название: термин «пегматит» (от греч. *pegmatos* — крепкая связь) впервые был предложен в 1822 г. Р. Гаю для обозначения графических срастаний ортоклаза и кварца.

Пегматитовые жилы в разных участках имеют разный состав и строение (рис. 49). В осевой части жил наблюдаются скопления сплошного кварца. Далее к краям симметрично расположены зоны блокового строения. В них кристаллы (блоки) полевых шпатов могут достигать размеров $1,5 \times 3$ м. В таких зонах обнаружены

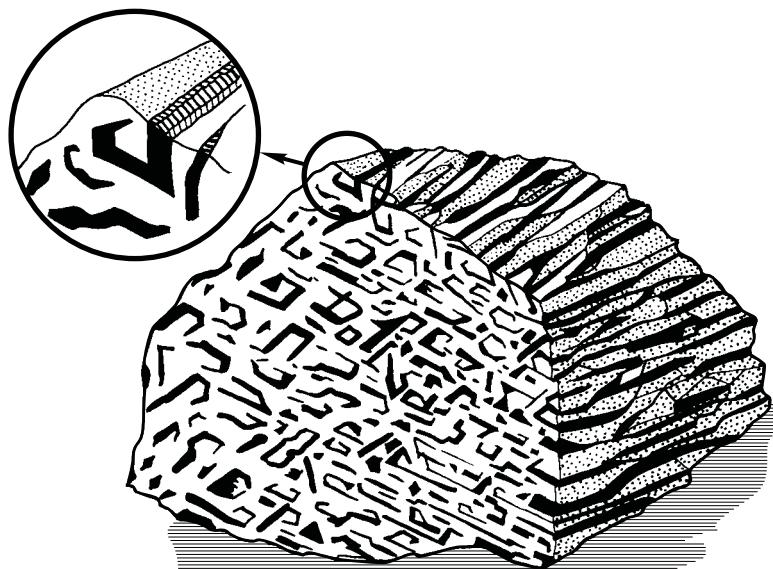


Рис. 48. Графические срастания кварца и микроклина.

Боковые поверхности кварца (и микроклина) имеют индукционную штриховку — это результат их совместного роста

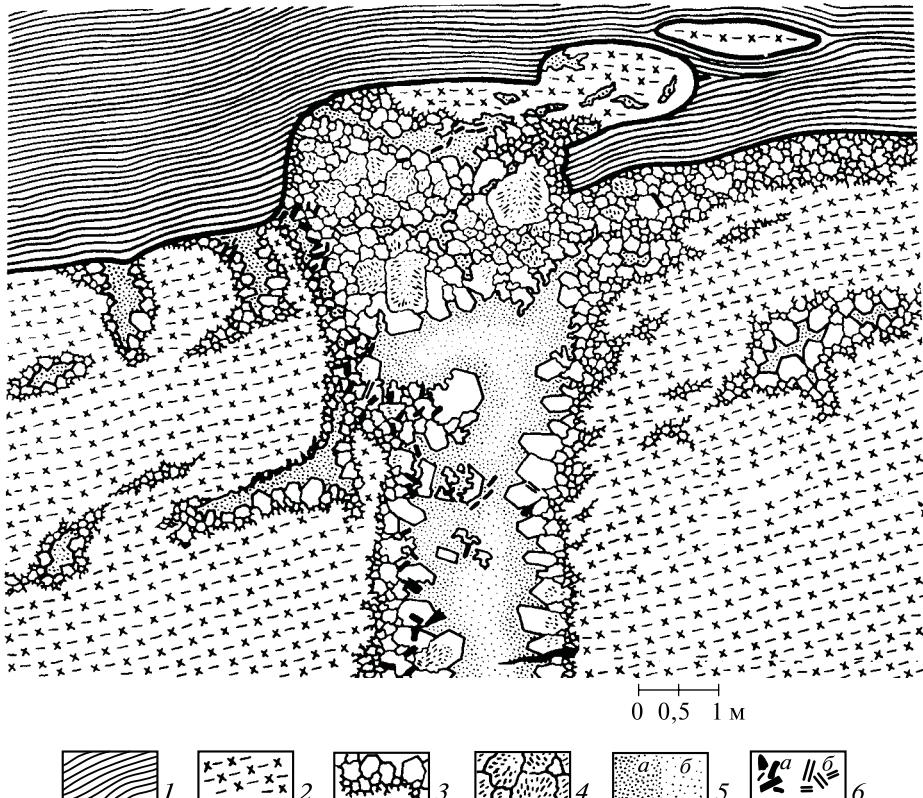


Рис. 49. Форма и внутреннее строение пегматитовых жил Гольца Оленьего, Забайкалье (М. А. Иванов, 1985):

1 — метаморфические горные породы; 2 — граниты; 3 — кристаллы полевого шпата чистые; 4 — кристаллы полевого шпата с вростками кварца типа еврейского камня; 5 — выделения кварца (*а* — дымчатого; *б* — молочного); 6 — кристаллы биотита (*а*) и мусковита (*б*)

гигантские пластины слюды (мусковита) площадью до $2,5 \text{ м}^2$, кристаллы берилла массой до 15 т, кристаллы сподумена более 12 м длиной. Дальше от центра размер кристаллов постепенно уменьшается. Внешние зоны жил сложены мелкозернистыми агрегатами полевого шпата и кварца (их называют аплитом).

Пегматиты образуются на глубинах от 10 до 1—2 км. По представлениям А. Е. Ферсмана, они являются продуктами кристаллизации остаточных порций застывающего гранитного расплава, отжатого из магматического очага в трещины в окружающих его горных породах. Этот расплав как последняя часть кристаллизующейся магмы относительно обогащен легколетучими (H_2O , HF , HCl , B_2O_3 , CO_2 и др.) и другими компонентами (Li, Be, Ta, Nb, Cs и др.). Кристаллизация минералов начинается при 900—800 и завершается при 200—100 °C.

По особенностям минерального состава и промышленной ценности выделяют несколько типов гранитных пегматитов. Наиболее важными являются керамические (и слюдяные), кварц-берилло-топазовые и альбит-сподуменовые пегматиты (табл. П.1). Первые разрабатываются для извлечения полевых шпатов (сырье для керамической промышленности) и мусковита, из вторых добывают пьезокварц и

драгоценные камни (берилл, топаз и др.), из третьих извлекают руды редких металлов: лития, цезия, tantalа и др.

Скарновые месторождения

Скарновые минеральные месторождения (скарны) образуются в зонах контакта гранитов с известняками и доломитами. Они встречаются либо в виде залежей разной мощности (от 1—2 см до сотен метров) непосредственно по контакту этих горных пород, либо образуют в зонах контакта бесформенные залежи и жилы в граните, известняке, доломите (рис. 50).

Скарны образуются на глубине около 3—7 км под действием горячих водных растворов. Эти растворы поднимаются вдоль контакта из глубинных частей еще кристаллизующегося очага магмы. Они смачивают все горные породы. В поровом пространстве горных пород в водной влаге или флюиде (см. с. 90) начинается встречная инфильтрация (просачивание) компонентов. Из гранитов в сторону известняков и доломитов диффундируют (медленно мигрируют) Si, Al, Na, K и другие химические компоненты гранитов. В противоположном направлении перемещаются Ca, Mg и др. Происходят обменные химические реакции и образуются новые метасоматические минералы на месте полевых шпатов в гранитах и на месте кальцита и доломита в известковистых горных породах.

Зоны скарнов, развитые по граниту, называют эндоскарновыми, а развитые по осадочным карбонатным горным породам — экзоскарновыми. Они имеют свой особый минеральный состав. Главными минералами эндоскарнов являются сложный по составу Ca-Na алюмосиликат скаполит и реликтовые (остаточные) мине-

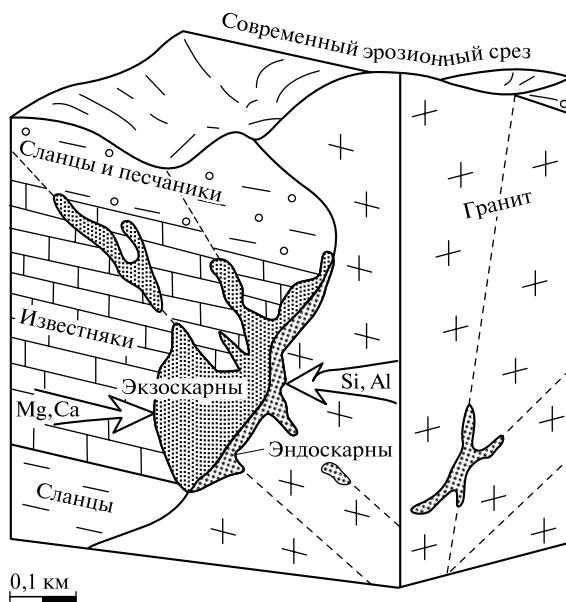


Рис. 50. Схема геологического залегания и образования скарнов (А.А. Золотарёв, 1996). Стрелками указаны направления движения растворов

ралы гранитов — полевые шпаты и др. Скаполит как бы вобрал в себя вещество из гранитов (Na, Al, Si) и известняков (Ca).

Экзоскарны в известняках состоят из новообразованных преимущественно кальциевых и кальциево-алюминиевых силикатов волластонита, диопсида, гроссуляра, андрадита, эпидота и кальцита (табл. П.2). Силикаты кристаллизовались за счет Ca известняков Si и Al, мигрировавших из гранитов. Экзоскарны в доломитах состоят из силикатов и алюмосиликатов магниевого состава: форстерита, хондродита, флогопита (табл. П.3). Часто присутствует оксид магния и алюминия — шпинель. Источником магния были доломиты.

Большой вклад в формирование представлений о генезисе скарнов сделали в 1920—1960-е гг. А. Н. Заварицкий, П. П. Пилипенко, Н. Ф. Шахов, Н. А. Смоляников, С. М. Курбатов, Д. С. Коржинский, В. А. Жариков. Курбатов показал, что минералы-силикаты образуются в скарнах за счет вещества гранитов и известняков в ходе последовательных метасоматических реакций замещения одних минералов другими. Коржинский и Жариков создали физико-химическую модель образования скарнов.

Скарны имеют промышленное значение как среда образования рудных минералов железа, олова, свинца, цинка, меди, бериллия, минералов бора, слюды флогопита и других полезных ископаемых. В этом отношении любопытно само рождение термина «скарн» — это слово шведских горняков старых времен, означавшее «дрянь, пустая руда»; скарн выбрасывали, а извлекали железную руду.

В разных учебниках и научных работах скарны нередко относят к разным генетическим типам месторождений. И действительно, если судить по их геологической позиции, это контактовые месторождения, поному преобразованию исходных пород — метаморфогенные, по механизму разрастания — метасоматические, а по природе растворов — гидротермальные или термофлюидные.

Гидротермальные месторождения

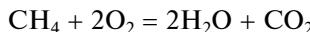
Гидротермальные минеральные месторождения образуются при отложении минералов из водных или углекисло-водных растворов. Максимальные глубины формирования этих месторождений составляют 4,5—5,0 км, минимальные отвечают поверхностным условиям.

Морфология минеральных скоплений различна. Минералы могут заполнять пустоты в лавах и осадочных горных породах, образуя в них конкреции и жеоды. Также они могут заполнять открытые трещины в гранитах, гнейсах, сланцах и любых других горных породах. В результате этого образуются жилы, в которых кристаллы минералов растут на стенках, постепенно заполняя все свободное пространство. Такие жилы называют жилами заполнения, или секреционными. Но если гидротермальные растворы двигались в горных породах по тончайшим трещинам или диффундировали (просачивались) в поровом и межзеренном пространстве горных пород, то отложение минералов шло за счет постепенной резорбции (разъедания) и химического замещения минералов окружающих горных масс. Такое явление называется метасоматозом, а сами жилы — метасоматическими (или конкреционными). Обычно они связаны постепенными переходами с вмещающими их горными породами нередко меняют состав, пересекая разные горные породы.

В среднем мощность гидротермальных жил колеблется от 0,1—0,2 до 3—4 м. Они прослеживаются по простирианию до 700—800 м, в глубину — до 500 м. Жилы редко бывают одиночными, чаще всего они группируются в системы жил, сложные по характеру их взаимных пересечений.

Еще одна форма гидротермальных минеральных месторождений — это метасоматические залежи. Они возникают при просачивании растворов или диффузии вещества через породы и образуются за счет химических реакций между веществом горных пород и растворами. Морфология таких залежей сложная, размеры различные. Наиболее крупные размеры имеют медно-рудные гидротермальные метасоматические залежи — в среднем $100 \times 500 \times 300$ м.

Имеется несколько источников H_2O в гидротермальных растворах. Во-первых, это застывающие магматические очаги. При кристаллизации магмы от нее постепенно отделяются летучие вещества, в том числе H_2O . Во-вторых, H_2O и CO_2 выделяются в глубинных зонах земной коры за счет реакций дегидратации и декарбонатизации глин, мергелей, известняков при процессах их регионального метаморфизма. В-третьих, источником H_2O являются процессы дегазации мантии. Выделение из нее углеводородов и их окисление при подъеме во все более верхние горизонты земной коры идет с образованием H_2O и CO_2 :



Еще один источник H_2O — это поверхностные воды. Исследования показали, что они могут мигрировать вниз до глубин 500 м и более, постепенно разогреваясь и минерализуясь за счет извлечения веществ из горных пород на своем пути.

Как известно, H_2O может находиться в разных фазовых состояниях. На физико-химической диаграмме ее состояния (рис. 51, а), как обычно, показано положение критической точки, в которой неразличимы газовое и жидкое состояния H_2O : 374,2 °C и 218,5 атм (214,4 бар). В природных системах газовому состоянию H_2O отвечает узкое поле (см. рис. 51, б, слева и сверху от критической точки). Обширное поле слева от пунктирной линии соответствует жидкой воде (гидротермальным природным системам), справа — так называемому флюидному, т. е. надкритическому, состоянию H_2O . В 1982 г. О. В. Кононов предложил называть минеральные месторождения, образовавшиеся в таких условиях, термофлюидными. Прямые линии — это изохоры. По ним видно, какой объем занимает H_2O массой 1 г при разных температурах и давлениях. Например, линия 1,0 соответствует «привычной» плотности воды, линия 0,9 — ее уплотненному состоянию, а линии 2,0 и 3,17 — сильно разуплотненному (флюидному) состоянию H_2O . Границы, намеченные здесь для пневматолитовых, гидротермальных (жидких и термофлюидных) систем минералообразования, имеют ориентировочный смысл.

Все названные поля соответствуют гомогенным системам, т. е. H_2O представлена в них одной фазой. Поле собственно газовых (пневматолитовых) систем на рис. 51 самое маленькое. Гетерогенные среды минералообразования, состоящие из газа и жидкости H_2O , могут возникать в неравновесных условиях, например при резком спаде давления.

Источники веществ, переносимых в H_2O , тоже различны. Часть их выносится вместе с H_2O из мантийных и магматических очагов и пород, подвергающихся процессам метаморфизма. Часть компонентов извлекается растворами из горных пород на путях миграции растворов. Главной формой переноса веществ гидротермальными растворами являются комплексные ионы.

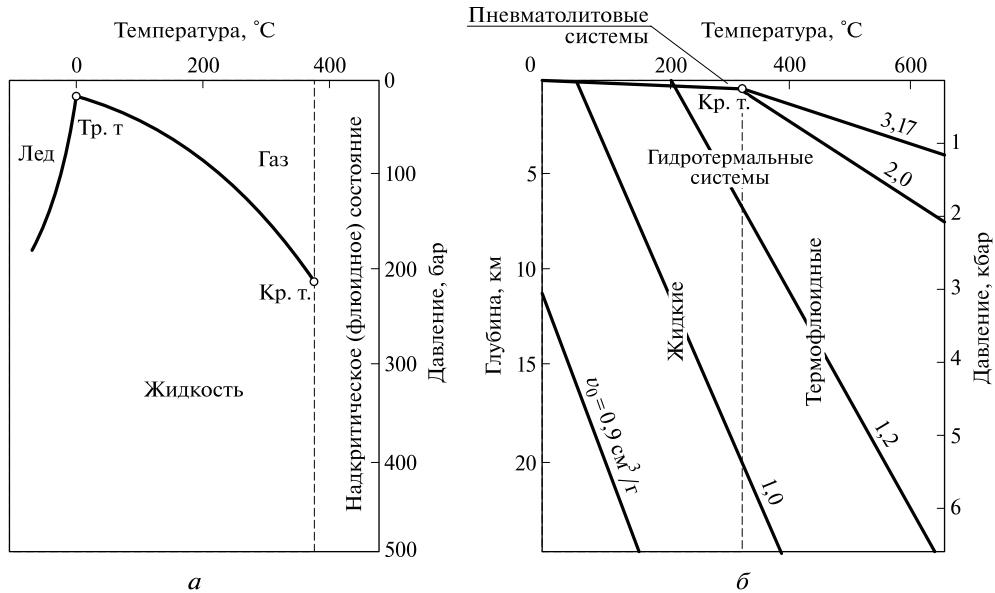


Рис. 51. Фазовая диаграмма состояния H_2O (а) и гипотетические границы гидротермальных, пневматолитовых и надкритических (флюидных) состояний H_2O в геологических условиях (б) (А. Г. Булах, 1977):

v_0 — изохоры (жирные линии); Кр. т. — критическая точка воды; Тр. т — тройная точка воды

Минеральный состав гидротермальных месторождений очень разнообразен, так как источники растворов слишком разные, а значит, растворы могут иметь различный химический состав, характеризоваться разными концентрациями вещества, значениями pH и величинами окислительно-восстановительного потенциала. Помимо H_2O значительную роль может играть растворенная форма CO_2 , т. е. растворы могут быть карбо-гидротермальными.

В гидротермальных рудоносных жилах и залежах главными минералами являются кварц или кальцит, реже — доломит, сидерит, барит, флюорит, в карбо-гидротермальных преобладают кальцит, доломит и другие карбонаты. Рудные минералы представлены преимущественно сульфидами и оксидами.

Условно и чисто ориентировочно гидротермальные и карбо-гидротермальные рудные месторождения подразделяют на высоко-, средне- и низкотемпературные. Каждый из этих типов месторождений имеет особенности минерального состава и рудоносности. Примеры гидротермальных рудных месторождений даны в табл. 17.

Грейзены

Грейзен — старинное название, данное саксонскими рудокопами зернистой кварцево-слюдяной (мусковитовой) горной породе с кассiterитом SnO_2 . Было замечено, что эта горная порода образуется за счет разъединения, резорбции, метасоматического замещения гранитов вокруг оловорудных жил. Установлено, что грейзенами, во-первых, сопровождаются наиболее высокотемпературные гидро-

Таблица 17. Примеры грейзеновых и гидротермальных месторождений

Месторождения, температура	Главные нерудные минералы	Добываемые металлы	Морфология
Грейзеновые, 500—600 °C (табл. П.5)	Кварц, мусковит	Sn, Mo, W, Bi, Ta, Be	Метасоматические залежи, жилы
Гидротермальные	Высокотемпературные, 300—500 °C	Олово-молибдено-вольфрамовые (табл. П.4)	Кварц Sn, Mo, W, Bi Жилы
	Среднетемпературные, 150—350 °C	Полиметаллические (табл. П.6)	Кварц Au, Pb, Zn, Cu
		Урановые (табл. П.7)	Кварц Кальцит Доломит U, Ni, Co, Ag
		Колчеданные (табл. П.9)	— Cu, Zn, Pb Пластовые залежи и вкрапленность
		Свинцово-цинковые (табл. П.10)	Кальцит Доломит Pb, Zn
		Медистые песчаники (табл. П.11)	Кварц Cu
Низкотемпературные, 50—200 °C	Сурьмянортутные и мышьяковые (табл. П.8)	Кварц Кальцит Флюорит	As, Sb, Hg Жилы
	Флюорит-баритовые	Кварц Кальцит	Флюорит CaF ₂ Барит Ba(SO ₄)

термальные рудоносные жилы, залегающие среди гранитов, а во-вторых, грейзены могут залегать самостоятельно (рис. 52) и занимать значительные площади (до 5 км²), иногда почти полностью замещая крупные участки гранитов. Грейзены образуются за счет химических реакций между полевыми шпатами гранитов и просачивающимися через них рудоносными гидротермальными (и термофлюидными) водными растворами. Упрощая и схематизируя, можно написать так: полевой шпат (плагиоклаз, микроклин, ортоклаз) + раствор → мусковит + кварц + раствор, или



Образование грейзенов происходит при температуре около 500—600 °C. Химически процесс сложен, поэтому помимо главных минералов — мусковита,

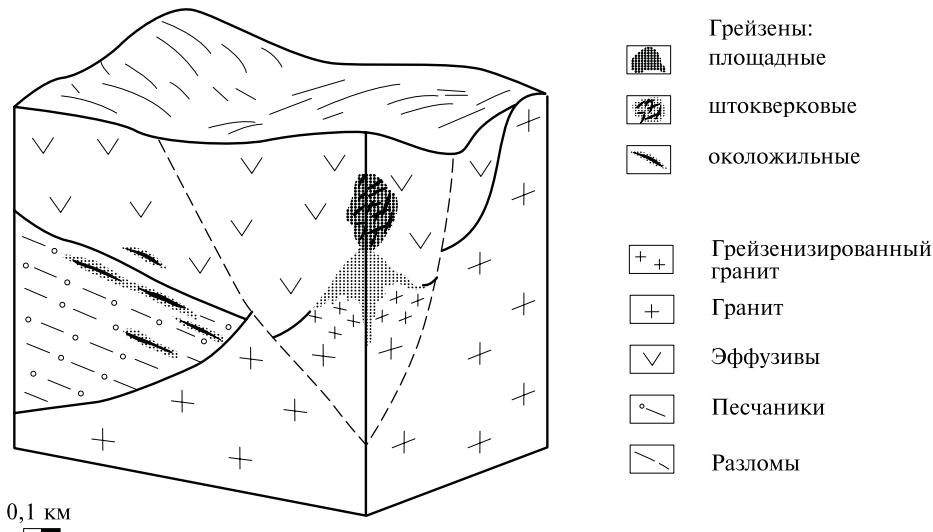


Рис. 52. Схема геологического залегания гнейзов (А. А. Золотарев, 1996)

кварца, непрореагировавших остатков (реликтов) полевых шпатов, в гнейзы входят и многие другие, в том числе рудные, минералы. Часто для этих горных пород характерно кавернозное строение. Стенки каверн нередко выстланы друзами кристаллов кварца и драгоценных камней — топаза, берилла.

Практическое значение гнейзов велико. Они являются важной рудой, содержащей вольфрам, молибден, висмут, а иногда — источником добычи камней-самоцветов (берилла, топаза, турмалина).

Эксгальационные месторождения

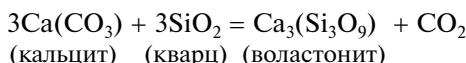
Эксгальационные минеральные месторождения образуются из газовой фазы. Типичный пример — фумарольные возгоны (табл. П.12). Они представляют собой тонкодисперсные и мелкозернистые корки, налеты, кристаллические агрегаты на стенках трещин в кратерах вулканов и остывающих лавовых потоках, иногда образуют конусовидные массы, постепенно разрастающиеся вокруг фумарольных струй на поверхности вулканов. В состав возгонов входят различные вещества — сульфаты, хлориды, окисульфаты, оксихлориды, а также гематит Fe_2O_3 , самородная сера, аурипигмент As_2S_3 , сассолин H_3BO_3 и др. Промышленное значение имеют лишь скопления серы и сассолина.

Условия существования газов ограничены критическими значениями давления и температуры. Для H_2O , CO_2 , CH_4 они составляют соответственно 22,1 МПа и 374,15 °C; 7,4 МПа и 31,05 °C; 4,6 МПа и 82,1 °C. Значит, если учитывать величину литостатического (горного) давления, даже H_2O в виде газа не может существовать на глубине более 400 м и при температуре выше 374,15 °C. При более высоких давлениях и температурах существует или жидкая вода, или вода во флюидном (надкритическом) состоянии.

Метаморфогенные месторождения

Метаморфогенные минеральные месторождения образуются в процессе метаморфизма горных пород: известняки превращаются в мраморы, песчаники — в кварциты, глинистые породы — в сланцы, а при высокой степени метаморфизма — в залежи андалузита, кианита и силлиманита; на месте бокситовых отложений возникают наждаки (существенно корундовые мелкозернистые массы). Эти примеры хорошо показывают сущность явления: перекристаллизацию, уплотнение пород, их обезвоживание и потерю CO_2 (декарбонатизацию).

В процессах метаморфизма глин каолинит $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ переходит с потерей части групп (ОН) в пирофиллит $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. При более глубоком преобразовании исходного материала и привносе калия образуется мусковит $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, затем снова при миграции (выносе) калия образуется кианит $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ — безводный минерал. Глины последовательно преобразуются в кристаллические сланцы и гнейсы. При метаморфизме кварцодержащих известняков происходит их декарбонатизация:



Метаморфизм происходит либо под действием тепла внедрившихся магм (такой метаморфизм называется контактовым), либо под действием температуры и литостатического давления (региональный метаморфизм), либо при глубинных тектонических дислокациях (дислокационный метаморфизм). Химическими агентами метаморфизма являются мигрирующие в разной форме калий, натрий, вода и др.

Типичный пример контактовых метаморфических горных пород — роговики. Это плотные мелкозернистые горные породы (пироксеновые, гранатовые, слюдистые и др.), возникшие за счет прогрева и химического преобразования глин и глинистых сланцев.

Продуктов регионального метаморфизма много. Это разные зеленокаменные и кристаллические сланцы, гнейсы, мраморы, кальцифиры. При дислокационном метаморфизме происходят те же преобразования, что и при региональном метаморфизме, но масштабы (площади) меньше.

Условно выделяют несколько ступеней (фаций, зон) метаморфизма, каждой из которых отвечают свои ассоциации минералов (табл. 18, П.13). Для зеленосланцевой фации типичны хлорит и эпидот, от их цвета происходит и название сланцев — зеленые. Для амфиболитовой фации характерно образование черной роговой обманки, плагиоклаза, граната (альмандин) и исчезновение хлорита, для гранулитовой типично появление диопсида и исчезновение роговой обманки.

Особый тип метаморфизма, связанный с космическими явлениями — ударный, или импактный, метаморфизм. Это плавление горных пород при ударе по ним метеоритов, переход содержащегося в них графита в лонсдейлит и другие превращения минералов.

Сами гнейсы, сланцы, мраморы являются ценным строительным материалом. В них, кроме того, бывают такие скопления минералов, которые имеют промышленное значение. Например, известны месторождения граната (альмандин), из некоторых (где кристаллы прозрачны) он добывается как самоцвет, из других — как сырье для абразивной промышленности. В кристаллических сланцах бывают повышенные скопления кианита $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$, который служит сырьем для производ-

Таблица 18. Условия метаморфизма, примеры горных пород и минералов
(Г.М. Саранчина, 1994)

Тип преобразования (фация метаморфизма)	Исходные горные породы			
	Вулканиты разного состава		Глины	Известняки, доломиты
	основного	кислого		
Первичные преобразования; малые глубины	Вулканиты с развитием эпидота, хлорита, мусковита, цеолитов в вулканическом стекле		Глинистые сланцы, аргиллиты	Известковые и известково-доломитовые сланцы
Зеленосланцевая 150 — 500 °C; <10 км	Зеленые сланцы	Филлиты, серицитовые, хлоритовые, аспидные сланцы		Известковые и известково-доломитовые сланцы
	Тальк, хлорит, кальцит, магнезит, доломит	Мусковит, биотит, калиевый полевой шпат, альбит, графит		Кальцит, доломит, брусит, периклаз
Амфиболитовая 200 — 700 °C; <25 км	Амфиболиты	Гнейсы, кристаллические сланцы		Карбонатные кристаллические сланцы, мрамор
	Роговая обманка, калиевый полевой шпат, плагиоклаз	Кварц, калиевый полевой шпат, плагиоклаз, гранат, пироксены, роговая обманка, биотит, мусковит, кианит, ставролит		Кальцит, флогопит, актинолит, диопсид, гроссуляр
Гранулитовая 400 — 900 °C; <30 км	Гранулиты кислые и основные		Кальцифиры	
	Калиевый полевой шпат, плагиоклаз, ромбический пироксен, гранат, ± кварц		Кальцит, форстерит, шпинель	
Эклогитовая 850 — 1000 °C; >30 км	Эклогиты Диопсид (омфацит), пироп	—	—	—

ства оgneупоров. При некоторых сложных и многократных процессах метаморфизма в мраморах образуются месторождения слюды флогопита $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$.

Вадозные месторождения

Вадозные минеральные месторождения возникают из поверхностных (вадозных, метеорных) вод (грунтовых, почвенных, карстовых). Характер взаимодей-

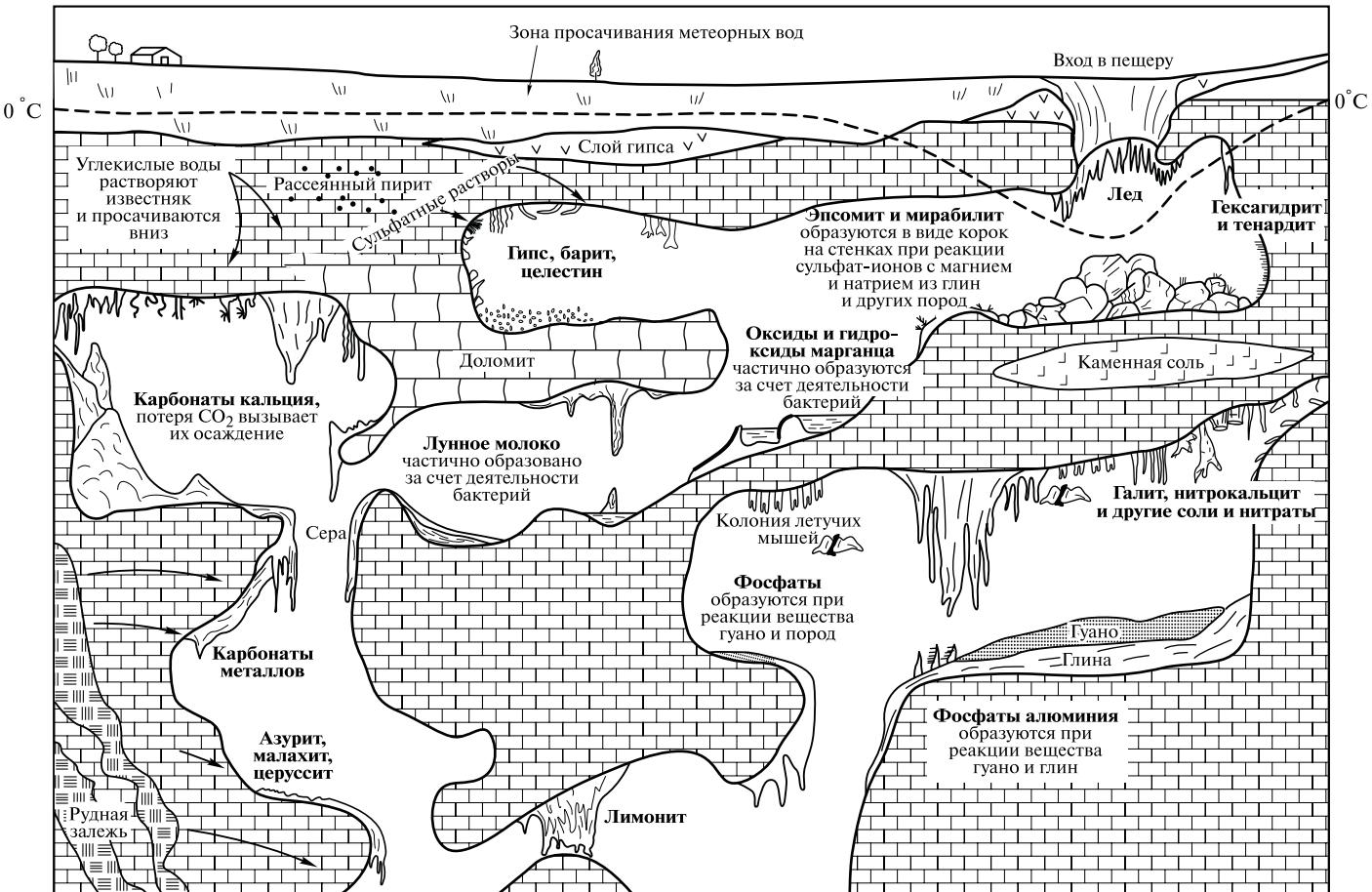


Рис. 53. Обобщенная схема образования минералов в карстовой пещере среди известняков с прослойками доломита и каменной соли (K. Hill, R. Forty, 1992)

ствия вод с окружающей средой и явления образования минералов самые разные. Особенно наглядно это видно в карстовых пещерах (рис. 53). В них известно большое число минералов, преимущественно это разные сульфаты, фосфаты, карбонаты, галогенные соединения. В некоторых пещерах Средней Азии были обнаружены промышленные залежи урановой минерализации. Фосфаты и нитраты можно назвать биогенными минералами, так как источником фосфора и азота в них являются экскременты летучих мышей.

К водозным месторождениям можно отнести, с некоторой долей условности, также травертины, скопления сульфатов, гидроксидов железа и другие минеральные отложения горячих и холодных источников. Водозное минералообразование характерно для почв. Так в них образуются, например, псевдоморфозы опала по остаткам растений (каменные деревья и др.).

Криогенные месторождения

Криогенные минеральные месторождения образуются при отрицательных температурах. Если не считать самого льда как минерала, то случаи криогенной кристаллизации минералов описаны в единичных публикациях. Известны, например, случаи роста кристаллов сульфатов во льду в зоне вечной мерзлоты. Их объясняют тем, что в капиллярах температура замерзания может понижаться до $-13,6^{\circ}\text{C}$ (при диаметре капилляра 0,24 мм) и ниже. Эти явления изучены крайне мало.

Сублимационные месторождения

Сублимационным называют образование минералов из газа и пара при нормальных давлении и температуре. Так образуются кристаллы льда на стенах пещер, растут кристаллы галита на стенах сухих карстовых полостей в отложениях каменной соли и на стенах подземных горных выработок в соляных шахтах.

Месторождения кор и зон выветривания

Выветриванием называют процесс изменения и разрушения минералов и горных пород на поверхности земли под действием физических и биологических факторов. Оно бывает наземным и подводным. Наиболее мощные процессы поверхностного выветривания проходят при сочетании нескольких условий: равнинности ландшафта, тектонического спокойствия, слабой эрозии. Подводное выветривание достигает наибольшего развития на океанических хребтах, но при малой скорости накопления осадков (т. е. малой скорости их захоронения, что способствует длительному воздействию на них природных вод).

В наземных условиях формируются коры выветривания, плащом покрывающие неизменные породы и уходящие на разную глубину, иногда до 0,5 и даже до 1 км, причем наиболее мощные коры выветривания образуются в условиях влажного теплого климата (рис. 54). Длительность их формирования большая, в отдельных случаях до 15—20 млн лет.

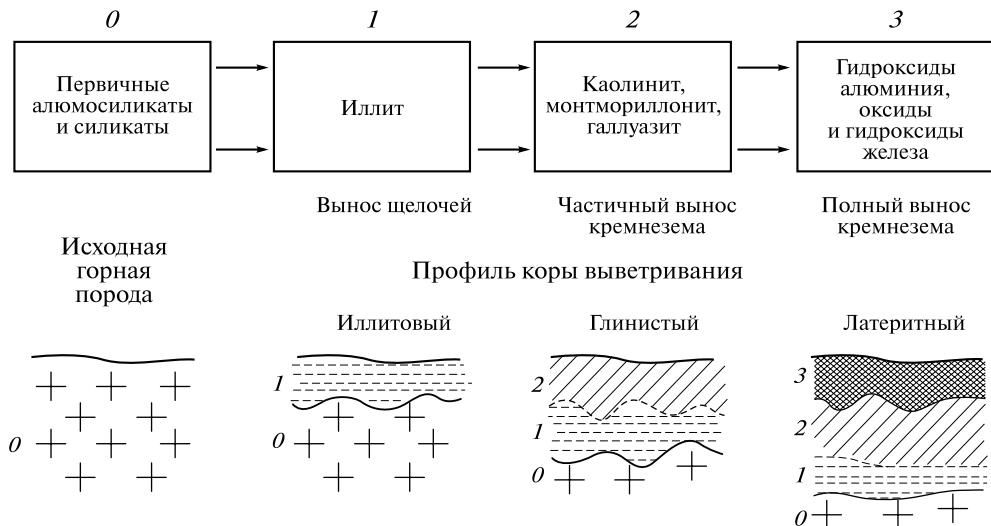


Рис. 54. Последовательность формирования латеритного профиля выветривания:

0 – $K(AlSi_3O_8)$; 1 – $K_{0,65}Al_2(Al_{0,65}Si_{3,35}O_{10})(OH)_2$; 2 – $Al(Si_2O_5)(OH)_4$; 3 – $Al(OH)_3$

Коры выветривания бывают современными и древними (захороненными). И в тех, и в других интенсивность преобразования первичных горных пород и минералов нарастает снизу вверх. Постепенно на месте первоначальных пород формируются остаточные минеральные месторождения, в том числе промышленные. Они состоят из продуктов полного или почти полного разложения первичного материала.

В корах выветривания за счет полевошпатовых горных пород, а также оливинитов образуются латеритные месторождения алюминия и железа. В результате выветривания некоторых ультраосновных пород возникают никелевые месторождения. При выветривании рудных месторождений формируются зоны окисленных руд. Путем подводного выветривания (его называют гальмирилизом) образовалась главная масса глин земной коры.

Следует рассмотреть несколько подробнее строение и минеральный состав латеритных кор выветривания. Они образуются в условиях гумидного тропического или субтропического климата при выветривании ультраосновных, основных, кислых магматических горных пород, гнейсов и сланцев, т. е. любых полевошпатовых горных пород. Происходит полное разложение всех первичных минералов, вынос щелочных, щелочноземельных металлов и кремнезема и как результат — сосредоточение в остаточных месторождениях оксидов и гидроксидов алюминия и железа. Собственно латеритами (красноземами) называют остаточные продукты, обогащенные оксидом железа — гематитом Fe_2O_3 , а продукты, обогащенные гидроксидами алюминия, называют бокситами.

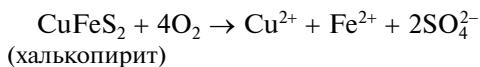
Образование бокситов начинается с гидролиза полевых шпатов и выноса щелочей, сначала формируется зона каолинита $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ и других глинистых минералов, постепенно расширяющаяся вглубь. Процесс продолжается с образованием второй, более поверхностной зоны. Она состоит из гидроксидов алюминия и возникает за счет разложения каолинита и полного выноса грунтовыми водами кремнекислоты. Еще выше постепенно формируется зона почв,

часто это красноземы, обогащенные оксидом железа — гематитом. Он образуется здесь за счет железа, высвобождающегося в нижних зонах. Существенно сказывается на процессах выветривания климат. Наиболее полное разложение гранитов происходит в условиях влажного и жаркого тропического климата с чередованием дождливых и засушливых сезонов.

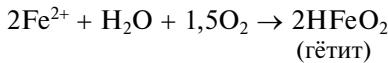
Окисление сульфидов в приповерхностных условиях

В приповерхностных условиях в средах, богатых водой и кислородом, например в местах просачивания над уровнем (зеркалом) грунтовых вод, большинство минералов-сульфидов легко окисляется. Здесь действуют три фактора окисления сульфидов — кислород, электрохимические явления и бактерии.

Химические реакции кислородного окисления сульфидов рассмотрены ниже на примере халькопирита CuFeS_2 . Этот минерал разрушается с переходом меди, железа и серы в водный раствор:

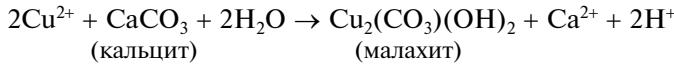


Ион Fe^{2+} неустойчив в водных растворах, он легко гидролизуется и переходит в гидроксиды железа, например в гётит:



Гидроксиды железа малорастворимы, они постепенно накапливаются на месте разрушенного халькопирита, в трещинах и кавернах приповерхностной части сульфидных жил.

Поведение меди более сложно. Частично она реагирует с карбонатами, входящими в состав рудной жилы или вмещающих ее горных пород, с образованием малорастворимых соединений (например, малахита):

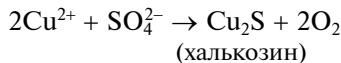
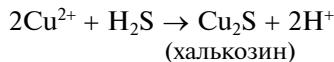
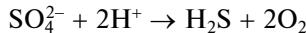


Образующийся малахит накапливается у выходов жил на дневную поверхность.

В распределении продуктов окисления сульфидных руд проявлена вертикальная зональность (рис. 55). В верхней части жилы располагаются скопления гидроксидов железа (лимонита, или бурого железняка), их называют железной шляпой. Ниже лежат окисленные руды. За счет выветривания и химического разложения первичных минералов они имеют ноздреватое, кавернозное строение. Здесь остаются реликтовые сульфиды и жильные минералы (кварц, карбонаты) и образуются малахит, церуссит, смитсонит и др.

Ниже уровня грунтовых вод идут восстановительные процессы. Здесь располагается зона вторичных сульфидов, или зона вторичного сульфидного обогащения. Помимо первичного халькопирита в ней присутствуют халькоzin, борнит и другие сульфиды, которые образовались здесь за счет восстановительных

химических реакций между просачивающимися сверху ионами меди и сульфат-анионами. Сначала происходит восстановление сульфат-аниона, а затем образование вторичных сульфидов меди (например, халькозина):



Вторичные сульфиды обычно выделяются в виде тонкозернистых масс, которые цементируют трещиноватые участки жилы, поэтому данную зону называют также зоной цементации. Ниже ее находятся первичные сульфидные руды.

Электрохимические процессы обусловлены тем, что на контактах сульфидов в водной среде возникает ЭДС, каждая пара зерен превращается в микрогальванический элемент. Электрохимические явления окисления идут по всей рудной массе по стыкам контактирующих зерен разных сульфидов (рис. 56).

Биохимические явления также представляют собой мощный фактор окисления руд. Концентрация бактерий в растворе, смачивающем окисляющуюся сульфидную руду, может составлять 108 – 109 клеток на 1 мл раствора или 1 г руды. Живая клетка нередко является активным акцептором электронов, так как биохимические процессы в ней протекают с участием электронов, продуцируемых реакциями на неорганическом субстрате. Таким образом, живая клетка выступает в роли окислителя. Установлено, что самые высокие значения ЭДС на сульфидных микрогальванических элементах (0,60 – 0,65 В) устанавливаются только при участии бактерий.

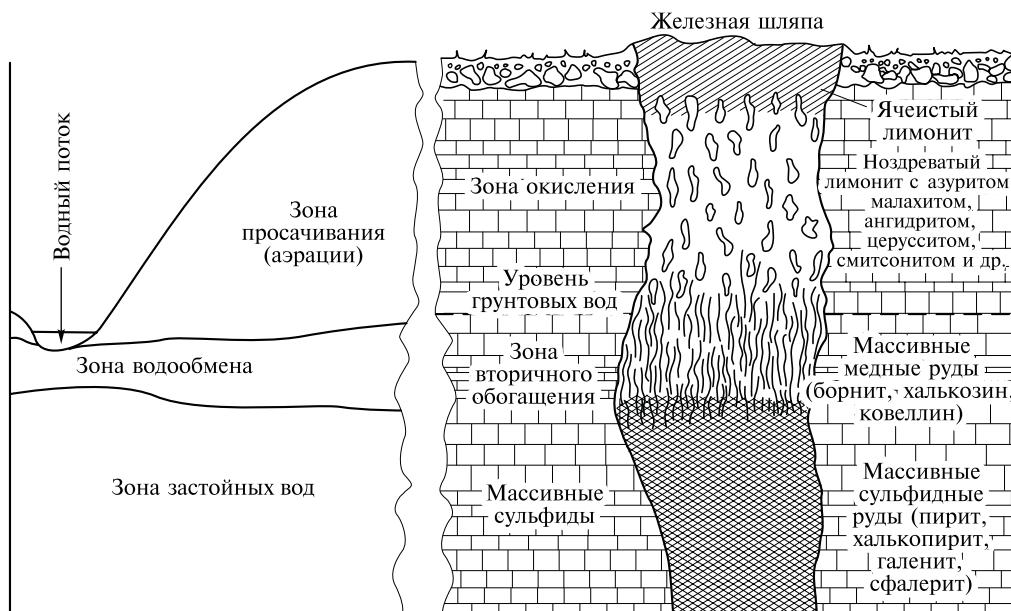


Рис. 55. Обобщенная схема строения окисленных сульфидных руд в кварцевой жиле, залегающей в известняке (А. А. Золотарёв, 1996)

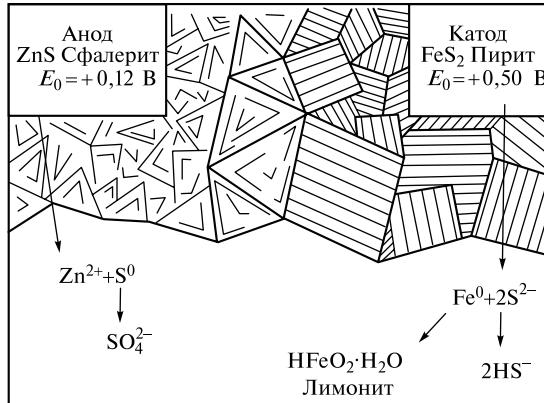


Рис. 56. Пирит-сфалеритовый гальванический микроэлемент с ЭДС 0,38 В (А. Г. Булах, 1985)

В результате совместного действия трех факторов над первичными сульфидными рудами формируется покров окисленных руд сложного минерального состава (табл. П.14, П.15). Его мощность (глубина) бывает разной — от долей метра до нескольких метров, а иногда и десятков метров, все зависит от местных условий (климата, рельефа, уровня подземных вод, характера трещиноватости руд и окружающих горных пород), состава и строения первичных руд.

Яркие железные охры, медные и другие выщеты, ореолы рассеяния (выноса) металлов грунтовыми водами — поисковые признаки первичных руд. По набору вторичных минералов можно предсказать исходную минеральную ассоциацию. Но главное — за счет миграции, химических реакций и переотложения вещества в процессе окисления первичных руд формируются вторичные участки, гнезда, горизонты промышленно ценных медных, цинковых, свинцовых руд. В железной шляпе встречаются промышленные концентрации золота. Это золотины, высвободившиеся из сульфидов (пирита, арсенопирита, блеклых руд) при их химическом разложении.

Процессы окисления рудных месторождений происходят даже в условиях вечной мерзлоты. В 1997 г. Г.А.Юргенсон описал их на медно-никелевых, кассiterит-сульфидных и других месторождениях Сибири, Забайкалья, Якутии. Все новообразования локализованы в горизонтах с отрицательными температурами (от $-0,5$ до -10 °C) и простираются вниз на 250—800 м. Вторичные минералы представлены преимущественно сульфатами. Возможно, образование минералов шло из переохлажденных рассолов.

Седиментогенные месторождения

Седиментогенные минеральные месторождения возникают в процессах накопления первичных осадков, их последующих уплотнения и химического преобразования (это сложные явления диагенеза и катагенеза, они изучаются в литологии). По начальному процессу выделяются механические (обломочные), хемогенные и биогенные месторождения.

Механические, или обломочные, горные породы. Механические горные породы образуются на дневной поверхности и в подводных условиях из оседающих обломков: валунов, галек, зерен горных пород. Форма обломков, их размер и минеральный состав накапливающего материала зависят от характера (механических свойств, размера зернистости) исходных пород, а также от механической прочности, плотности и химической стойкости минералов, входящих в разрушающиеся горные породы. Минералы с большой плотностью (более 3—4 г/см³) и одновременно с малой снашиваемостью и высокой химической стойкостью накапливаются в западинах русел рек и на участках пониженных скоростей придонных течений. Здесь песчанистые отложения обогащены зернами гранатов, циркона и других тяжелых и прочных минералов. Эти скопления называют россыпями. К ним приурочены промышленные месторождения самородных золота, серебра, платины, алмаза, кассiterита, монацита, ильменита.

Хемогенные осадочные месторождения. Хемогенные осадочные месторождения (табл. П.16) образуются из истинных и коллоидных водных растворов на дне морских и озерных бассейнов. Месторождения, возникшие за счет истинных растворов, формируются в условиях сухого климата пустынь и полупустынь в озерах и морских лагунах и заливах повышенной солености в результате испарения воды.

Испарение и последовательное сгущение рассолов приводят к кристаллизации сначала карбонатов, потом сульфатов, далее — хлоридов и боратов. В 1962 г. М. Г. Валяшко представил такой ряд минералов, выпадающих при испарении современного морского водоема: кальцит $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ → гипс $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и полигаллит $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ → галит NaCl и эпсомит $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ → каинит $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и сильвин KCl → карналлит $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ → бораты.

Древние хемогенные месторождения представляют собой слои минеральных солей, чередующиеся со слоями гипсовых, ангидритовых, терригенно-карбонатных пород. Площадь распространения соленосных осадочных толщ составляет от десятков и сотен до многих тысяч квадратных километров, мощность — от нескольких метров до многих сотен метров. Точно так же из истинных растворов выпадают осадки хемогенного доломита, родахрозита $\text{Mn}(\text{CO}_3)$, сидерита $\text{Fe}(\text{CO}_3)$.

Коллоидно-химические осадки образуются за счет коагуляции коллоидных растворов. Воды рек приносят в бассейны седиментации огромное количество вещества не только в виде истинных, но и в виде коллоидных растворов. Последние в виде мицелл переносят мельчайшие частицы глинистых минералов, кремнезема, некоторых соединений железа, марганца, фосфора, органического вещества, причем на поверхности таких мицелл адсорбируются катионы многих редких и рассеянных элементов. Значительная часть коллоидов, выносимых реками, попадая в морскую воду, преобразуется за счетнейтрализации заряда мицелл. Происходит свертывание и укрепление коллоидных частиц, коллоидные растворы переходят из золей в гели и выпадают в виде студенистого придонного осадка. Часть вещества оседает сразу же в прибрежной области моря, но коллоидные частицы оксидов железа (особенно в присутствии гумусовых соединений) имеют повышенную устойчивость, поэтому они доносятся течениями до центральной части морских бассейнов и оседают там. Как коллоидно-химические осадки образуются некоторые железные и марганцевые руды, бокситы и др. Часто для них характерно оолитовое сложение.

Биогенные минеральные месторождения. Биогенные минеральные месторождения формируются в верхних зонах земной коры за счет захоронения и последующего преобразования остатков отмерших организмов или за счет биохимических явлений.

За счет отмерших организмов образуются органогенные известняки, фосфофиты, кремневые породы (трепелы, опоки, радиоляриты). За счет биохимических явлений формируются скопления фосфатов как продукты химического взаимодействия помета птиц и летучих мышей с воздухом и подстилающими породами, скопления селитры и фосфатов. За счет химического преобразования птичьего помета образуются минералы в составе мумии. Также к биохимическим явлениям относится участие бактерий в образовании некоторых минералов и их месторождений — самородной серы, оксидов и гидроксидов марганца, бурого железняка в осадочных горных породах. Роль бактерий велика при формировании кор выветривания, в частности, при превращении каолина в боксит.

Гидротермально-осадочные месторождения

Термин «гидротермально-осадочные месторождения» введен Х. Офтедалем и В. И. Смирновым. Месторождения возникают из придонных океанических и морских осадков, которые насыщены минерализованными (в том числе рудоносными) поровыми растворами, проникающими в осадок из дна бассейна (рис. 57) и связанными с вулканической деятельностью, интрузивными процессами, мантийными явлениями.

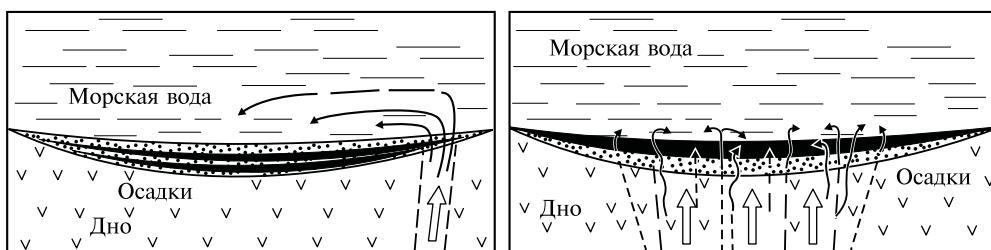


Рис. 57. Идеальные схемы формирования гидротермально-осадочных месторождений (В. И. Синяков, 1987).

Стрелками указаны пути миграции гидротермальных растворов и вулканических экскаваций

Особую известность получили в настоящее время так называемые подводные курильщики. Они обнаружены на дне океанов в подводных рифтовых зонах. По форме они конусовидные, как столбы и трубы, и возвышаются над уровнем дна на 50 — 100 м, сложены баритом, ангидритом, кальцитом, пирротином. Из отверстия в их центре идет белый или черный дым, морская вода вокруг имеет pH около 4, температуру до 300 — 400 °C и обогащена различными металлами и метаном. Природные осадки насыщаются этими металлами, и в ходе преобразований в них кристаллизуются рудные минералы.

Глава 10

ПАРАГЕНЕЗИСЫ, ГЕНЕРАЦИИ, ИНДИКАТОРНЫЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ

Минеральные ассоциации и парагенезисы

Все множество минералов, образовавшихся в месторождении, называют его минеральной ассоциацией. Совокупность минералов, образовавшихся в одну и ту же стадию процесса, называется парагенезисом. Месторождения каждого из описанных ранее типов характеризуются своими специфическими минеральными ассоциациями. Точно так же парагенезисы являются типичными, повторяющимися в природе сочетаниями минералов. Это было подмечено еще М. В. Ломоносовым и В. М. Севергиным, а термин «парагенезис» был введен А. Брейтгауптом в 1849 г.

Знание типичных парагенезисов помогает геологам при поисках полезных ископаемых. Изучение парагенезисов минералов позволяет вскрыть физико-химические условия образования месторождений. Это направление исследований развито в минералогии за рубежом трудами В. Гольдшмидта, П. Эскола, Ф. Тернера, Дж. Томпсона, в СССР — трудами А. Г. Бетехтина, Д. С. Коржинского, В. А. Жарикова и др.

Генерации минералов

Один и тот же минерал может кристаллизоваться на протяжении всего времени формирования месторождения или только в какой-то его промежуток. Минерал может кристаллизоваться непрерывно или с перерывами, обусловленными, например, тектоническими подвижками или отложением других минералов. Совокупности кристаллов и зерен одного и того же минерала, образовавшихся одновременно, называются генерациями минерала. Они отделены друг от друга перерывами. Генерации устанавливают по нарастанию поздних генераций кристаллов на ранние (рис. 58), пересечениям минеральных жилок, внутрирудным милонитам и другим признакам.

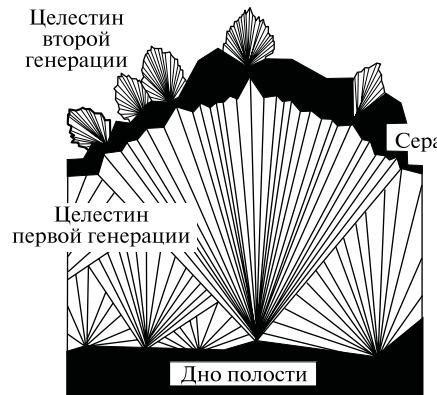
Зерна и кристаллы разных генераций одного и того же минерала могут отличаться по составу, морфологии, размеру, свойствам. Поэтому выявление генераций имеет практический смысл, и надо понимать, что одни и те же минералы в разных частях месторождения могут иметь разные качества. Вследствие таких различий они могут иметь и разную промышленную ценность, вести себя по-разному в процессах рудоподготовки и обогащения руд.

Индикаторные минералогические признаки

Кристаллизуясь в минеральных месторождениях в разных условиях, минералы причинно связаны с образующей их средой, ее фазовым состоянием, физико-химическими условиями, геологическими факторами. Поэтому у каждого типа

Рис. 58. Две генерации целестина
(Н. П. Юшкян, 1966)

Сначала на субстрате выросли кристаллы первой генерации целестина, затем на них отложилась сера (черный цвет). После этого перерыва рос целестин второй генерации



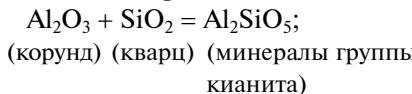
месторождений имеется свой набор минералогических индикаторных признаков: типичные ассоциации минералов, характер строения пород и руд, типичные (типоморфные) минералы. Например, гранит и гранитный пегматит сразу узнаются по первому признаку — их типичной минеральной ассоциации (полевые шпаты + кварц). Но без второго индикаторного признака (характер строения) гранит не отличить от пегматита. Наконец, третий индикаторный признак — типоморфный минерал — позволяет выделить разные типы пегматитов. Розовый турмалин (рубеллит) указывает, что в данном пегматитовом месторождении могут быть обнаружены промышленно ценные минералы лития (сподумен), цезия (поллуксит) или tantalita (танталит).

Термин «типоморфный минерал» введен Ф. Бекке в 1903 г. для обозначения минералов, наиболее характерных для тех или иных продуктов регионального метаморфизма. В дальнейшем У. Грубенманн, Г. Шнейдерхён и П. Ниггли выявили минералы, типоморфные для других месторождений. Однако в зарубежной геологии термин «типоморфизм» в настоящее время почти не используется.

В 1931 г. А. Е. Ферсман выделил около 70 типоморфных минералов, характеризующих отдельные стадии процесса минералообразования. Он одновременно указал на то, что типоморфными могут быть также ассоциация минералов-спутников, морфология кристаллов, состав минерала, его свойства. В 1952 г. В. А. Франк-Каменецкий ввел понятие «структурный типоморфизм», понимая под ним реакцию кристаллической структуры минерала на условия его образования. Постепенно сформировалось учение о типоморфизме минералов. Оно связано с именами А. И. Гinzбурга, В. И. Кузьмина, Е. К. Лазаренко, В. И. Павлишина, Н. В. Петровской, Ф. В. Чухрова, Г. А. Юргенсона и многих других исследователей. В 1976 г. Н. П. Юшкян сформулировал закон минералогического резонанса: всякое изменение в минерале является отражением изменений в минералообразующей среде.

Можно привести еще несколько простых примеров типоморфизма (типоморфной ассоциации, типохимизма, типоструктурных признаков, типичных физических свойств, типичной морфологии кристаллов):

— корунд типичен для пород, обедненных кремнеземом, обычно не встречается вместе с кварцем, так как возможна реакция типа



- Fe-Al-турмалины типичны для керамических и слюдяных гранитных пегматитов, Li-Al — для сподуменовых пегматитов;
- трехвалентное железо занимает в кристаллической структуре слюды типа флогопита четверную координацию только в условиях резкого дефицита алюминия;
- морфология кристаллов флюорита в некоторых однотипных месторождениях иногда закономерно меняется во времени.

Методические указания студентам

В конце настоящей главы необходимо дать несколько рекомендаций студентам. Материал этой главы, безусловно, сложен для студента, начинающего изучать минералогию. Не надо сразу запоминать все: это трудно хотя бы из-за недостаточного знания студентом самих минералов. Поэтому надо обязательно и систематически знакомиться с учебными коллекциями и чаще бывать в музеях. Начать это ознакомление лучше всего с пегматитов, скарнов и гидротермальных месторождений, так как они сами и минералы в них легче всего распознаются.

В первую очередь, нужно приглядываться к общему облику образцов — характеру агрегатов (зернистых, друзовых, полосчато-зернистых и т. п.), размеру зернистости и другим особенностям их сложения. При знакомстве с минералами следует обращать особое внимание на те, которые упомянуты в этой главе в качестве главных, стремиться замечать в кристаллах признаки, позволяющие судить о характере их роста, пытаться определить в простейших случаях порядок образования минералов. Только занимаясь с образцами, можно привыкнуть к минералам, научиться различать их и понимать их жизнь.

В процессе практических занятий рекомендуется заполнять специальную записную книжку, отведя в ней каждому типу (подтипу) минеральных месторождений одну страницу. На ней нужно столбиком записать главные минералы (и их формулы), но только те, которые студент сам видел в образцах. Ничего не надо сразу же выписывать из учебников, эта записная книжка — личная памятка студента о том, что фактически увидено им в его практической работе, а справочниками можно пользоваться в библиотеке.

ЧАСТЬ III

СИСТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МИНЕРАЛОВ

Глава 11

БАНКИ ДАННЫХ О МИНЕРАЛАХ. ДИАГНОСТИКА МИНЕРАЛОВ

Справочники и банки данных

Справочная литература и информация о минералах, содержащаяся в Интернете, необъятны. Классификация, формулы, сведения о структурах минералов приведены в книге Х. Штрунца «Минералогические таблицы» (М., 1962). Последнее дополненное и осовремененное издание этой книги вышло в 2001 г. в Великобритании и потому мало доступно в университетских библиотеках России. В Минералогической энциклопедии (1986) часть 1 (с. 17 — 341) содержит статьи по всем аспектам современной минералогии, а часть 2 (с. 342 — 490) — краткую характеристику состава, свойств и месторождений всех минералов. Полная подробная характеристика главных породообразующих минералов приведена в специальном пятитомном справочнике (У.А. Дир и др., 1965). Характер энциклопедических справочников имеют учебники А. Г. Бетехтина (1956, переиздан в 2007 и 2010 гг.) и Е. К. Лазаренко (1971). Их содержание многократно превышает объемы любых



А. Г. Бетехтина
(1897 — 1962)



Е. К. Лазаренко
(1912 — 1979)

учебных программ и возможности студентов его освоить. По сути, это компактные удобные справочники для профессионалов.

Имеются удобные справочники названий и формул минералов (Смит, 1982; Флейшер, 1990), а также содержащие их краткие описания (Штрюбель, Циммер, 1987). Наиболее современен, полон и выверен «Минералогический словарь» В. Г. Кривовичева (2008). Особый каталог для идентификации минералов по их составу создан Т.Г.Петровым и Н.И.Красновой (2010).

Среди многочисленных интернет-банков «The MINERAL Database» признан Комиссией по новым минералам, классификации и номенклатуре Международной минералогической ассоциации. Постоянно обновляющийся список минералов и их формул общедоступен на портале этой комиссии.

В настоящем учебнике акцент сделан на наиболее распространенные минералы, их физические свойства, месторождения и главнейшее их использование. Все рассмотрено кратко, в соответствии с местом, временем, объемом, отведенными курсу «Минералогия» в общеобразовательной программе направления «Геология».

Визуальное определение минералов

Минерал диагностируют визуально, когда требуется быстро и хотя бы ориентировочно получить представления о его природе, например, в геологической экспедиции. Собственно, это его «узнавание» по ряду признаков. Успех зависит от опыта и умения исследователя. «Разглядывание» минерала и всего образца облегчается использованием лупы или оптического бинокулярного микроскопа. Далее следуют лабораторные методы диагностики.

Развить в себе навыки визуального «опознания» минералов — трудная задача для студента. Одни быстро подмечают и запоминают все, другие не обладают наблюдательностью и зрительной памятью, а потому визуальная диагностика минералов для них крайне трудна.

Прежде всего следует присмотреться к образцу горной породы, обломку руды, агрегату зерен. Надо попытаться создать для себя рабочую гипотезу о том, из какого типа минеральных месторождений происходит этот объект, увидеть в нем какие-либо индикаторные минералогические признаки (см. гл. 10). Приняв гипотезу, можно предположить состав минеральной ассоциации и сделать догадку о минерале. Ясно, что это — типичный метод проб и ошибок: от одной гипотезы к другой.

Итак, первая попытка — узнавание минеральной ассоциации. Далее важны наблюдения над морфологией индивидов и предположения о кристаллографических формах и сингонии минерала. Блеск, цвет и черта, твердость по шкале Мооса — легко определимые свойства минерала. Спайность трудна для изучения. В мелких зернах она не видна, в более крупных удается ее заметить и даже иногда определить число направлений спайности и угол спайности. Каждый минерал «выдает» себя по своим признакам. Нет единого ключа к визуальному определению минералов. Поэтому нужен исключительно навык. Можно начать развивать его при изучении сульфидов. Следует разработать свой собственный алгоритм (путь) их распознания. Первым внешним признаком после парагенезиса может быть блеск (алмазный — металлический), затем — твердость и морфология, потом —

цвет и черта. У разных студентов могут быть разные способы распознания минералов.

В настоящем учебнике приведены только те признаки минералов, которые могут быть выявлены студентами при визуальной диагностике. Поэтому каждый минерал описан по-своему. Их сингонии указаны в классификационных таблицах. Они внесены в описание минерала в тех случаях, когда для него характерны хорошо оформленные кристаллы, симметрию и грани которых студент может определить сам в образце.

Инструментальная диагностика минералов

Самый простой и общедоступный метод — диагностика минералов по их оптическим свойствам с помощью поляризационных микроскопов. Менее доступный, но точный прием — определение минерала рентгеновскими методами; они становятся все более совершенными и массовыми. Химический состав можно частично определить с помощью качественных микрореакций, а полностью — различными количественными методами химии и физики. Из них наиболее важен микрозондовый анализ — он позволяет определить состав минерала в отдельных его зернах мельчайшего размера. Несмотря на размеры, сложность и высокую стоимость аппаратуры микрозондовый анализ широко используется, но, конечно, только для серьезных исследований.

Методы лабораторной диагностики минералов преподаются в специальных курсах образовательной программы направления «Геология».

Глава 12

ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Общие сведения

К простым веществам относится около 100 минералов (см. рис. 10). По своей химической природе это, во-первых, элементарные вещества (как говорят, самородные элементы), например графит С, алмаз С, медь Cu, висмут Bi. Во-вторых, к ним относятся твердые растворы металлов друг в друге, например минералы состава (Au, Ag), (Au, Cu), (Pt, Fe), (Os, Ir). В-третьих, к этому же типу относятся особые химические соединения — интерметаллиды Pt₃Sn, Pt₂FeNi, Cu₃Au₂, Cu₇Hg₆ и др. В них каждый металл занимает свои строго определенные позиции в кристал-

Таблица 19. Минералы типа простых веществ

Класс	Группа	Минерал	Формула	Сингония
Металлы	Меди	Медь	Cu	Куб.
		Серебро	Ag	Куб.
		Золото	Au	Куб.
	Железа	Железо	Fe	Куб., <i>Im3m</i>
		Платина	Pt	Куб.
		Осмий	Os	Гекс.
		Иridий	Ir	Куб.
Полуметаллы	Мышьяка	Мышьяк	As	Триг.
		Висмут	Bi	Триг.
Неметаллы	Серы	Сера	S- α	Ромб.
		Розицкит	S- γ	Мон.
	Углерода	Алмаз	C	Куб.
		Лонсдейлит	C	Гекс., <i>P6₃/mmc</i>
		Графит	C	Гекс., <i>P6₃/mmc</i>
Интерметаллиды	Изоферроплатины	Изоферроплатина	Pt ₃ Fe	Куб.
		Тетраферроплатина	PtFe	Тетр.
		Ферроникельплатина	Pt ₂ FeNi	Тетр.

лической решетке минерала. Интересно сравнить в этом отношении изоферроплатину Pt₃Fe (интерметаллид), тетраферроплатину PtFe (тоже интерметаллид) и самородную платину (Pt, Fe) (твердый раствор). В первых двух расселение атомов платины и железа строго закономерно, оба минерала имеют свою особую структуру; у третьего структура такая же, как у платины, лишь часть ее атомов неупорядоченно замещена железом. Общая классификация простых веществ дана в табл. 19.

Все простые вещества — очень редкие минералы, суммарно они слагают не более 0,02 % массы земной коры. Однако именно в виде таких минералов образуются промышленные концентрации некоторых особо ценных металлов — золота, платины, осмия, иридия, серебра. Значительная доля промышленных запасов серы как химического сырья сосредоточена в виде самородной серы. Некоторые самородные элементы сами по себе являются ценным техническим материалом, например алмаз С и графит С из-за своих особых свойств — твердости (алмаз), электропроводности и тугоплавкости (графит).

Ранее считалось, что самородное состояние возможно в природе только для некоторых химических элементов в силу их инертности. Современные исследования привели к открытию самородного цинка, алюминия, кадмия, кремния и многих других уникальных минералов, но, как оказалось, они, во-первых, образуются действительно в уникальных условиях и, во-вторых, в ничтожных или исчезающе малых количествах и в мельчайших зернах. Такие же открытия постоянно делаются среди интерметаллидов и минералов — металлических твердых растворов. Каждый год приносит около четырех-пяти открытых подобных минералов. Они привели к обнаружению в рудах новых форм концентрации металлов (платины, никеля, золота) и, наоборот, форм рассеяния в них легирующих (облагораживающих) и вредных примесей микроэлементов.

Кристаллохимические особенности

Большинство самородных металлов и твердых растворов металлов друг в друге имеют структуру, отвечающую плотнейшим упаковкам — кубической или гексагональной. Таковы структуры природного золота, меди, серебра, алюминия (все они кубические), цинка, рутения, осмия (гексагональные). Многие самородные металлы являются твердыми растворами и содержат в своем составе изоморфные примеси родственных химических элементов, иногда в значительном количестве. При охлаждении расселение атомов по структурным позициям их кристаллической структуры упорядочивается, в результате чего некоторые исходные твердые растворы частично или целиком переходят в интерметаллиды.

Чем сильнее химические свойства и характер связей в простом веществе отличаются от металлических, тем более структура минерала отходит от идеальной плотнейшей упаковки. Особо показательны в этом отношении структуры самородной серы, алмаза и графита.

Структура серы является молекулярной. В каждой молекуле объединено в виде кольца по восемь атомов, соединенных ковалентными связями, полностью взаимно компенсирующимися. Суммарный заряд такого восьмерного кольца равен нулю. Кольца (рис. 59) «накладываются» друг на друга в виде колонок, по-разному ориентированных в пространстве; кольца и колонки связаны между собой остаточными (вандерваальсовыми) связями. Как показано далее, все эти особенности

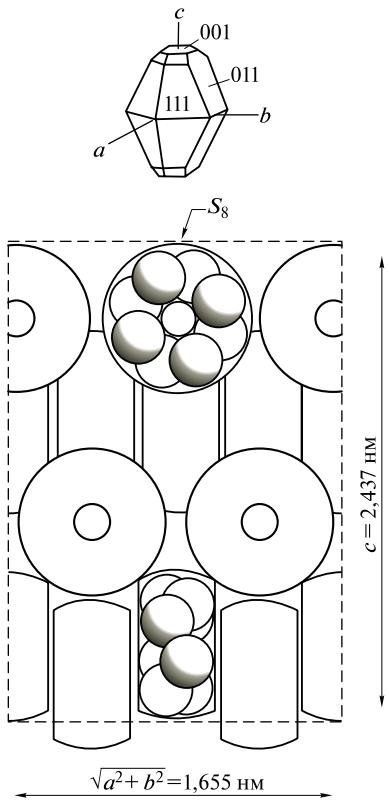


Рис. 59. Пространственная решетка серы, состоящая из кольцевых молекул, скрепленных между собой остаточными связями (H. Strunz, 1970)

химической связи и структуры минералов проявляются во внешней симметрии и огранке кристаллов и в их физических свойствах.

Структура графита слоистая (рис. 60); внутри слоя расстояния — $0,142 \text{ nm}$, между слоями — $0,337 \text{ nm}$. Внутри слоя атомы связаны прочными ионно-ковалентными связями, между слоями — более слабыми существенно металлическими связями. За их счет графит электропроводен, а также мягок: кристаллы легко расщепляются по спайности параллельно слоям атомов углерода. Известны две политипные модификации графита, в них слои по-разному развернуты друг относительно друга и чуть смещены.

В алмазе атомы углерода располагаются равномерно во всех трех измерениях кристалла по всему его объему.

Каждый атом окружен четырьмя соседними (см. рис. 60), связи между ними ковалентные. Отсюда проис текают свойства минерала — его высокая твердость, неэлектропроводность, высокая температура плавления ($3\,500^\circ\text{C}$).

Если изображения структур графита и алмаза ориентировать осью L_6 и L_3 вертикально, видно формальное различие этих структур — в алмазе горизонтальные на таком рисунке плоские сетки гофрированы, в графите они ровные (см. рис. 60).

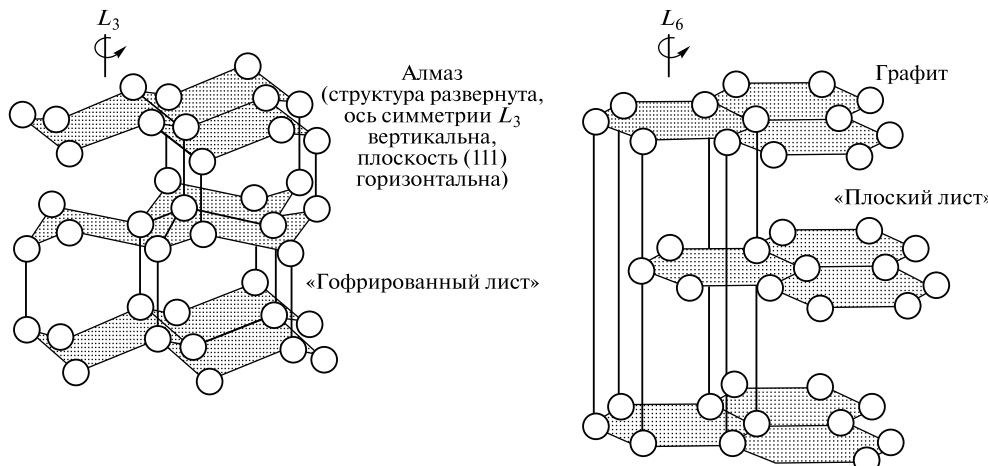


Рис. 60. Сопоставление структур алмаза и графита (А. Г. Булах, А. А. Золотарев, 1996)

Морфология и физические свойства

Габитус кристаллов — внешняя симметрия и огранка — тесно связаны с их структурой и условиями роста. Первая зависимость хорошо иллюстрируется на примере большинства самородных металлов: в соответствии с тем, что их структура проста и образована по принципу идеальной плотнейшей кубической упаковки, внешняя симметрия кристаллов тоже кубическая с огранкой в виде куба, октаэдра, ромбододекаэдра и их комбинаций. Таковы кристаллы золота, меди, серебра.

У самородных элементов-неметаллов разнообразие кристаллов и сложность их огранки гораздо более выражены. Они относятся к разным сингониям. Сера кристаллизуется в ромбической сингонии в форме многогранников дипирамидального габитуса с гранями призмы и пинакоида. Кристаллы графита — это, как правило, тонкие пластинки (комбинация пинакоида с тончайшими незаметными гранями гексагональных дипирамид). Алмаз образует октаэдры, ромбододекаэдры, реже — кубы.

Также ярко проявляются структура и тип связей в физических свойствах минералов — простых веществ. Самородные золото, серебро, медь, железо и другие металлы имеют типичный для металлов блеск. У них высокие значения электропроводности и теплопроводности. Они ковки в разной степени и не имеют спайности. Сера же с ее молекулярной структурой хрупка, имеет малую плотность ($2,05 - 2,08 \text{ г}/\text{см}^3$) и невысокую твердость (около 3), легко воспламеняется и при этом плавится. Графит вследствие резкой анизотропии строения кристаллической решетки имеет весьма совершенную спайность по уплощению кристаллов (по пинакоиду) и высокоэлектропроводен из-за существенно металлических связей между слоями углерода в его структуре. Наконец, алмаз обладает высокой плотностью (около $3,5 \text{ г}/\text{см}^3$) и твердостью (10) из-за необычайной компактности своей структуры и ковалентных связей между атомами углерода.

Особенности условий образования

Первое условие образования минералов — простых веществ — это прежде всего инертность, малая активность химических элементов, таких как платина, осмий, иридий, отчасти золото.

Второе важное и часто независимое условие — малая химическая активность кислорода в среде минералообразования. Иногда оно выполняется в ходе формирования некоторых горных пород мантийного происхождения. Полагают, что так образуются в ультраосновных горных породах самородные металлы платиновой группы и алмазы. Их находят в ксенолитах глубинных (мантийных) горных пород в кимберлитовых трубках взрыва. Бывают и экзотические геологические явления, при которых резко понижается активность кислорода в кристаллизующемся расплаве, например при прорыве базальтов через угленосные толщи осадочных горных пород. Возникающая восстановительная обстановка приводит к тому, что железо кристаллизуется не только в виде своих обычных для базальтов минералов — разных силикатов и оксидов, но и в виде самородных выделений. К числу таких же экзотических явлений относится образование самородной меди как промежуточного и очень неустойчивого продукта многоступенчатых про-

цессов при поверхностном окислении халькопирита CuFeS_2 и других сульфидов меди.

Особый тип процессов образования самородных элементов — биохимические реакции. Так, за счет жизнедеятельности некоторых бактерий могут формироваться крупные месторождения самородной серы в осадочных горных породах.

Характеристика минералов

Медь Cu. Химические примеси редки. Обычно это Ag, Au, Fe. Сингония кубическая. Встречается в виде желваков, одиночных неправильных зерен, проволочных, пластинчатых выделений в трещинах, дендритов и самородков (рис. 14 цв. вкл.). Цвет медно-красный, часто медь покрыта черными, зелеными, синими налетами оксидов и гидрокарбонатов меди. Блеск в свежем сколе металлический. Твердость невелика (2,5–3), плотность 8,4–8,9 г/см³. Встречается вместе с купритом, теноритом CuO , малахитом, хризоколлой в зоне окисления сульфидных руд и вместе с цеолитами в пустотах лав (США) (рис. 15 цв. вкл.). Является рудой для получения меди.

Узнается по частой ассоциации с купритом, теноритом, малахитом, хризоколлой, цвету и блеску в изломе, большой плотности, ковкости, крючковатому излому.

Золото Au. Химические примеси Ag, Pd, Rh, Cu, Fe, Bi. Сингония кубическая.

Встречается в виде мельчайших пластинок (золотин), неправильных выделений и вкраплений в кварце и сульфидах (пирите, арсенопирите, блеклых рудах); правильные кристаллы очень редки (рис. 16, а, цв. вкл.), чаще наблюдаются скелетные кристаллы (рис. 16, б, цв. вкл.), дендриты золота. В осадочных породах (rossсыпях) золото имеет облик самородков разных форм и размеров (массой от долей грамма до нескольких десятков килограммов). Цвет золотистый, блеск металлический, твердость 2–3, плотность около 16–18 г/см³, у чистого золота — 19,3 г/см³.

Главнейшие промышленные месторождения — это речные россыпи и конгломераты (современные и древние), среднетемпературные и низкотемпературные гидротермальные жилы.

Узнается по цвету, блеску, мягкости, ковкости, большой плотности и частой ассоциации с кварцем.

Добыча золота известна с глубокой древности. В исторически близкие к нам времена крупнейшие месторождения и золотоносные регионы были открыты в 1471 г. в Гане, в 1500 г. в Мексике, в 1532 г. в Перу и Чили, в 1577 г. в Бразилии, в 1745 г. в России (на Урале), в 1823 г. в Канаде, в 1842 г. в США (Калифорния), в 1852 г. в Австралии, в 1884 г. в Южной Африке. Приблизительные показатели динамики добычи золота следующие (т): XVI в. — 760, XVII — 914, XVIII — 1890, XIX — 11 610, XX в. — около 55 000. В настоящее время Россия стоит на пятом месте по добыче золота, на шестом находится Узбекистан, в нем во времена СССР была сосредоточена громадная доля промышленного золота всей страны.

Серебро Ag. Редкий минерал. Наблюдается в виде тонких пластин, листочек в трещинах руд и пород, а также в виде проволочных кристаллов и их агрегатов в пустотах руд. Как уникальные явления описаны самородки массой 1,5; 5; 40 кг. Цвет серебряно-белый, блеск металлический, твердость 2,5. Излом крючковатый.

Образуется в среднетемпературных гидротермальных (полиметаллических) и других месторождениях и в зоне окисления сульфидных месторождений.

Железо Fe. В природе встречается в двух полиморфных модификациях кубической сингонии — железо самородное ($\text{Fe}-\alpha$) и тэнит ($\text{Fe}-\gamma$). В первой содержится от 0,2 до 5—8, во второй — до 75 атомн. % никеля. Обе модификации — крайне редкие минералы. Железо $\text{Fe}-\alpha$ встречается в виде вкраплений и крупных масс металла в некоторых земных и лунных базальтах, а в настоящее время обнаружены его мельчайшие каплевидные включения в алмазе и оливине кимберлитов и в других минералах различных горных пород (от ультраосновных до кислых).

Оба минерала железа являются главной составной частью железных и железо-каменных метеоритов. На полированной и пропарченной азотной кислотой поверхности метеоритов в металле проявляется штриховой узор, известный под названием «фигуры Видманштеттена». Пластины (балки) в этом узоре сложены железом $\text{Fe}-\alpha$, оно обогащено в метеоритах никелем (в литературе по планетологии и астрономии $\text{Fe}-\alpha$ называют камаситом). Пространство между пластинами заполнено тэнитом. Эти агрегаты двух минералов являются, видимо, результатом распада на две фазы какого-то первично гомогенного никель-железного твердого раствора. Твердость 4—5, плотность — 7—8 г/см³.

Платина Pt. Природная платина является твердым раствором очень пестрого состава с общей формулой ($\text{Pt}, \text{Ir}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Pd}, \text{Fe}, \text{Ni}$). Крайне редка. Встречается в ультраосновных горных породах мантийного происхождения в виде мельчайших включений. В условиях земной коры вовлекается в процессы преобразования и дает начало ряду минералов — тетраферроплатине, изоферроплатине, самородным Os и Ir, сперрилиту $\text{Pt}(\text{As}_2)$, купериту PtS и др. (Н. С. Рудашевский, 1985). Эти минералы платины являются главными формами ее концентрации. При выветривании ультраосновных горных пород и их последующем размыве платина, ферроплатина и изоферроплатина накапливаются в речных россыпях, откуда они и добываются для получения чистого металла.

Все минералы платины — первичные и вторичные — встречаются совместно в общих зернах и самородках. Многофазность их внутреннего строения распознается только в микроскопах большой разрешающей способности. Поэтому долгое время платину принимали за один минерал переменного и сложного состава и называли самородной платиной, или поликсеном (от греч. *poly* — много, *хенос* — чужой). Цвет таких полиминеральных зерен и самородков меняется от серебряно-белого до зелено-черного, твердость колеблется в пределах 4—4,5, плотность — от 15 до 19 г/см³. Самородная платина магнитна и электропроводна.

Мышьяк As. Очень редок. Встречается в массивных, почковидных агрегатах оловянно-белого (на свежей поверхности) или темно-серого цвета (твердость 3,5) в составе гидротермальных рудных жил. Ассоциирует с сульфидами и арсенидами серебра, кобальта, никеля.

Сера S. Обычно химически чистая. Сингония ромбическая. Встречается в виде канифолеподобных и аморфных на вид масс, гнезд, прожилков, друз в осадочных горных породах, а также одиночных кристаллов в составе вулканических возгонов. Кристаллы образованы комбинацией граней дипирамид, призм, пинакоида (см. рис. 59). Полупрозрачная. Цвет желтый, зеленовато-желтый, грязно-желтый. Блеск жирный в агрегатах и на изломе кристаллов, а на гранях — алмазный. Хрупкая, мягкая (твердость 1—2), имеет малую плотность (2,05—2,08 г/см³). Плавится и загорается в пламени спички.

Промышленные месторождения образуются как продукт кристаллизации вулканических возгонов и в осадочных горных породах, где сера формируется за счет разложения сероводорода бактериями или окисления его кислородом воздуха, а затем многократно перекристаллизуется и переотлагается. Узнается по цвету, блеску, форме кристаллов, их хрупкости, легкой воспламеняемости и по обычной приуроченности к глинам и другим осадочным горным породам.

Используется для производства серной кислоты и как ядохимикат.

Графит С. Обычно химически чист. Сингония гексагональная. Чаще всего встречается в плотных, жирных на ощупь и на вид массах темно-серо-черного цвета, реже (в мраморах, сланцах и др.) образует вкрапленность пластинчатых гексагональных кристаллов с сильным полуметаллическим блеском. Очень мягкий (твердость 1). Промышленные месторождения графита приурочены к нефелиновым сиенитам и метаморфическим горным породам. Узнается по цвету, мягкости, форме одиночных кристаллов.

Графит используется в металлургии, в качестве технических смазок, для изготовления электродов и движущихся контактов в электроаппаратуре.

Алмаз С (от греч. *adamas* — несокрушимый, неодолимый). Высокобарическая полиморфная модификация углерода (рис. 61). Образовавшись на глубине, миллионы лет сохраняется при нормальном давлении и температуре в метастабильном состоянии (в этих условиях стабилен графит). Сгорает при 850 °С, превращаясь в CO₂. Графитизация алмаза осуществима в вакууме при 2000 °С. В эксперименте и при промышленном получении алмаз кристаллизуют из насыщенного углеродом расплавленного металла при температурах выше 1500 °С и давлении в десятки тысяч атмосфер. В природе таким условиям отвечают глубины более 150 — 200 км.

Сингония алмаза кубическая. Кристаллы в виде октаэдров, ромбододекаэдров, реже — кубов, очень часто на гранях имеются многочисленные ступеньки роста и растворения; если они неразличимы глазом, грани кажутся искривленными, сферическими. Обычны двойники. Кристаллы массой более 400 кар (80 г) крайне редки и все известны (табл. 20).

Твердость алмаза 10, но она чуть различается на разных гранях и при царапании их в разных направлениях. Этим пользуются при распиливании и шлифовке кристаллов алмаза самим же алмазом. Имеется спайность по октаэдру. Плотность 3,50 — 3,53 г/см³.

Окраска алмазов разная, чаще всего встречаются бесцветные прозрачные кристаллы. Известны голубые (из-за вхождения ничтожных количеств бора в позиции углерода), желтые (микропримесь азота в позиции углерода, рис. 62), красные, оранжевые, коричневые, зеленые, черные (из-за вростков графита и сульфидов) кристаллы алмаза.

По прозрачности алмаз превосходит все минералы. Он характеризуется высоким показателем преломления (в среднем 2,42) и сильной дисперсией (около 0,044) света. Это обусловливает игру света («пламень») в бриллиантах при специальной их огранке. Мелкие природные неограненные зерна алмаза неприметны на вид, имеют жирный блеск.

Алмазы добываются из первичных и вторичных месторождений. Среди первичных главными являются вертикальные трубообразные тела (диатремы). Это жерла небольших вулканов, уходящие на глубину 1,5 — 3 км (рис. 63). Там они отходят от даек — в момент образования это были трещины, по которым из верхней мантии Земли поднималась щелочно-ультраосновная магма. В какой-то момент

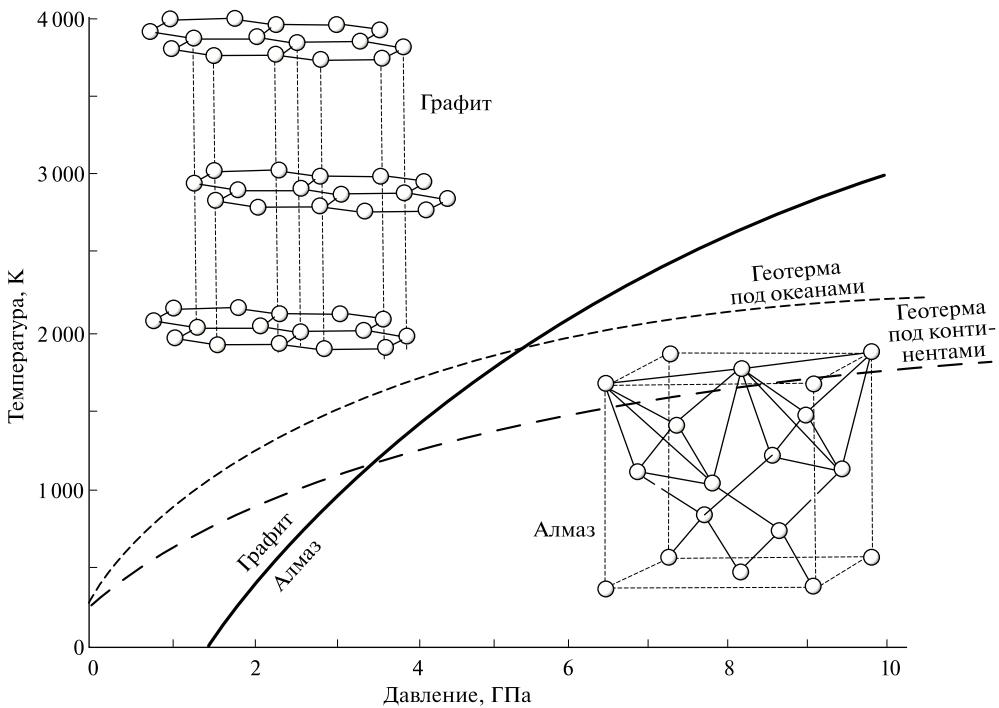


Рис. 61. Структуры графита и алмаза, поля их устойчивости

у поверхности происходило взрывное удаление из этой магмы CO_2 и благодаря большой скорости подъема (по разным оценкам от 30 до 400 м/с) магма она выносила вверх, в образовавшуюся после взрыва диатрему, захваченные ею глыбы, обломки и крошку горных пород верхней мантии, в том числе и алмазы. Но часть алмазов кристаллизовалась в промежуточных очагах поднимавшейся магмы. Быстро застывание магмы — необходимое условие сохранения алмазов в метастабильном состоянии.

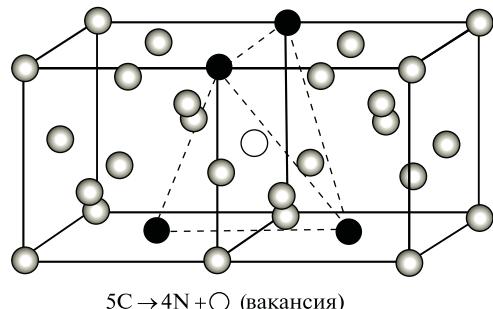
Дайки и корни трубок сложены массивной горной породой с глубинными ксенолитами, жерла заполнены брекчией. Она состоит из округленных обломков глубинных горных пород и кусков, оторванных от стенок трубки. Цементом яв-

Таблица 20. Крупнейшие алмазы ювелирного качества (В. В. Буканов, 2008)

Караты	Алмаз	Страна	Год находки
406 (?)	Журналист	Россия, Якутия	1996
342,57	XXVI-й съезд КПСС	Россия, Якутия	1980
320,65	Александр Пушкин	Россия, Якутия	1989
301,55	Без названия	Россия, Якутия	2003
291,6	40 лет Победы	Россия, Якутия	1985

Караты	Алмаз	Страна	Год находки
241,8	Свободная Россия	Россия, Якутия	1991
232,10	Звезда Якутии	Россия, Якутия	1973
210,54	Премьер	Россия, Якутия	1991
200,74	60 лет комсомола	Россия, Якутия	1978
3 106	Куллинан	ЮАР	1905
1 640	Без названия	ЮАР	1919
1 195,5	Без названия	ЮАР	1924
995,2	Эксцельсиор	ЮАР	1893
968,9	Звезда Сьерра-Леоне	Сьерра-Леоне	1972
890	Бесподобный	Конго (Киншаса)	1984
885	Без названия	Гвинея	1994
850	Африканец	Судан	1988
787,5	Великий Могол	Индия	1650
726,6	Президент Варгас	Бразилия	1934
698	Без названия	Кот-д'Ивуар	1960
601,25	Звезда Лесото	Лесото	1967
500	Звезда Мира	Центрально-Африканская Республика	—
446	Без названия	Ботсвана	1993
350	Без названия	Индонезия	1953
256,7	Без названия	Танзания	1956
281,25	Золотой петух	Китай	1937
236	Без названия	Намибия	—
232	Без названия	Мали	1983
191	Без названия	Ангола	1983
158,79	Чан-Лин	Китай	1977
155	Освободитель	Венесуэла	1942
151	—	Канада	—
104,73	Джинджила	Австралия	2003

Рис. 62. Один из вариантов позиции азота (черные кружки) в структуре алмаза, вакансия типа *B*, или $[V_cN_4]$ (С. М. Сухаржевский, 1994)



ляются так называемые кимберлиты и лампроиты (это вулканокластический материал щелочно-ультраосновного состава). Кристаллы алмаза входят (иногда в громадном количестве) в состав некоторых обломков глубинного происхождения. Также алмазы рассеяны в вулканокластическом материале, но здесь их количество ничтожно, так что в сумме содержание алмаза в объеме всей алмазоносной, даже промышленной, трубки составляет десятые — сотые доли грамма на 1 т горной массы.

Кимберлитовые трубы располагаются на платформах, лампроитовые — в их складчатом обрамлении. Время образования трубок разное — от архея до кайно-

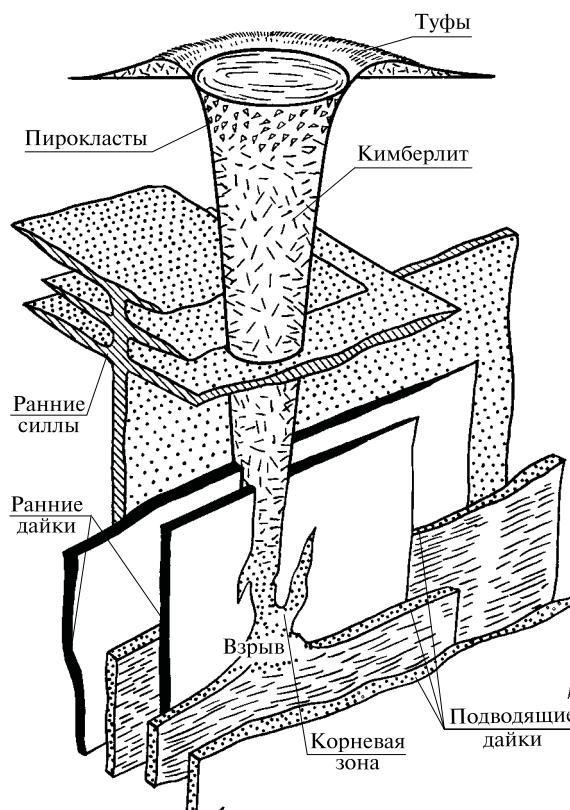


Рис. 63. Схема строения кимберлитовой трубы (диатремы) (Р. Митчелл, 1985)

зоя. Возраст алмазов даже в самых молодых из них много древнее самих трубок (иногда около 2—3 млрд лет).

Наиболее богатые алмазами трубы известны в Австралии и Южной Африке. Алмазные трубы имеются в Сибири (Якутия), Архангельской области, Китае, США, Канаде и других местах. В алмазоносных районах далеко не все кимберлитовые и лампроитовые трубы содержат алмазы.

Из других типов первичных месторождений алмаза нужно упомянуть промышленно-алмазоносные дайки щелочно-ультраосновного состава, его единичные находки в оливинитах (дунитах), перидотитах, диабазах, а также алмазы в эклогитах и импактные алмазы.

Эклогиты — это метаморфические горные породы, образовавшиеся при высоких давлениях. Алмазы появились в них, видимо, за счет полиморфного преобразования углерода первичных подвергшихся метаморфизму пород. Импактные (ударные) алмазы образуются при ударе метеоритов о Землю; есть находки алмаза как в самих метеоритах, так и в породах метеоритных кратеров. В импактных кратерах Земли наряду с алмазом встречается лонсдейлит — гексагональная модификация углерода. В эклогитах и импактиках алмазов бывает много, но они очень мелкие.

Вторичные месторождения алмазов — это россыпи разного генезиса и возраста. Характерна частая ассоциация алмаза в россыпях с пиропом, ильменитом, хромсодержащим диопсидом. Находка в россыпях яркого и хорошо различимого пиропа помогает искать коренные источники алмаза — кимберлитовые трубы.

Лидерами по добыче алмазов являются Россия, Ботсвана и Канада. Около 80 % добываемых алмазов используется в технике.

Глава 13

СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ АНАЛОГИ

Общие сведения о минералах

К сернистым соединениям и их аналогам относится около 650 минералов (см. рис. 10), главным образом металлов и полуметаллов, таких как дисульфид железа — пирит FeS_2 , сульфид железа и меди — халькопирит CuFeS_2 , сульфид цинка — сфалерит ZnS и более сложные соединения.

С позиций общей химии сернистые соединения можно разбить на четыре класса:

- простые сульфиды, как бы соли сероводородной кислоты — сфалерит ZnS , киноварь HgS , сульфид молибдена (IV) — молибденит MoS_2 и др.;

- сложные сульфиды — двойные и многокомпонентные соли сероводородной кислоты — халькопирит CuFeS_2 , борнит Cu_5FeS_4 , стannин Cu_2FeSnS и др.;

- соли тиокислот (сульфокислот), т. е. бескислородных кислот, в которых роль кислорода играет сера, например прустит $\text{Ag}_3(\text{SbS}_3)$ — серебряная соль сурьмяной сульфокислоты H_3SbS_3 ;

- полисернистые соединения (персульфиды) формально трактуются как соли полисернистой кислоты H_2S_2 со своеобразным комплексным двухзарядным анионом $(\text{S}_2)^{2-}$ в их кристаллических структурах — дисульфид железа (II) — пирит $\text{Fe}(\text{S}_2)$ и др.

Ближайшие аналоги сульфидов — арсениды и их смешанные соединения (арсенидо-сульфиды), например арсенопирит $\text{Fe}(\text{As}_2)$ и лёллингит $\text{Fe}(\text{AsS})$ — это аналоги вещества $\text{Fe}(\text{S}_2)$. Другие примеры — кобальтин $\text{Co}(\text{AsS})$, спереллит $\text{Pt}(\text{As}_2)$ и т. п. Также аналогами сульфидов по химическому составу являются селениды и теллуриды: алтант PbTe , клаусталит PbSe (ср. PbS — галенит). Надо сразу обратить внимание на то, что аналогия эта не прямая, и чаще подобны друг другу лишь химические формулы минералов. Есть, кроме того, вещества, не имеющие аналогов среди сульфидов, например калаверит AuTe_2 и другие теллуриды и селениды.

Сернистые соединения и их аналоги имеют большое промышленное значение. Они служат главной рудой для получения меди, цинка, свинца, ртути, висмута, кобальта, никеля и других цветных металлов. Из них извлекают мышьяк, сурьму, а пирит $\text{Fe}(\text{S}_2)$ служит сырьем для получения сернистого ангидрида и производства серной кислоты. Следует обратить внимание на то, что черные металлы (железо, хром, марганец) из руд, где они представлены сульфидами, не извлекаются (сера мешает получению чистого металла).

Кристаллохимические особенности

Главные кристаллохимические особенности сульфидов, а отчасти и их аналогов определяются сочетанием в кристаллических постройках этих минералов типич-

ного ионообразователя (серы) и типичных металлов (железа, меди, свинца, цинка и др.). Важно и соотношение их размеров: радиус S^{2-} составляет 0,184 нм, радиусы Pb^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} — соответственно 0,119, 0,078, 0,075, 0,074 нм (здесь все значения даны по Шенону и Прюиту для координационного числа 6). Соотношения не идеально отвечают плотнейшей упаковке шаров. Кроме того, можно отметить еще два фактора, сказывающихся на структурах сульфидов: легкую поляризуемость ионов серы (т. е. их деформацию сискажением строения электронных оболочек) и возможность осуществления серой ковалентных связей с образованием комплексных анионов типа $(S_2)^{2-}$, $(AsS)^{3-}$ и т. п. В целом сульфиды характеризуются большим разнообразием структур и сложными ионно-ковалентно-металлическими химическими связями в них, но всегда с большой ролью именно металлической компоненты связей.

Упрощенно и несколько формально можно сказать, что все разнообразие кристаллических структур сульфидов и их аналогов подразделяется на следующие условные типы: координационные, островные, цепочечные (ленточные), слоистые, с комплексными анионами. Есть и другие типы структур, но они более редки.

Принцип построения *координационных структур* наиболее просто демонстрируется на примере галенита PbS (рис. 64). В сущности, у галенита структура та же, что и у $NaCl$, который является обычным примером при описании кристаллических веществ в школьных и вузовских курсах общей физики и химии (см. рис. 1), но позиции натрия заняты свинцом, хлора — серой, координационные числа свинца и серы одинаковы — 6. Как видно, закон чередования атомов во всех трех измерениях одинаковый, свинец и сера взаимно окружают («координируют») друг друга без образования каких-либо особых группировок.

По этому же принципу координации построены структуры сфалерита (рис. 65), пирротина (рис. 66), халькопирита (рис. 67) и никелина.

Островные структуры характерны для пирита и других полисернистых соединений (персульфидов) и их аналогов — кобальтина, марказита, арсенопирита, скуттерудита. Структура пирита, как и галенита, аналогична структуре $NaCl$, но в пирите атомы серы не одиночные, а сдвоенные (рис. 68). Они соединены существенно ковалентными связями в двухзарядный комплекс $(S^{2-})^{2-}$, это как бы островная обособленная группировка в структуре минерала. Сходные островные группировки можно выделить в структурах арсенопирита и кобальтина — это комплекс $(AsS)^{3-}$, в скуттерудите — $(As_4)^{4-}$ (рис. 69). В этих комплексах атомы, объединяясь, стремятся создать вокруг себя устойчивую восемиэлектронную оболочку за счет обобществления своих внешних электронов, но их не хватает. Число недостающих электронов и есть заряд комплекса, он компенсируется за счет связей с атомами металлов в минерале. Еще один при-

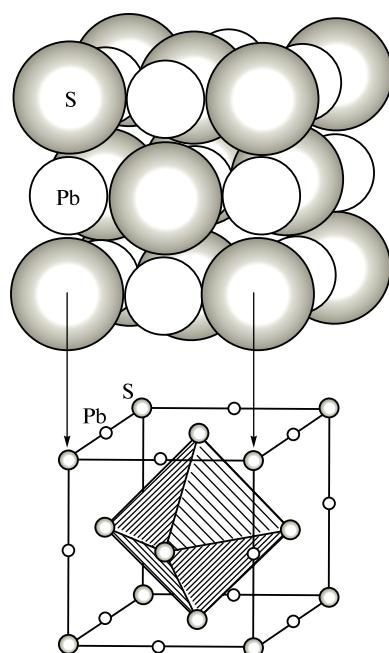


Рис. 64. Структура галенита

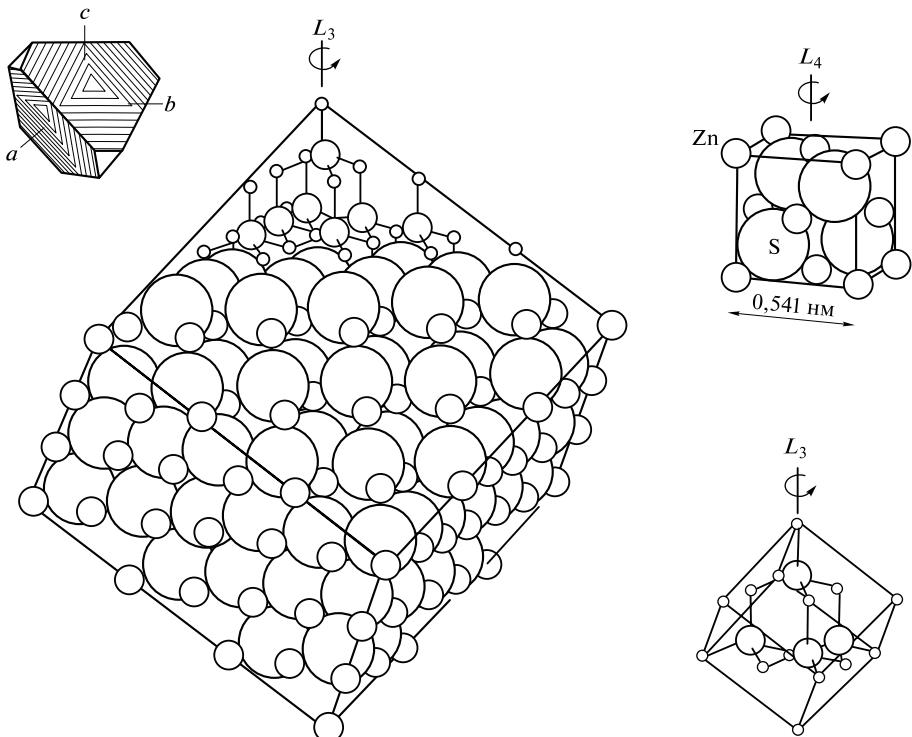


Рис. 65. Структура сфалерита

мер островной структуры — реальгар As_4S . В нем имеются молекулярные комплексы $(\text{As}_4\text{S}_4)^0$, в которых ионы скреплены ковалентными связями, но сами они имеют нулевой заряд (см. рис. 69). В итоге получается молекулярный кристалл состава As_4S_4 .

Ленточные структуры типичны для стибнита Sb_2S_3 и висмутина Bi_2S_3 . В стибните каждая лента бесконечна и имеет состав $(\text{Sb}_2\text{S}_3)^0$, они ориентированы в ми-

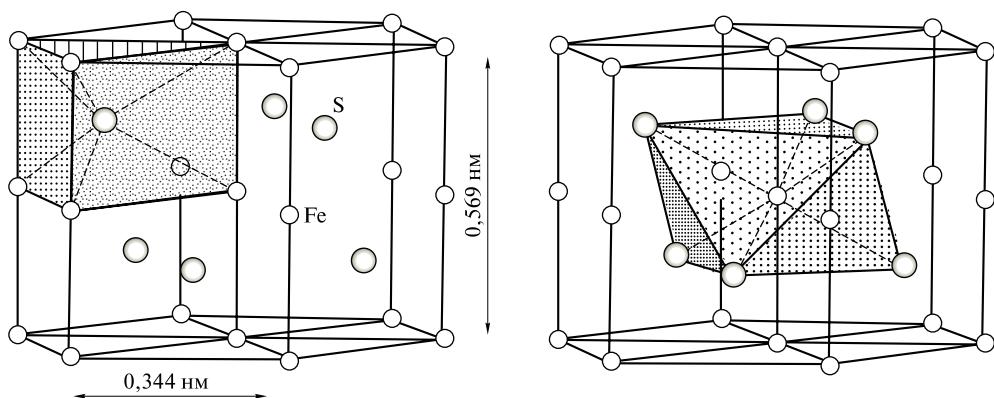


Рис. 66. Структура пирротина

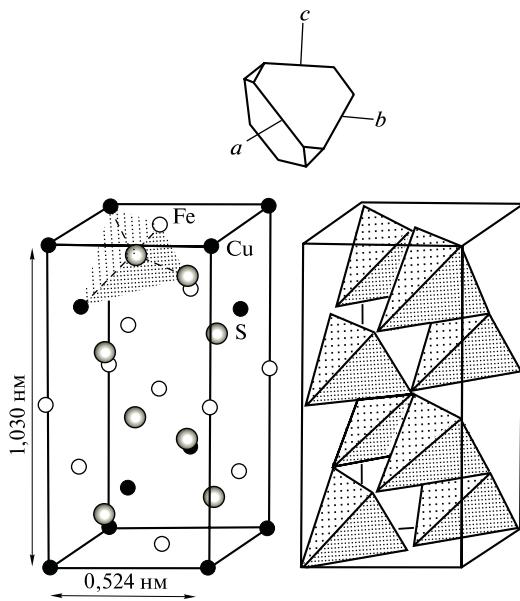


Рис. 67. Структура халькопирита

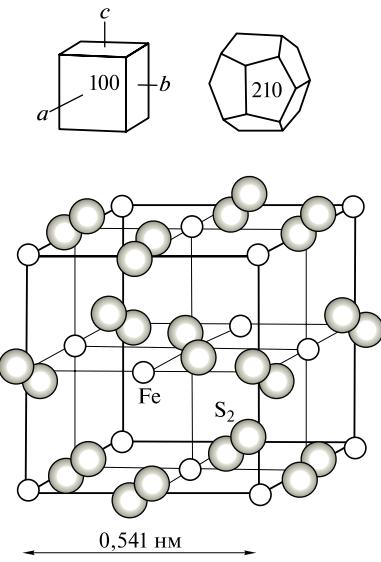


Рис. 68. Структура пирита

нерале параллельно друг другу (рис. 70) и соединены остаточными (вандерваальсовыми) связями.

Примером *слоистых структур* может служить структура молибденита (рис. 71). Она как бы состоит из трехслойных пакетов, в каждом из них средний слой молибденовый, верхний и нижний — из атомов серы. Общий заряд пакета нулевой, между ними действуют остаточные связи.

Структуры с комплексными анионами характерны для сульфосолей. Кислотный радикал в них и является комплексным ионом, занимающим в кристаллической решетке несколько обособленные позиции. Например, в структуре прустита $\text{Ag}_3(\text{SbS}_3)$ выделяются комплексные анионы $(\text{SbS}_3)^{3-}$. Они имеют вид низких широких тригональных пирамид с атомами сурьмы в их вершинах и атомами серы в основаниях, между этими комплексными анионами размещаются атомы серебра. Сходные комплексные анионы $(\text{SbS}_3)^{3-}$ и $(\text{AsS}_3)^{3-}$ имеются в структуре блеклых руд,

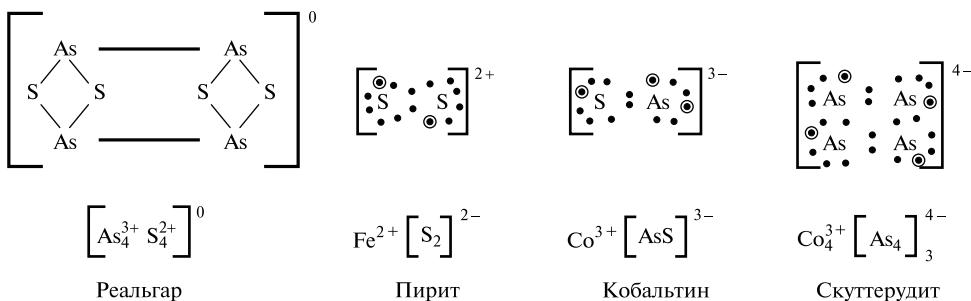


Рис. 69. Схемы атомных группировок в некоторых сульфидах (Д. П. Григорьев, 1967)

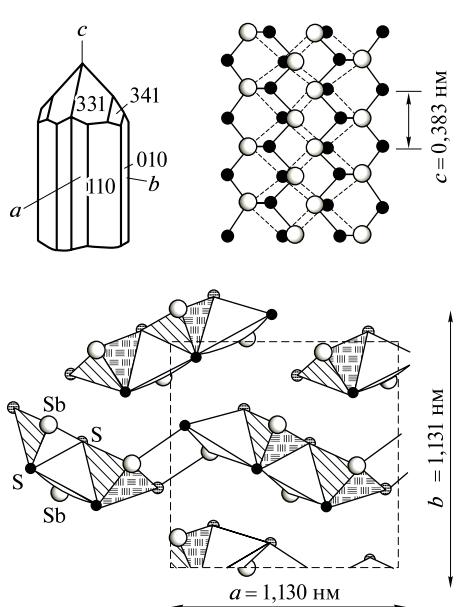


Рис. 70. Структура стибнита

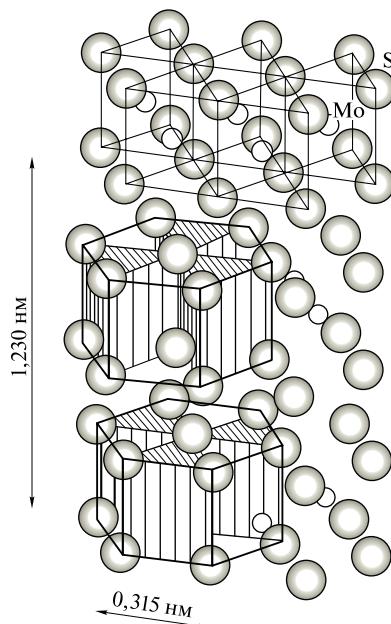


Рис. 71. Структура молибденита
(А. Г. Булах, А. А. Золотарев, 1996)

а в энаргите комплексные анионы иные за счет другой валентности центрального атома мышьяка — это $(\text{AsS}_4)^{3-}$.

Могут быть комплексные анионы $(\text{SbS}_4)^{3-}$ и др. Общая классификация минералов дана в табл. 21.

Таблица 21. Минералы типа сернистых соединений и их аналогов

Группа	Минерал	Формула	Сингония
КЛАСС 1. ПРОСТЫЕ СУЛЬФИДЫ			
ПОДКЛАСС 1 (координационной структуры)			
Халькозина	Халькозин	Cu_2S	Мон.
Аргентита	Аргентит	Ag_2S	Куб.
	Акантий	Ag_2S	Мон.
Галенита	Галенит	PbS	Куб.
	Алабандин	MnS	Куб.
Сфалерита	Сфалерит	ZnS	Куб.
Пирротина	Троилит	FeS	Гекс.
	Пирротин	$\sim \text{Fe}_{1-x}\text{S}$	Мон.
	Никелин	NiAs	Гекс.

Группа	Минерал	Формула	Сингония
ПОДКЛАСС 2 (цепочечной структуры)			
Миллерита	Миллерит	NiS	Триг.
Киновари	Киноварь	HgS	Триг.
Стибнита	Стибнит	Sb ₂ S ₃	Мон.
	Висмутин	Bi ₂ S ₃	Мон.
ПОДКЛАСС 3 (слоистой структуры)			
Аурипигмента	Аурипигмент	As ₂ S ₃	Ромб.
Молибденита	Молибденит	MoS ₂	Гекс.
ПОДКЛАСС 4 (кольцевой структуры)			
Реальгара	Реальгар	As ₄ S ₄	Мон.
КЛАСС 2. СЛОЖНЫЕ СУЛЬФИДЫ			
ПОДКЛАСС 1 (координационной структуры)			
Пентландита	Пентландит	Fe ₅ Ni ₄ S ₈	Куб.
Талнахита	Талнахит	Cu ₉ Fe ₈ S ₁₆	Куб.
Халькопирита	Халькопирит	CuFeS ₂	Тетр.
	Станнин	Cu ₂ FeSnS ₄	Тетр.
Борнита	Борнит	Cu ₅ FeS ₄	Куб.
Грейгита	Грейгит	FeFe ₂ S ₄	Куб.
ПОДКЛАСС 2 (слоистой структуры)			
Ковеллина	Ковеллин	Cu ⁺ ₂ Cu ²⁺ S(S ₂)	Гекс.
КЛАСС 3. СУЛЬФОСОЛИ			
ПОДКЛАСС 1 (островной структуры)			
Прустита	Прустит	Ag ₃ (AsS ₃)	Триг.
	Пирааргирит	Ag ₃ (SbS ₃)	Триг.
Энаргита	Энаргит	Cu ₃ (AsS ₄)	Ромб.
Тетраэдрита (блёклых руд)	Теннантит	Cu ₁₂ (AsS ₃) ₄ S	Куб.
	Тетраэдрит	Cu ₁₂ (SbS ₃) ₄ S	Куб.
Полибазита	Полибазит	CuAg ₁₅ (Sb ₂ S ₁₁)	Мон.
ПОДКЛАСС 2 (цепочечной структуры)			
Джемсонита	Джемсонит	Pb ₄ Fe(Sb ₃ S ₇) ₂	Мон.
Буланжерита	Буланжерит	Pb ₅ (Sb ₂ S ₄) ₂ S ₃	Мон.

Группа	Минерал	Формула	Сингония
КЛАСС 4. ПЕРСУЛЬФИДЫ И ИХ АНАЛОГИ			
Пирита	Пирит	Fe(S ₂)	Куб.
	Кобальтин	Co(AsS)	Куб.
	Герсдорфит	Ni(AsS)	Куб.
Марказита	Марказит	Fe(S ₂)	Ромб.
	Арсенопирит	Fe(AsS)	Ромб.
	Лёллингит	Fe(As ₂)	Ромб.
	Раммельсбергит	Ni(As ₂)	Ромб.
Скуттерудита	Скуттерудит	Co ₄ (As ₄) ₃	Куб.
	Никельскуттерудит	Ni ₄ (As ₄) ₃	Куб.

Морфология и физические свойства

Некоторые сульфиды служат яркими примерами зависимости облика кристаллов (рис. 72) от структуры минерала. Сульфиды с координационными структурами, кристаллизующиеся в кубической сингонии (сфалерит, галенит и др.), образуют кристаллы в виде простейших тетраэдров, кубов, октаэдров, иногда усложняемых другими гранями. Они могут кристаллизоваться и в иных сингониях, но все равно их кристаллы часто имеют изометричный облик и псевдокубическую внешнюю симметрию. Таковы, например, кристаллы халькопирита — тетрагонального минерала координационной структуры. Они, как правило, образованы гранями тетрагонального тетраэдра, внешне неотличимого от кубического тетраэдра. Также изометрично развиты кристаллы пирита, хотя его структура не координационная, но очень близка к ней и отличается лишь заменой одиночных атомов серы на сдвоенные.

Ярко проявлена связь морфологии и структуры у цепочечных (ленточных) и слоистых сульфидов. Два примера этой связи — кристаллы стибнита и молибденита. Первые имеют длиннопризматический облик, кристаллы удлинены вдоль лент (Sb_2S_3)⁰ в пространственной решетке минерала. Структура молибденита слоистая с шестичленными кольцевыми группировками атомов внутри слоев, соответственно этому кристаллы молибденита имеют вид шестиугольных (гексагональных) пластинок — пинакоидов с тончайшими, порой невидимыми гранями других простых форм.

Физические свойства сульфидов и их аналогов очень специфичны. Внешне они подобны металлам: непрозрачны, имеют металлический или металловидный блеск, цвета, как и у металлов, в большинстве случаев серо-черные и желтые (реже — красные и синие) разной интенсивности и оттенков, электропроводны. Все эти особенности физических свойств обусловлены смешанным, частично металличе-

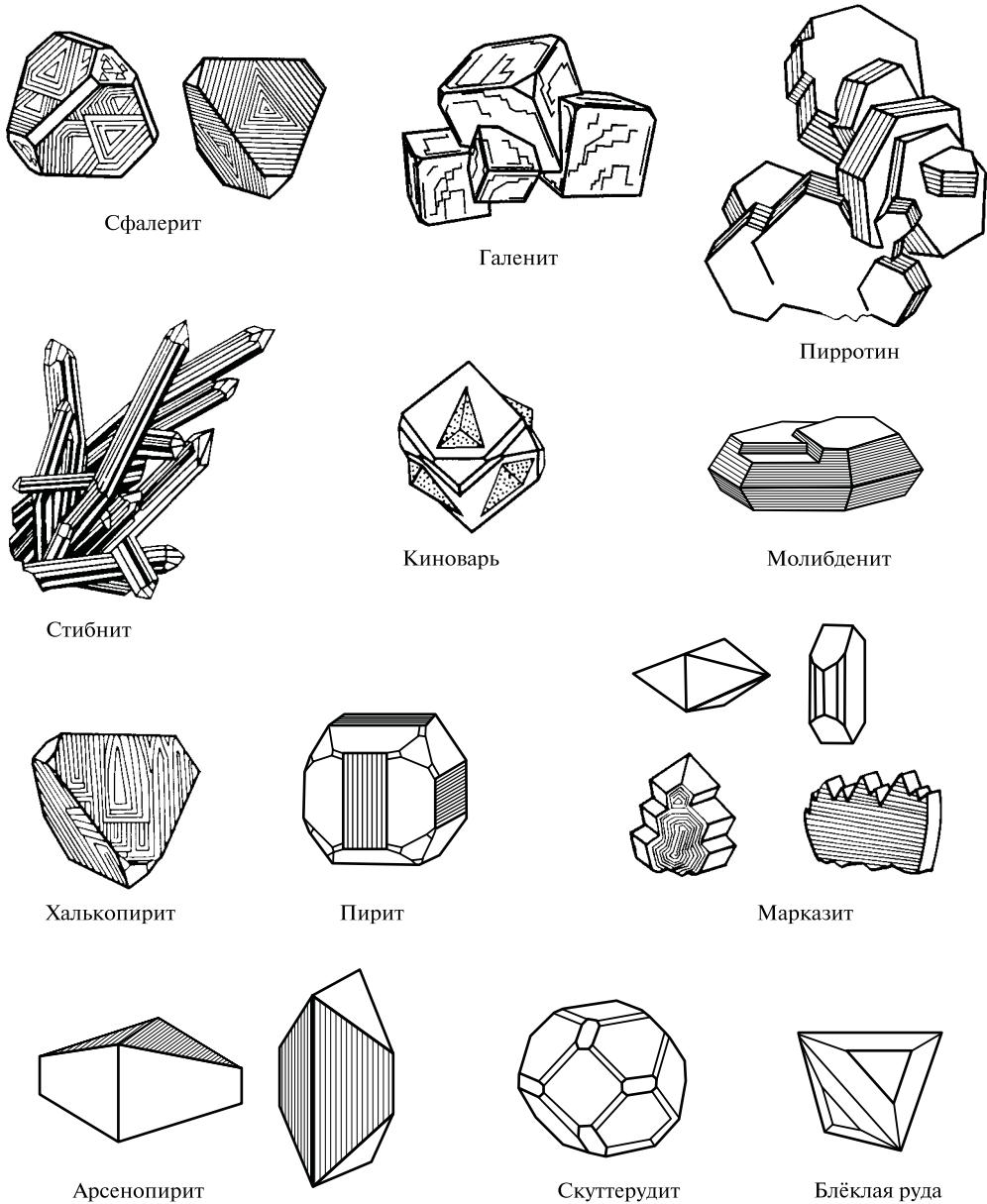


Рис. 72. Кристаллы некоторых сульфидов

ским характером химических связей в сульфидах. Все сульфиды, за исключением персульфидов, обладают относительно низкой твердостью — от 1 до 5 (т. е. мягче стекла). Твердость персульфидов (пирита, кобальтина, марказита, арсенопирита, скуттерудита) равна или более 5, что предопределено проявлением в них преимущественно ковалентных, сильных связей внутри островных группировок $(S_2)^{2-}$, $(AsS)^{3-}$ и т. п. В то же время свойства реальгара, в структуре которого тоже можно

выделить островные (но с нулевыми зарядами) группировки $(As_4S_4)^0$, иные: он мягкий (твердость 1,5 – 2), имеет спайность, легко плавится ($310^{\circ}C$). Такие свойства объясняются тем, что связи между комплексами слабые, остаточные.

Особо нужно остановиться на электрических и магнитных свойствах сульфидов. Они обладают способностью одновременно к электронной и ионной проводимости. Поэтому два контактирующих в руде зерна двух разных сульфидов, смоченные водой, образуют гальванический микроэлемент с определенным значением ЭДС. На контакте зерен происходят электрохимические реакции, как на аноде и катоде, с переходом части ионов в водный раствор (см. рис. 56). Это приводит, в свою очередь, к формированию вокруг сульфидных руд ореолов рассеяния металлов, по которым можно искать эти руды.

За счет интенсивной окраски минералов и малой или относительно невысокой твердости сульфиды дают хорошую черту, цвет которой является одним из диагностических признаков минерала.

Условия образования

В природе сульфиды кристаллизуются чаще всего из водных растворов при температурах приблизительно от $600^{\circ}C$ и ниже. Так образуются разные по металлоносности гидротермальные месторождения. Из таких же растворов кристаллизуются сульфиды в скарнах, грейзенах и метаморфических горных породах.

Из водных же растворов образуются сульфиды в осадочных горных породах. Особо, в дополнение к гл. 9, ниже рассмотрены четыре своеобразных типа сульфидных месторождений: стратиформные (пластообразные) руды среди осадочных пород, колчеданные месторождения, особый тип вкрапленных и жильных руд в габбро (так называемые ликвационные руды) и конкреции в придонных осадках.

Стратиформные (или *пластообразные*) месторождения представляют собой один из главных источников меди, свинца, цинка и некоторых других металлов. Они связаны с различными комплексами переслаивающихся горных пород: сланцами, песчаниками и карбонатными отложениями. Характерная особенность руд стратиформных месторождений — довольно простой набор минералов, а именно: пирит, халькопирит, борнит, халькозин, галенит, сфалерит. Эти сульфиды располагаются в песчаниках или других осадочных горных породах в виде вкрапленности мелких зерен и прожилков, реже формируют цемент песчаников или создают участки массивных руд.

Многочисленные теории происхождения стратиформных рудных залежей сводятся по существу к альтернативе: либо рудное вещество отложилось в процессе осадконакопления и затем было в них преобразовано в сульфиды, либо это вторичная минерализация, отложенная в осадочных горных породах просачивавшимися через них, как через фильтр, гидротермальными растворами. Осаждению сульфидов способствовала восстановительная химическая установка, создававшаяся из-за обилия органического вещества в осадках. Важно то, что стратиформные рудные месторождения имеют большую протяженность и даже при малом содержании в них полезного компонента являются крупными концентраторами руд.

Колчеданные месторождения представляют собой пласты осадочных или вулканогенно-осадочных горных пород, насыщенных сульфидами. Специфичен

их набор. Это почти всегда колчеданы (так по старой терминологии назывались желтые сульфиды с металлическим блеском) пирит и халькопирит с примесью других сульфидов. Их общее содержание может достигать 80—90 % объема слоя осадочных и вулканогенно-осадочных пород. Руды этого типа образуются в областях вулканической деятельности в придонных морских отложениях при пропитывании последних металлоносными вулканическими экскальляциями. Колчеданные руды формируются в процессах преобразования таких природных илов, осадков, туфов.

Ликвационные месторождения медно-никелевых сульфидных руд приурочены к интрузивам ультраосновных и основных горных пород на древних щитах и платформах. Сульфиды представлены в рудах халькопиритом, пирротином, пентландитом и другими минералами. Они образуют сплошные массы — жилки, гнезда, неправильные вкрапления размером до 2—3 см, рассеянные в перидотитах, габбро и других горных породах этих интрузий. В массе сульфидов обычны вкрапления хороших кристаллов магнетита и тончайшая, невидимая глазом вкрапленность минералов платины и платиноидов.

Как полагают, механизм образования этих руд очень сложен, а условия их появления довольно экзотичны. Сульфиды кристаллизуются из ультраосновной — основной магмы при ее относительном обогащении серой (в количестве до 1—3 вес. %). Ее источник не всегда ясен, возможно, это окружающие интрузию осадочные горные породы с гипсом и ангидритом. Обогащенная серой магма при остывании распадается (ликвирует) на силикатную магму и эмульсионные медно-никель-сульфидные капли. Сначала застывает силикатная магма с образованием оливинитов, перидотитов, габбро. Затем кристаллизуются сульфиды. Так в этих горных породах образуются округлые скопления халькопирита, пирротина. Они выглядят, как капли диаметром от долей миллиметра до 5—10 мм. В неспокойных тектонических условиях капли сульфидного расплава отжимаются в трещины — так объясняют образования рудных гнезд, линз, жилок. В противовес этой сложной картине многие исследователи выдвигают гипотезу об обычном гидротермальном генезисе этих сульфидных руд.

В придонных осадках в водных бассейнах в ходе диагенеза образуются пирит, марказит, грейгит (уст. — мельниковит), галенит, сфалерит. Сначала они формируют рассеянную вкрапленность и колломорфные выделения за счет коагуляции и раскристаллизации коллоидов. Затем, на поздних стадиях диагенеза, одновременно с процессами уплотнения осадков и отжима поровых вод идет образование конкреций пиритового, марказитового или смешанного пирит-марказитового состава.

Характеристика минералов

Халькозин Cu_2S . Встречается в сплошных массах, в виде желвачных агрегатов, мономинеральных жилок и вкрапленности в медистых песчаниках. Цвет серо-черный, излом шероховатый, матовый, блеск слабый металлический. На нем обычны цветные налеты малахита, азурита и сульфатов меди. Твердость 2—3. Это низкотемпературный гидротермальный минерал, также типичен для медистых песчаников. При процессах поверхностного окисления медных сульфидных руд накапливается в зоне их вторичного сульфидного обогащения (см. гл. 9). Совмест-

но с другими минералами служит рудой для получения меди. Узнается по цвету, характеру выделений, цветным налетам. От сходных по виду блеклых руд отличается тем, что игла оставляет на нем блестящую царапину.

Галенит PbS. Изоморфные примеси Ag, Sb, Tl, Se, Te. Сингония кубическая. Кристаллы встречаются в виде друзочек в пустотах руды и сразу запоминаются своей простотой и совершенством — это кубы и комбинации куба с октаэдром. Обычно образует зерна, вкрапленные в кварц, карбонаты, и агрегаты с другими рудными минералами. Цвет свинцово-серый, блеск металлический, от сильного до слабого. Весьма совершенная спайность параллельно граням куба — легко колется ступеньками по трем взаимно-перпендикулярным плоскостям (см. рис. 38). Мягче кальцита (твердость 2,5), очень тяжелый (плотность 7,6 г/см³).

Образуется в гидротермальных месторождениях, скарнах и стратиформных месторождениях. Является главной рудой для получения свинца, нередко из него попутно извлекают серебро, висмут, таллий и др. Легко узнается по цвету, спайности, большой плотности, низкой твердости и ассоциации минералов — сфалерита и других сульфидов.

Сфалерит ZnS. Почти всегда содержит в своем составе железо, но не более 20 ат. % от суммы (Fe+Zn). Другие изоморфные примеси — Mn, Cd, Hg, Sn, In. Сингония кубическая. Кристаллы в виде тетраэдров. Обычно образует одиночные вкрапления изометричных зерен, сверкающих на плоскостях спайности алмазным или полуметаллическим блеском. Спайность совершенная параллельно граням ромбододекаэдра, т.е. по шести разноориентированным плоскостям (см. рис. 38), поэтому зерна многократно взблескивают при поворотах образца. Свойства сильно зависят от состава. Почти безжелезистые разновидности прозрачные, бесцветные или зеленоватые, медово-желтые, сверкают алмазным блеском. Маложелезистые, но с марганцем разновидности имеют красновато-коричневый цвет и алмазный блеск. Сильно железистый сфалерит — коричнево-черный и черный, с полуметаллическим блеском, спайность в нем проявлена хуже, твердость 3,5—4. Черта во всех случаях коричневая, но разной интенсивности (от светлой до бурой).

Образуется обычно вместе с галенитом и пиритом в гидротермальных месторождениях, скарнах и стратиформных рудах. Является рудой для получения цинка, кадмия. Легко узнается по спайности, блеску, цвету и ассоциации с галенитом, халькопиритом, кварцем, кальцитом.

Пирротин. Состав переменный, приблизительно это FeS, но почти всегда имеется «недостаток» железа («избыток» серы). Это объясняют дефектами структуры минерала за счет гетеровалентных изоморфных замещений по схеме $3\text{Fe}^{2+} \leftarrow 2\text{Fe}^{3+} + \square$. С учетом этой схемы полная формула пирротина такова: $(\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_{2x/3}^{3+}\square_{x/3})_{\Sigma=1-x/3}\text{S}$, упростив ее, пишут: Fe_{1-x}S . Для минерала нередко указывают частные формулы, например Fe_7S_8 , Fe_8S_9 . Пирротин встречается в сплошных мелкозернистых массах и отдельных бесформенных вкраплениях бронзового цвета с тусклым металловидным блеском, шероховатым изломом. Кристаллы редки, они имеют таблитчатый псевдогексагональный облик. Легко выветривается, быстро покрывается бурой пленкой, скрывающей собственный цвет и блеск минерала. Твердость 4. Слабо магнитен, но может быть и немагнитным. Широко распространен, образуется в разных условиях. Практического значения не имеет, наоборот, во многих металлургических процессах является вредной примесью. Узнается по бронзовому цвету в свежих сколах, слабой магнитности, бесформенности выделений. Начинающие изучать минералогию путают его с пиритом.

том (но у последнего хорошие кристаллы и золотисто-желтый цвет) и халькопиритом (имеет зеленовато-желтый цвет).

Никелин NiAs. Образует сплошные тонкозернистые и почковидные скопления светлого медно-красного цвета в составе гидротермальных урановых (с сульфидами) месторождений. В зоне окисления нередко замещается аннабергитом в виде порошковатых масс светло-зеленого, зеленого цвета. Твердость 5.

Киноварь HgS. Образует ало-красные, карминово-красные зерна, вкрапленные в песчаник или мрамор или входящие в состав кварцевых жил со стибнитом и флюоритом. В крупных зернах заметна спайность и алмазный блеск на ее плоскостях. В агрегатах блеск жирный, матовый. Чешуя яркая ало-красная, как от мокрого карандаша. Очень высокая плотность ($8,1 \text{ г/см}^3$), твердость 2–2,5. Образуется в низкотемпературных гидротермальных месторождениях. Является рудой для получения ртути. Узнается по цвету, черте, ассоциации с флюоритом, стибнитом, кварцем. Характерная форма кристаллов киновари — ромбоэдры и их двойники прорастания.

Стибнит Sb₂S₃. Встречается всегда в виде шестоватых или игольчатых кристаллов, исщтрихованных вдоль удлинения (см. рис. 72), и их агрегатов. Цвет темно-серый, иногда с яркой индигово-синей побежалостью на гранях. Блеск металлический. Твердость 2–2,5. Хорошая спайность вдоль удлинения, на плоскостях которой часто заметна поперечная штриховка. Образуется в гидротермальных месторождениях в ассоциации с киноварью, кварцем и флюоритом. Служит рудой для получения сурьмы. Легко узнается по форме кристаллов и их штриховке и по ассоциации минералов. Характерный признак — спичка легко зажигается, если ею чиркнуть по стибниту (стибнитовый порошок входит в состав современных или, как их когда-то называли, шведских спичек).

Висмутин Bi₂S₃. Внешне во всем подобен стибниту, но несколько светлее по цвету. Твердость 2–2,5. Уверенно отличается от стибнита по ассоциации. Образуется в высокотемпературных гидротермальных месторождениях вместе с пиритом, халькопиритом, вольфрамитом, мелкочешуйчатой светлой слюдкой — мусковитом. Используется как руда для получения висмута.

Аурипигмент As₂S₃. Встречается в виде удлиненно-пластиначатых кристаллов и их солнцеподобных лучистых сростков, а также в виде землистых масс. Имеет яркий золотисто-желтый цвет, совершенную спайность параллельно таблитчатости кристаллов и перламутровый блеск на ней. Твердость 1–2. Встречается в низкотемпературных гидротермальных месторождениях вместе с реальгаром, кальцитом, кварцем. Является рудой для получения мышьяка. Легко узнается по цвету, блеску, лучистым агрегатам.

Реальгар As₄S₄. Образует яркие оранжево-красные призматические кристаллы с алмазным блеском на гранях и зернистые массы, вкрапления, прожилки в кальците. Твердость 1,5. Хрупкий. Излом неровный, шероховатый. Встречается в низкотемпературных гидротермальных месторождениях вместе с аурипигментом в составе кварцевых и кальцитовых жил или слагает оперяющие их мономинеральные прожилки в глинистых сланцах. Вместе с аурипигментом служит рудой для получения мышьяка. Узнается по цвету (не путать с киноварью — у нее не оранжевый, а ало-красный цвет), оранжевой черте (у киновари она алая), ассоциации с аурипигментом.

Молибденит MoS₂. Характерны пластинчатые (пинакоидальные) кристаллы явно гексагональной симметрии с весьма совершенной спайностью параллельно

граням пинакоида. Они серого (с чуть голубым оттенком) цвета с металлическим или жирным блеском. Также обычны розетковидные, чешуйчатые, сплошные (массивные) агрегаты таких кристаллов. Исключительно мягкий (твердость 1), жирный на ощупь. Образуется при высоких температурах в разнообразных типах месторождений. Как руда для получения молибдена образует промышленные концентрации в грейзенах, высокотемпературных гидротермальных месторождениях и скарнах. Легко узнается по мягкости, форме кристаллов, спайности. От сходного с ним графита отличается более светлой окраской и более бледной чертой, которая при растирании другим бисквитом заметно зеленеет.

Пентландит $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$, приблизительно — $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}$. Этот минерал диагностируется трудно. В первую очередь его надо искать в сплошных мелкозернистых пирротиновых и халькопирит-пирротиновых агрегатах, массивах ультраосновных и основных горных пород. Он имеет цвет то как у пирротина, то как у халькопирита и выделяется на их фоне в виде осピン, зерен, вкраплений с сильным металлическим блеском и совершенной спайностью по четырем направлениям (параллельно граням октаэдра). Твердость 3 — 4.

Образуется в ликвационных медно-никелевых сульфидных рудах. Используется в качестве руды для получения никеля. Узнается по минеральной ассоциации, спайности. Все ультраосновные и основные горные породы с вкрапленностью халькопирита и пирротина следует проверять на никель и искать в них пентландит. Характерно, что пентландит почти никогда не встречается вместе с пиритом.

Халькопирит CuFeS_2 . Встречается в виде зерен в горной породе или руде, обычны бесформенные выделения, жилки, гнезда. Кристаллы редки (обычно это тетрагональные тетраэдры и др.). Цвет зеленовато-желтый (латунно-желтый) неповторимого, типичного именно для халькопирита оттенка (его надо запомнить). Излом шероховатый. Блеск металлический. Чертая зелено-черная. Твердость 3 — 4.

Широко распространенный в природе минерал. Промышленное значение как руды для получения меди имеют медно-никелевые сульфидные месторождения ликвационного типа (в ультраосновных и основных горных породах), среднетемпературные полиметаллические и колчеданные месторождения, медистые песчаники, скарновые месторождения. Легко окисляется, покрываясь радужными синими, зелеными, красными пленками ковелина и борнита. Часто замещается с поверхности, по трещинам или целиком гидроксидами железа, малахитом, азуритом. Легко узнается по неповторимому латунно-желтому цвету и ярким вторичным минералам, развивающимся по нему.

Борнит Cu_5FeS_4 . Встречается в виде неправильных гнезд и жилок в кварце, тонкой вкрапленности и цемента медистых песчаников, тончайших вторичных пленок на халькопирите. Цвет красный особого оттенка, но только в свежих сколах, чаще он розовато-бурый. Быстро выветривается, покрываясь бурыми, зелеными, синими пленками вторичных минералов — ковелина и др. Твердость 3. Образуется как низкотемпературный гидротермальный минерал, а также в окисленных медно-сульфидных рудах в зоне вторичного сульфидного обогащения. Служит рудой для получения меди. Узнается по цвету в свежем изломе и пестрой окраске выветрелых поверхностей минерала.

Ковеллин CuS . В соответствии со структурой (рис. 73) и точнее его формула — $\text{Cu}_2\text{Cu}(\text{S}_2)\text{S}$. Это тончайшие ярко-синие (индигоевые) пленки вторичного изменения (побежалость) на халькопирите, борните, блеклой руде и других сульфидах меди

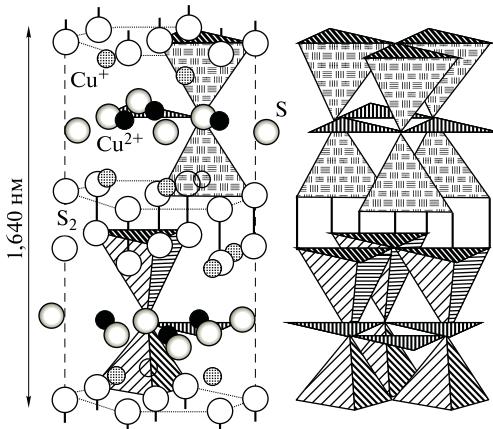


Рис. 73. Структура ковеллина (А. Г. Булах, А. А. Золотарёв, 1996)

или иссиня-черные землистые массы. Твердость 1—2. Продукт окисления медно-сульфидных руд.

Прустит $\text{Ag}_3(\text{AsS}_3)$ — пираргирит $\text{Ag}_3(\text{SbS}_3)$. Минералы непрерывного изоморфного ряда. Встречаются в виде тригонально-скаленоэдрических кристаллов и зерен в составе гидротермальных ураноносных полиметаллических и других рудных жил. Цвет киноварно-красный, серый, блеск алмазный на гранях, цвет черты красный.

Блёклые руды. Минералы переменного состава. Преобладают **теннантит** $\text{Cu}_{12}(\text{AsS}_3)_4\text{S}$ и **метраэрдит** $\text{Cu}_{12}(\text{SbS}_3)_4\text{S}$. В них медь изоморфно замещается серебром, цинком, ртутью, железом и другими металлами, мышьяк и сурьма — висмутом, сера — селеном, теллуром. Блёклые руды — это целая группа минералов, объединяющая много минеральных видов. Все они внешне очень сходны друг с другом. Кристаллы очень редки (тетраэдры). Обычны неправильной формы массивные выделения, гнезда, прожилки в кварце. Цвет черно-серый. Излом неровный, шероховатый. Блеск тусклометаллический, блеклый, отсюда и их общее название. Твердость 3—4,5.

Блёклые руды — типичные минералы среднетемпературных (иногда низкотемпературных) гидротермальных, в частности золотоносных, месторождений. В последних золото часто приурочено к блёклой руде. Обычно оно находится в виде мельчайших включений самородного золота в блёклой руде, реже — в виде ассоциирующих с ней калаверита AuTe_2 и других теллуридов и селенидов золота.

Узнаются с трудом, так как броских признаков не имеют. Характерны слабый блеклый блеск, неправильная форма выделений, ассоциация с пиритом, сфалеритом, кварцем. Очень похожи на халькозин, но хрупкие, поэтому на них царипина от иглы блёклая, а у халькозина блестящая. Требуется большой навык в визуальном определении блёклых руд.

Буланжерит $\text{Pb}_5(\text{SbS}_4)\text{S}$. Входит в состав полиметаллических гидротермальных руд в виде неправильных сплошных выделений и игольчатых, спутанноволокнистых масс темно-серо-коричневатого цвета. Твердость 2,5—3. Распознается с трудом, уверенно диагностируется с помощью микроскопа. Характерен коричневатый оттенок черты.

Пирит Fe(S₂). Изоморфные примеси Co, Ni, As, Cu, Sb. Очень характерны кристаллы в виде куба, пентагон-додекаэдра и их комбинаций, при этом на гранях куба обычна грубая штриховка (нужно обратить внимание, что на каждой грани штриховка перпендикулярна направлению штриховки на любой из соседних граней). Эта штриховка образована комбинацией тончайших граней куба и пентагон-додекаэдра. Она возникает в процессе роста кристаллов при смене их габитуса от кубовидного к пентагон-додекаэдрическому. Цвет пирита соломенно-желтый, золотисто-желтый. Блеск сильный металлический. Твердость, как у всех персульфидов, большая — выше, чем у стекла (6,5).

Пирит — самый распространенный сульфид в природе, образуется почти во всех горных породах и типах минеральных месторождений. Как сырье для химической промышленности добывается из колчеданных месторождений. Используется для производства серной кислоты.

В металлургических процессах при выплавке чугуна является вредной примесью. В некоторых среднетемпературных гидротермальных месторождениях может быть золотоносным минералом. Золото заключено в нем в виде тончайшей вкрапленности золотин.

Легко узнается по форме кристаллов, золотистому цвету, высокой твердости. По этим признакам он отличается от халькопирита и пирротина. При окислении замещается лимонитом, часто образуются полные псевдоморфозы лимонита по пириту.

Кобальтин Co(AsS). Кристаллы такие же, как у пирита, но чуть серовато-розового цвета и со спайностью. Твердость 5—6. Также образует зернистую вкрапленность в рудах. Встречается в скарнах. В зоне окисления замещается порошковатыми массами эритрина. Служит рудой для получения кобальта. От пирита отличается с трудом по оттенку цвета и спайности. Верной диагностике в полевых условиях помогают специальные микрохимические реакции (тесты) на кобальт.

Марказит Fe(S₂). Кристаллы ромбо-дипирамидальные, нередко сдвойниковые. Обычны также радиально-лучистые агрегаты — конкреции, в них марказит нередко срастается с пиритом, но на глаз это неразличимо. Цвет светло-желтый, чуть темнее, чем у пирита. Блеск металлический. Твердость 6.

Образуется в осадочных породах, реже — как поздний минерал некоторых гидротермальных месторождений. Используется для получения серной кислоты. Узнается по форме (копьевидной) отдельных кристаллов, их двойникам, конкрециям в осадочных горных породах.

Арсенопирит Fe(AsS). Изоморфные примеси Ni, Co, Sb. Очень характерны кристаллы удлиненные или клиновидные, с грубой штриховкой. Цвет стально-серый, иногда чуть бронзовый. Блеск сильный металлический. Твердость 6. Иногда слабо заметна спайность. Образуется в высоко- и среднетемпературных месторождениях; в последних часто бывает спутником видимого самородного золота или сам вмешает тончайшую вкрапленность золотин, отмечается в скарнах. Используется для извлечения мышьяка. Узнается по серым удлиненным кристаллам с грубой штриховкой и по высокой твердости. При ударе молотком издает чесночный запах.

Скуттерудит Co₄(As₄)₃ — никельскуттерудит Ni₄(As₄)₃. Минералы непрерывного изоморфного ряда. Структура островная (рис. 74). Кристаллы в виде комбинации куба, октаэдра, но чаще встречаются в зернистых массах и в виде срастаний с другими арсенидами и сульфидами кобальта и никеля. Цвет светлый,

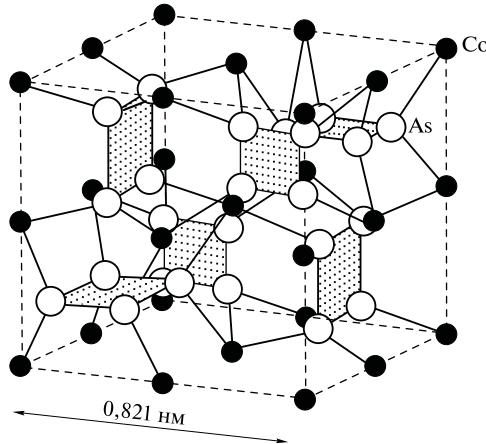


Рис. 74. Структура скуттерудита

стально-серый. Блеск металлический. Твердость почти как у стекла — 5,5 (явно ниже, чем у сходного с ними по цвету арсенопирита). Образуются в скарнах и среднетемпературных гидротермальных месторождениях. Характерна ассоциация с урановыми, никелевыми, серебряными минералами и кальцитом. Являются рудой для получения кобальта и никеля. Выветриваясь, скуттерудит замещается с поверхности розоватым порошком кобальтовых цветов — эритрином, им же окрашиваются и окружающие минералы — кальцит и др. Никельскуттерудит замещается зелеными никелевыми выцветами — аннабергитом. Узнаются по кобальтовым и никелевым выцветам, серебряному цвету. От арсенопирита отличаются более частой ассоциацией с кальцитом, выцветами, меньшей твердостью, ровными (без штриховки) гранями, формой кристаллов.

Глава 14

ОКСИДЫ

Общие сведения

К оксидам относится около 350 минералов (см. рис. 10). Чаще всего это простые по своей природе вещества, такие как кварц SiO_2 , корунд Al_2O_3 , гематит Fe_2O_3 , пиролюзит MnO_2 , кассiterит SnO_2 , магнетит FeFe_2O_4 , шпинель MgAl_2O_4 и т. д. Главные по распространенности оксиды — кварц (около 12 % объема земной коры), оксиды железа (гематит и магнетит), оксиды марганца (пиролюзит и др.). Многие из них имеют большую практическую ценность как источник извлечения ценных металлов (железа, титана, марганца, хрома, олова), особо твердые материалы для изготовления абразивных порошков (корунд, шпинель), минеральное сырье с особыми свойствами, позволяющими использовать его в качестве пьезоэлектриков (кварц), генераторов лазерного излучения (корунд). К числу оксидов относятся также многие ювелирные камни: рубин и сапфир (корунд), лал (шпинель), александрит (хризоберилл) и др.

В оксидах единственным анионом является кислород, но разнообразие других компонентов очень велико. Это и типичные металлы (железо, титан), и полуметаллы (мышьяк, сурьма), и химические элементы с амфотерными свойствами, такие как алюминий. Их ионы имеют разные размеры и характеризуются разным сродством к валентным электронам. Все это приводит к большому разнообразию структур оксидов и разному характеру химических связей в них.

Простые оксиды — это вещества типа RO , RO_2 , R_2O_3 и т. п. Имеются также двойные оксиды. Их общая формула $\text{R}_x\text{R}_y\text{O}_z$, например MgAl_2O_4 , FeTiO_3 , BeAl_2O_4 . Внешне, по своему написанию, таковы же формулы, например, циркона $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$, кальцита $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, шеелита $\text{Ca}(\text{WO}_4)$ и других солей кислородных кислот: орто-

Таблица 22. Минералы классов простых и сложных оксидов

Группа	Минерал	Формула	Сингония
КЛАСС 1. ПРОСТЫЕ ОКСИДЫ			
Льда	Лёд	H_2O	Гекс.
Куприта	Куприт	Cu_2O	Куб.
Тенорита	Тенорит	CuO	Мон.
Периклаза	Периклаз	MgO	Куб.
Корунда	Корунд	Al_2O_3	Гекс.
	Гематит	Fe_2O_3	Гекс.

Группа	Минерал	Формула	Сингония
Уранинита	Уранинит	UO_2	Куб.
Кварца	Кварц- α	SiO_2	Триг., $P3_121$; $P3_221$
	Кварц- β	SiO_2	Гекс., $P6_222$; $P6_422$
	Тридимит- α	SiO_2	Ромб.
	Тридимит- β	SiO_2	Гекс.
	Кристобалит- α	SiO_2	Тетр., $P4_121$
	Кристобалит- β	SiO_2	Куб.
	Коэсит	SiO_2	Мон.
	Стишовит	SiO_2	Тетр.
Рутила	Рутил	TiO_2	Тетр.
	Анатаз	TiO_2	Тетр.
	Брукит	TiO_2	Ромб.
	Кассiterит	SnO_2	Тетр.
	Пиролюзит	MnO_2	Тетр.
	Рамсделлит	MnO_2	Ромб.
КЛАСС 2. СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ			
Ильменита	Ильменит	FeTiO_3	Гекс.
	Гейкилит	MgTiO_3	Гекс.
	Пирофанит	MnTiO_3	Гекс.
Браунита	Браунит	MnMnO_3	Тетр.
Шпинели	Шпинель	MgAl_2O_4	Куб.
	Герцинит	FeAl_2O_4	Куб.
	Ганит	ZnAl_2O_4	Куб.
	Магнетит	FeFe_2O_4	Куб.
	Хромит	FeCr_2O_4	Куб.
	Магнезиохромит	MgCr_2O_4	Куб.
Гаусманита	Гаусманит	MnMn_2O_4	Тетр.
Хризоберилла	Хризоберилл	BeAl_2O_4	Ромб.

Группа	Минерал	Формула	Сингония
Перовскита	Перовскит	CaTiO ₃	Куб.
	Луешит	NaNbO ₃	Куб.
	Лопарит	(Na _{0,5} Ce _{0,5})NbO ₃	Куб.
Эшинита	Эшинит	CeTiNbO ₆	Ромб.
Пирохлора	Пирохлор	NaCaNb ₂ O ₆ F	Куб.
	Микролит	NaCaTa ₂ O ₆ F	Куб.
Колумбиты	Колумбит-(Fe)	FeNb ₂ O ₆	Ромб.
	Танталит-(Fe)	FeTa ₂ O ₆	Ромб.
Самарскита	Самарскит	YNbO ₄	Мон.
Вольфрамита	Гюбнерит	MnWO ₄	Мон.
	Ферберит	FeWO ₄	Мон.
Романешита	Романешит	(Ba · nH ₂ O)(Mn ₃ ⁴⁺ , Mn ₂ ³⁺)O ₁₀	Мон.
	Тодорокит	Mn ²⁺ Mn ₃ ⁴⁺ O ₇ · H ₂ O	Мон.

кремниевой, угольной, вольфрамовой. Критерием отнесения минералов к двойным оксидам или к солям является наличие обособленных анионных группировок, комплексных ионов в солях. В двойных оксидах таких группировок нет, но есть много минералов, положение которых в общей систематике трудно определить по этому признаку. Например, вольфрамит (Fe, Mn)WO₄ в одних учебниках относится к двойным оксидам, в других — к солям. Классификация оксидов приведена в табл. 22.

Характеристика минералов

Куприт Cu₂O. Сингония кубическая. Иногда образует хорошие октаэдры с алмазным блеском на гранях, чаще встречается в плотных зернистых агрегатах с металловидным и жирным блеском. Цвет густой вишнево-коричневый. Иногда заметна спайность. Черта кирлично-коричневая, при растирании буреет и зеленеет — в этом отличие минерала от оксидов и гидроксидов железа. Твердость 3,5—4. Образуется как промежуточный продукт в зоне окисления халькопирита и других медно-сульфидных руд, где ассоциирует с самородной медью, малахитом и азуритом. Узнается по цвету, кристаллам, ассоциации с медью, малахитом, азуритом.

Тенорит CuO. Кристаллы очень редки. Чаще всего встречается в виде черной, железно-серой пыли и пленок на окисленных поверхностях самородной меди, реже образует сплошные землистые и порошковатые скопления среди окисленных медных руд разного состава. Черта черная. Твердость 3,5.

Корунд Al_2O_3 . Изоморфные примеси Cr, Ti, Fe. Сингония тригональная. По структуре является одним из примеров гексагональной плотнейшей упаковки атомов кислорода, в которой $\frac{2}{3}$ октаэдрических пустот заселены атомами алюминия (рис. 75, 76). Прочные ионно-ковалентные связи и плотнейшая упаковка сказываются на свойствах минерала. Он имеет очень высокую твердость (9) и повышенную плотность — 4,0 г/см³ (она почти такая же, как, например, у халькопирита CuFeS_2 и некоторых других типично рудных минералов).

Часто встречаются кристаллы, образованные в основном гранями остройшей гексагональной дипирамиды (на них почти всегда имеется грубая горизонтальная штриховка) и пинакоида. Соотношение размеров граней варьирует в зависимости от состава среды минералообразования: чем меньше в ней кремния и больше щелочных и щелочноземельных металлов, тем более удлинены кристаллы (рис. 77). Помимо одиночных кристаллов корунд нередко слагает сплошные зернистые массы, называемые наждаками.

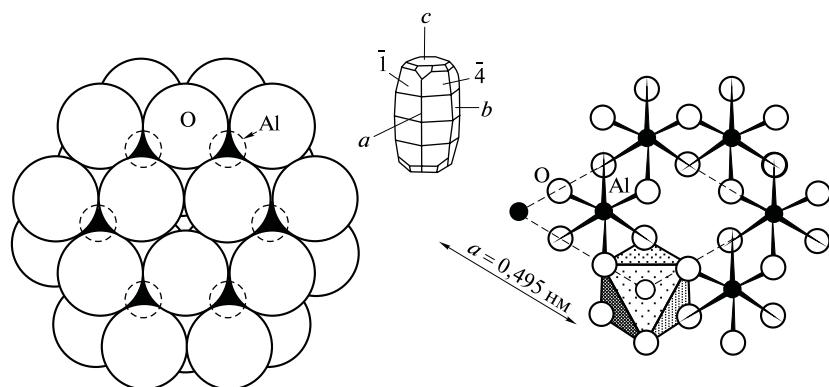


Рис. 75. Структура корунда в проекции на плоскость базопинакоида

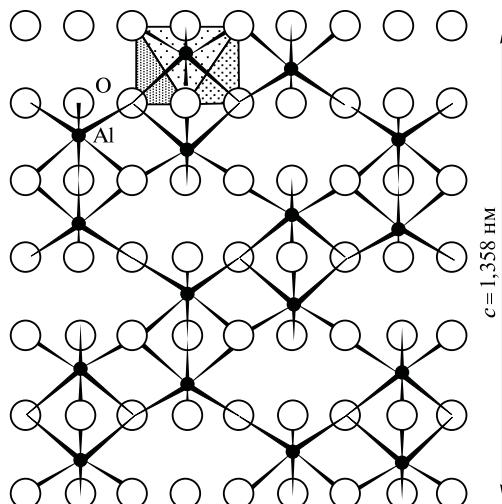


Рис. 76. Структура корунда. Проекция параллельна оси c

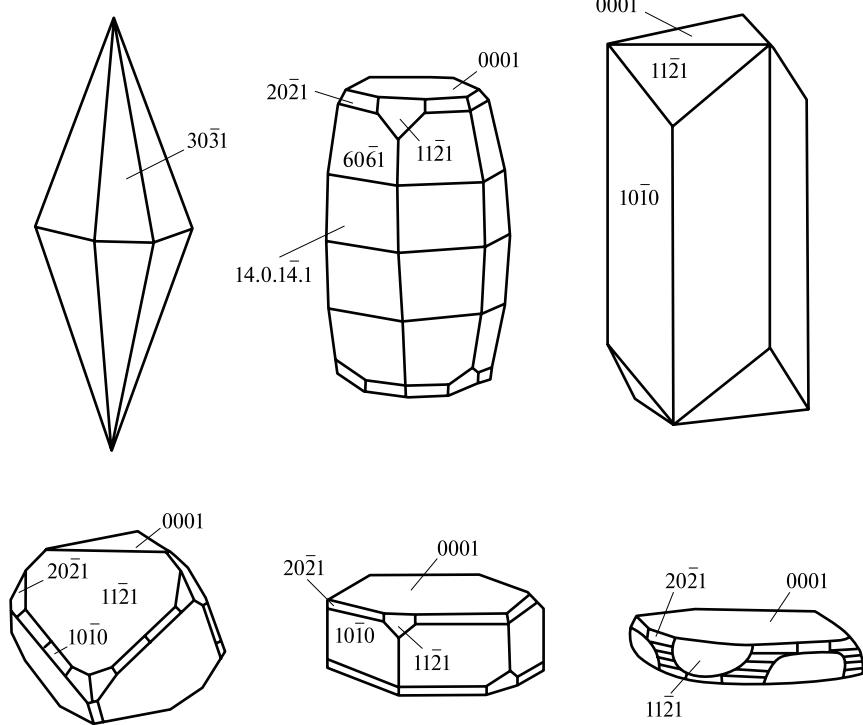


Рис. 77. Типы кристаллов корунда

Цвет белый (у химически чистого), рубиновый (в присутствии хрома), васильковый в сапфирах (от примесей Fe и Ti), желтый (от Fe). Блеск стеклянный. Иногда в кристаллах проявленна грубая отдельность.

Корунд образуется в средах, обогащенных глиноземом. Хорошие кристаллы встречаются в сиенитах, сиенит-пегматитах, нефелиновых сиенитах, т.е. в магматических горных породах, пересыщенных алюминием и недосыщенных кремнием. Наиболее крупные скопления корунда приурочены к метаморфическим горным породам. Корунд встречается в них в виде природных наждаков — мелкозернистых корундовых масс, которые образуются в ходе процессов регионального метаморфизма глин и бокситов. Природные наждаки формируются также при гидротермальной переработке эффузивов. За счет перераспределения их вещества возникают так называемые вторичные кварциты, или алюмокварциты. Они состоят из участков и зон, резко обогащенных то корундом, то кварцем, то мусковитом, или смешанного состава. Есть месторождения хороших кристаллов корунда (рубина), образовавшиеся при гидротермальной переработке и перераспределении вещества основных горных пород. Кристаллы ювелирного корунда можно найти в некоторых гнейсах и в мраморах. Корунд накапливается в россыпях. Используется как драгоценный камень и как абразив.

Легко узнается по высокой твердости, форме кристаллов, цвету.

Гематит Fe_2O_3 . Изоструктурен с корундом, но позиции алюминия заняты железом. Сингония тригональная. Кристаллы имеют форму шестиугольных пластинок и более сложно ограненных таблитчатых индивидов. Часто встречается в

землистых массах и почковидных агрегатах, называемых красным железняком. У кристаллов цвет черный, блеск полуметаллический. Цвет землистых и натёчных масс яркий, кирпично-красный, блеск стеклянный или матовый. Во всех случаях черта особенного вишнево-красного цвета. Твердость 5,5—6.

Образуется в различных условиях. Наиболее типичны следующие минеральные месторождения: гидротермально измененные оливиниты — в них гематит вместе с тальком и серпентином образуется на месте оливина; кварцевые жилы с гематитом; скарны — в них гематит встречается с эпидотом и кварцем; кварциты, сланцы и другие регионально-метаморфические горные породы; зона окисления железных руд и латериты, где гематит является наиболее устойчивой формой существования железа в условиях засушливого климата. Главный рудный минерал железа. Узнется по цвету черты и другим признакам.

Уранинит UO_2 (приблизительно). Часть урана всегда окислена до шестивалентного состояния с образованием комплексных катионов $(\text{UO}_2)^{2+}$. Они в структуре занимают позиции U^{4+} . Кроме того, U^{4+} может изоморфно замещаться в больших количествах торием, церием, свинцом и др. Цвет черный. Излом шероховатый. Блеск смолистый. Сильно радиоактивен.

Встречается в специфических ураноносных скарнах, гнейсо-гранитах, гранитных пегматитах (в черных кристаллах кубического габитуса) и ураноносных среднетемпературных гидротермальных жилах (в почковидных желвачных массах). Из этих жил уранинит извлекается как руда для получения урана, тория, радия, редких земель. Нередко подвергается метамиктному переходу в красные, оранжевые, ярко-желтые мелкозернистые, kleеподобные смеси вторичных минералов урана — гидроксидов, карбонатов, силикатов, фосфатов (эти смеси называются гуммитами).

Группа кварца. Группа названа по ее главному минералу — кварцу SiO_2 , вернее главным является лишь низкотемпературный кварц, или кварц- α . Она объединяет различные полиморфные модификации SiO_2 : кварц- α и - β , тридимит- α и - β , кристобалит- α и - β , стишовит, коэсит и др. Поля устойчивости главнейших из них показаны на фазовой диаграмме в координатах p и T (рис. 78). Особая форма нахождения кремнезема в природе — опал.

Во всех модификациях природного кремнезема, кроме стишовита, кремний образует с кислородом тетраэдрические группировки $(\text{SiO}_4)^{4-}$ (рис. 79), в них он располагается между четырьмя прилегающими друг к другу атомами кислорода. Связи между кислородом и кремнием смешанные ионно-ковалентные, поэтому общая формула может быть записана как $\text{Si}^{++\uparrow\uparrow}\text{O}_2^-$. Тетраэдры соединяются друг с другом через свои вершины (атомы кислорода), образуя бесконечный трехмерный каркас с «полостями» между тетраэдрами. Итак, каждый кислород в каркасе принадлежит двум тетраэдрам. Следовательно, на один тетраэдр с его четырьмя вершинами приходится два атома кислорода ($4 \cdot 1/2 = 2$). Так получается «химическая формула» тетраэдра Si_4O_8 и итоговая формула минерала SiO_2 .

Разворот тетраэдров в каркасе друг относительно друга, узор их повторяемости в пространстве могут быть чуть разными. Это обусловливает существование разных полиморфных модификаций SiO_2 , в частности высоко- и низкотемпературного кварца (рис. 80).

Стишовит, еще одна полиморфная модификация SiO_2 , имеет принципиально иную структуру. Она подобна структуре рутила и кассiterита. Кремний окружен шестью атомами кислорода, он как бы «сидит» в центре кислородного октаэдра.

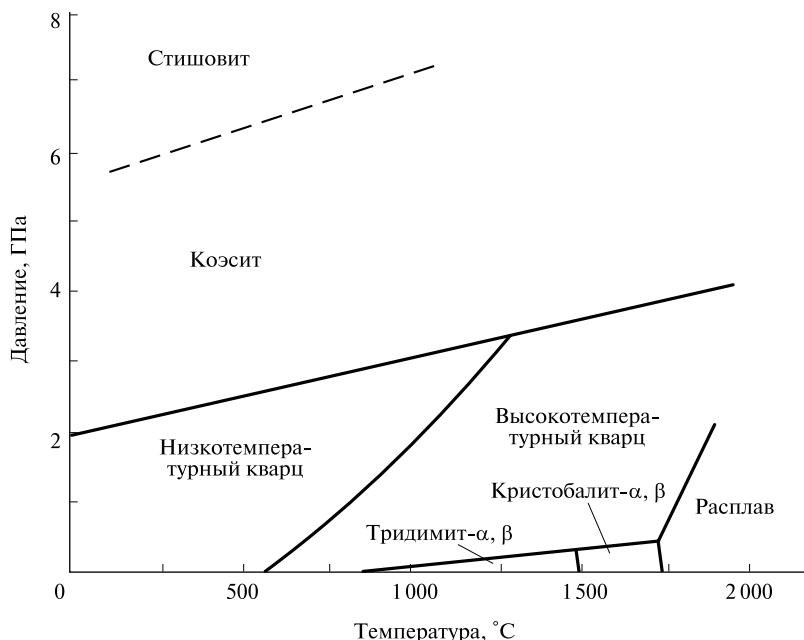


Рис. 78. Поля устойчивости некоторых природных полиморфных модификаций кремнезема

У каждого кремния больше «соседей», чем в кварце, т. е. он более компактно упакован. Поэтому и плотность стишовита больше (4,4 против 2,65 г/см³ у кварца), и образуется он при сверхвысоких давлениях, например в результате ударного метаморфизма горных пород в месте падения метеорита. Вероятно, стишовит является главной формой существования SiO₂ в глубинах Земли.

Кварц- α (низкотемпературный) слагает около 12 % земной коры, т. е. по распространенности в ней это второй после полевых шпатов минерал. Кварц, как отмечено ранее, имеет каркасную структуру. По рисункам часто создается ложное впечатление, что все изображенные на чертеже тетраэдры лежат в одной плоскости. При детальном рассмотрении объемной модели оказывается, что в каркасе выявляются своеобразные элементы симметрии — винтовые оси симметрии третьего порядка, а вдоль них, как на площадках винтовой лестницы, располагаются на разных уровнях тетраэдры (рис. 81). Эти оси как бы совмещают друг с другом

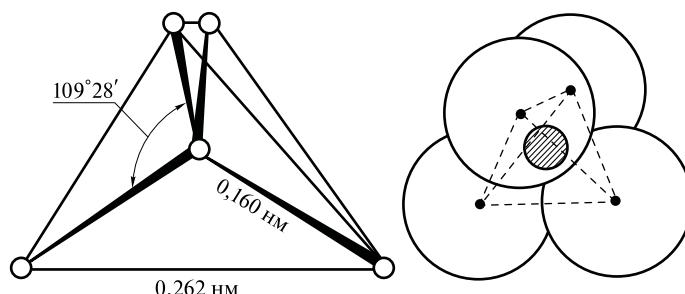


Рис. 79. Тетраэдрический радикал (SiO₄)⁴⁻ в двух изображениях

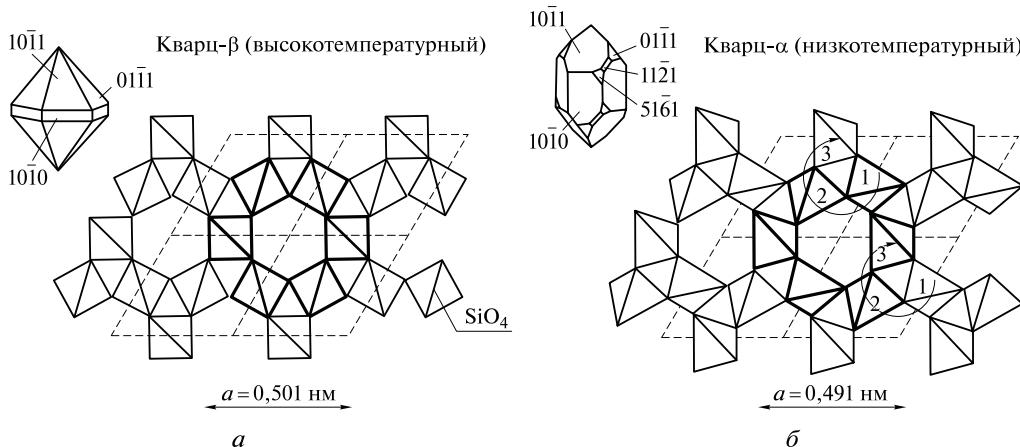


Рис. 80. Схема структур гексагонального (*а*) и тригонального (*б*) кварца.
Тетраэдры 1, 2, 3 находятся на разных уровнях

тетраэдры по правилу буравчика при повороте на 120° . При поступательно-вращательном движении такого «буравчика» тетраэдры трижды совмещаются друг с другом при его полном обороте (рис. 82). Более того, оказывается, что в разных кристаллах вращение винтовых осей может происходить либо вправо, либо влево — по этому признаку выделяют две структурные разновидности минерала: правый и левый кварц. На рис. 80, *б* и 81 изображены структуры правого кварца.

Отмеченные особенности структуры кварца проявляются в его свойствах и морфологии его кристаллов. Большая доля ковалентности связей и каркасное строение обеспечивают высокую твердость кварца (7 по шкале Мооса) и отсутствие спайности. «Пористость» строения каркаса обуславливает малую плотность ми-

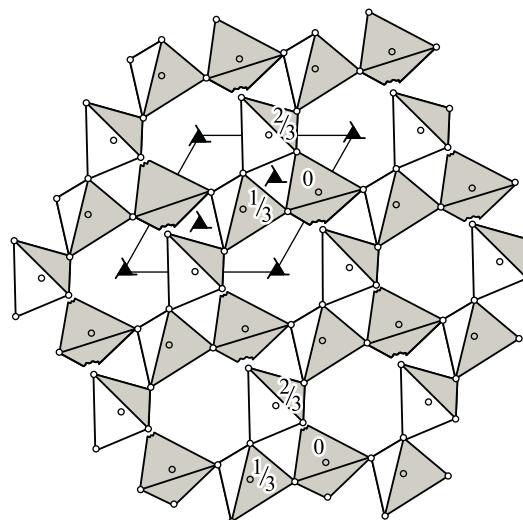


Рис. 81. Структура низкотемпературного (тригонального) кварца

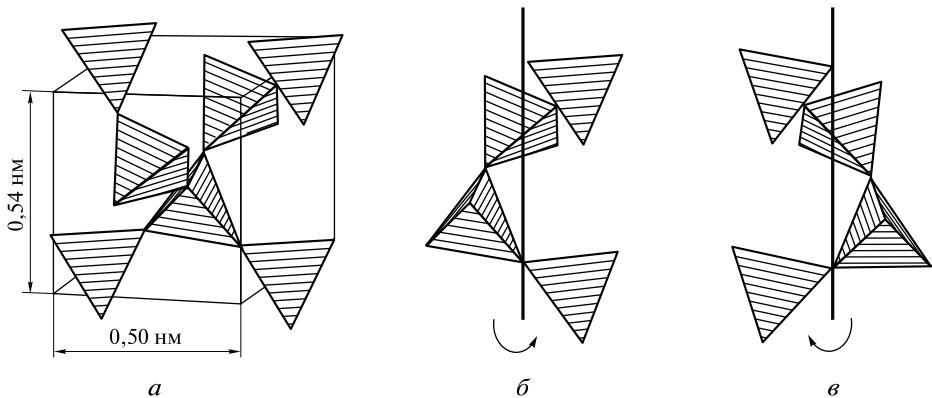


Рис. 82. Схема структуры кварца (*а*) и принцип совмещения тетраэдров с помощью левой (*б*) и правой (*в*) винтовых осей

нерала ($2,65 \text{ г}/\text{см}^3$). Характер связей выражается также и в хорошей прозрачности кристаллов кварца, невысоком показателе преломления (около 1,5), стеклянном блеске.

Наличие в структуре кварца тройных винтовых осей выражено в том, что сингония кварца тригональная, а не гексагональная. Идеально развитые природные кристаллы образованы шестью сильно развитыми вертикальными гранями гексагональной призмы *m*, замыкающимися сверху и снизу тройками малых и больших граней, они относятся к двум ромбоэдрам *r* и *z* (рис. 83). Общая высокая, на первый взгляд, симметричность этого многогранника резко снижается мельчайшими скосами на гранях призмы — это грани трапециоэдра *x* (на кристаллах правого кварца они располагаются на призме вверху справа, на кристаллах левого кварца — сверху слева). Иногда имеются тонкие гранки тригональной дипирамиды *m'*. Таким образом, реальный набор элементов симметрии простой: L_33L_2 . И еще одна характерная морфологическая особенность кристаллов — это грубая горизонтальная (поперек кристаллов) штриховка на гранях приз-

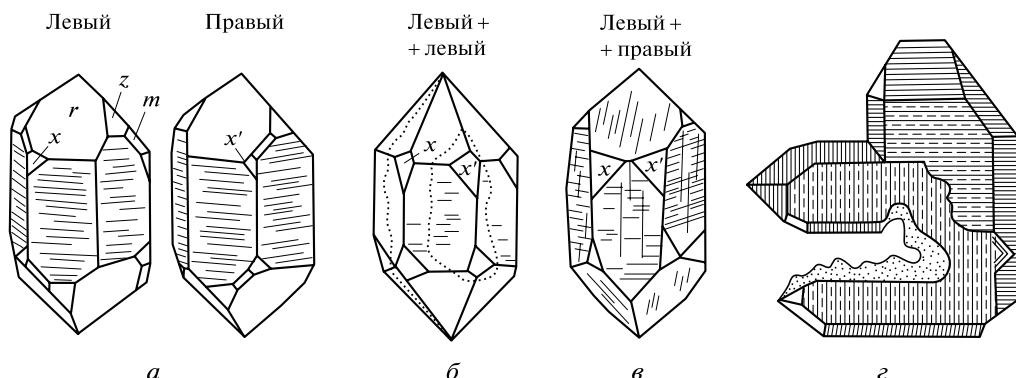


Рис. 83. Двойникование кварца:

а — одиночные кристаллы; *б*—*г* — двойники (*б* — дофинейский, *в* — бразильский, *г* — японский)

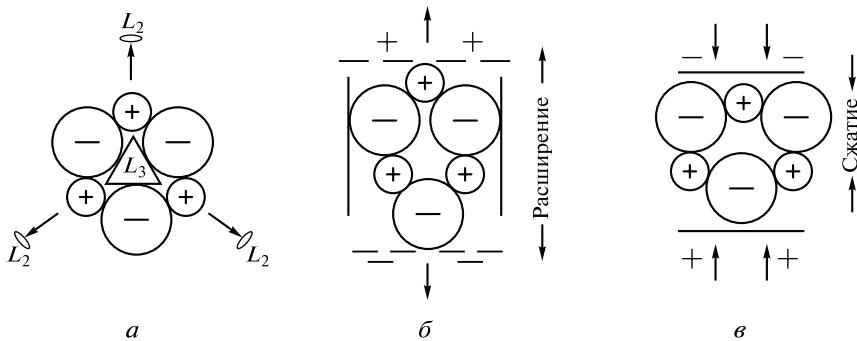


Рис. 84. Схемы структуры кварца (а) и возникновения пьезоэфекта (б, в)

мы. Она образована комбинацией тончайших поверхностей самой призмы и ромбоэдров.

При наличии только элементов симметрии L_33L_2 в любом многограннике, в том числе и в кристаллах кварца, имеются полярные направления. Такими в кварце являются, например, оси L_2 , поскольку при любых симметричных преобразованиях (вращениях вокруг оси L_3 или вокруг любой из осей L_2 , а других элементов симметрии в кварце нет) один конец оси L_2 никак не может совместиться с другим концом этой же оси (рис. 84). Вдоль осей L_2 в кристаллах кварца наиболее сильно проявлены его пьезоэлектрические свойства. При сдавливании пьезоэлемента вдоль оси с физически неравнозначными концами степень сжатия оказывается разной на противоположных концах, и за счет нарушения электростатического поля между концами пластинки возникнет разность потенциалов. Наоборот, при создании разности потенциалов на концах пластинки она расширяется или сжимается. Кварц — ценнейшее пьезооптическое сырье, из него выпиливают пластинки, пьезосвойства которых зависят от ориентировки среза (рис. 85). Используются только бездефектные монокристаллы или двойники по бразильскому закону.

Двойникование — это характерная особенность кварца. Установлено шесть видов двойников. Наиболее обычны японский, бразильский и дофинейский законы двойникования (см. рис. 83).

Японские двойники имеют V-образный вид. Они представляют собой двойники срастания двух кристаллов по грани тригональной дипирамиды. Плоскость срастания является плоскостью симметрии двойника. Сростки всегда уплощены; мелкие иногда похожи на сердечко.

В бразильских двойниках врастает друг в друга один кристалл левого и один кристалл правого кварца. Число трапециоэдров на каждой грани гексагональной призмы удваивается, они наклонены одинаково по отношению к ее осевой линии. Если протравить плавиковой кислотой грани или срезы кристалла, видно, что он состоит из пластинок (рис. 86).

В дофинейских двойниках врастает друг в друга тоже два кристалла. Это либо два кристалла только левого, либо только правого кварца. Они развернуты вокруг оси L_3 на 60° друг относительно друга. Число трапециоэдров удваивается. Если посмотреть на грань призмы, видны скосы вверху слева и справа от осевой линии грани, они наклонены по-разному относительно грани призмы. Если протравить

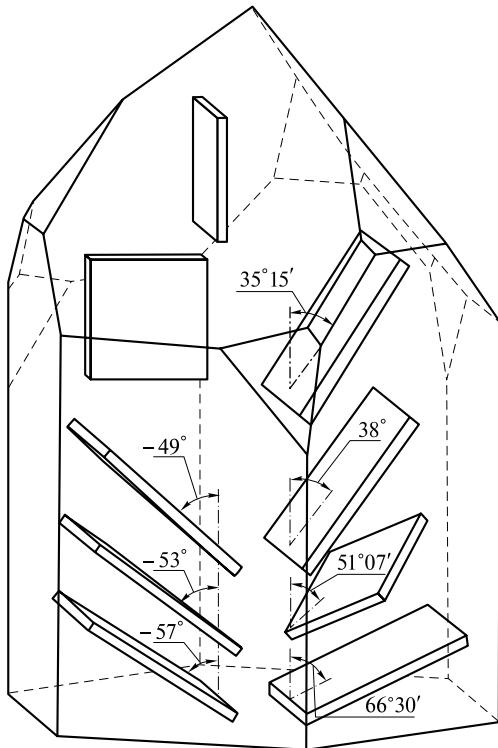


Рис. 85. Кварцевые пьезоэлементы. Частота колебаний зависит от среза кристалла

такие кристаллы, обнаруживаются причудливо изгибающиеся границы. Из таких кристаллов нельзя выпилить пластинки с пьезоэффектом.

Кварц встречается в кристаллах (рис. 87), их сростках разного типа (друзах, щетках и др.), зернистых массах, в виде галек и песчинок (в осадочных горных породах), сплошных масс и прожилков. Особая морфологическая разновидность кварца — халцедон — представляет собой тонковолокнистые, скрытокристалли-

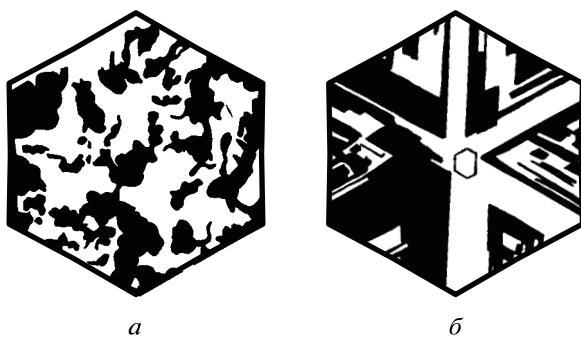


Рис. 86. Фигуры травления плавиковой кислотой дофинейских (*a*) и бразильских (*b*) двойников кварца

ческие агрегаты слоисто-концентрического, полосчатого, однородного, всегда тонкопористого сложения.

Окраска кварца различна и по цвету, и по своей природе. Идеально чистый кварц в крупных бездефектных кристаллах бесцветен и издревле называется горным хрусталем. Кварц с изоморфной примесью Fe^{3+} и внедрившимися в межзельное пространство катионами щелочных металлов имеет фиолетовый цвет и называется аметистом, а кварц с такой же примесью Al^{3+} и катионов R^+ или H^+ (см. рис. 45) имеет буро-черный цвет и называется морионом (центрами окраски оказываются ионы O^- , возникшие за счет переноса заряда при изоморфизме). Бесцветная, фиолетовая, дымчатая — все это собственные окраски кварца, обусловленные его составом и структурой.

Из числа разновидностей кварца с ложной окраской достаточно упомянуть две: молочный кварц и зеленый кварц (празем). Первый обычно наполнен мельчайшими (сотые — десятые доли миллиметра) включениями природных растворов, из которых рос кварц, или, в других случаях, разбит тончайшими трещинками; во втором рассеяны многочисленные включения зеленых иголочек актинолита. Имеется много других, более редких цветовых разновидностей кварца обычно со своими собственными названиями (раухтопаз, цитрин, компостельский рубин, авантюрин и т. д.); особенно много таких названий у разных по окраске агрегатов халцедона: агат, оникс, хризопраз, сердолик и т. д.

Кварц образуется в разных условиях: как продукт кристаллизации кислых магм; как гидротермальный минерал в скарнах, рудных инеральных жилах и других минеральных выделениях; как составная часть метаморфических горных пород; как минерал осадочных горных пород и т. д.

Промышленное значение для разработки кварца как пьезосырья и ограночного материала для ювелирного дела имеют гранитные пегматиты кварц-бериллитопазового типа и жилы горного хрусталия или мориона среди сланцев (их называют по местам первых находок жилами альпийского типа), в них иногда добывают прозрачные хорошие кристаллы кварца массой до 500 кг. Кварц из отходов



Рис. 87. Блочный кристалл кварца. Музей кафедры минералогии СПбГУ

этого производства используют для выплавки жаростойкого стекла и в качестве сырья для выращивания искусственных (бездефектных) кристаллов пьезокварца. Промышленное значение для стекольной промышленности имеют белые кварцевые пески. Халцедон как поделочный камень добывают в миароловых и других минерализованных полостях в эфузивах (базальтах и др.). Кварц легко узнается по призматическим кристаллам с поперечной штриховкой, раковинчатому излому, твердости (7), стеклянному или жирному блеску.

Кварц-β (высокотемпературный) кристаллизуется в виде хорошо ограненных дипирамидальных кристаллов гексагональной сингонии, которые образуют порфировые вкрапленники в кислых эфузивных породах и при понижении температуры псевдоморфно замещаются тригональным кварцем-α с образованием параморфоз.

Тридимит и **кристобалит** встречаются в кислых эфузивных горных породах. Они наблюдаются здесь в виде мельчайших кристалликов, вкрапленных в основную массу породы, обычно же образуют нитевидные кристаллиты в частично раскристаллизованном вулканическом стекле.

Опал $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (вещество переменного состава) является особой формой нахождения кремнезема в природе в приповерхностных условиях и в биосфере. Опалы — это твердые гидрогели кремнезема. Они обычно наблюдаются в плотных полупрозрачных клее- и стеклоподобных массах, жилках, натёчных агрегатах. Бесцветный, молочный, зеленый, бурый, черный, радужный (опалесцирующий). Блеск стеклянный, восковой, матовый. Твердость около 5—5,5.

Весьма своеобразна структура опалов. Некоторые из них вообще аморфны. Другие состоят из глобул кремнезема (тридимита или кристобалита) размером от 150 до 400 нм, расположенных по закону плотнейшей кубической упаковки. В пространство между глобулами адсорбируется вода. Она входит в опал в разном количестве в зависимости от размера глобул и степени упорядоченности их расположения. Особенностями строения гидрогеля объясняется характер окраски благородных опалов. Они опалесцируют и радужно иризируют за счет интерференции (дифракции) света, проходящего через плотно упакованные глобулы кремнезема. Бурая, зеленая, коричневая, черная окраски опала вызываются вростками пигментирующих веществ: зеленого гарниерита, бурого железняка, черного пиролюзита и др.

Опал кристаллизуется из гейзерных вод, образуется при поверхностном выветривании полевых шпатов и других силикатов, выпадает в осадок за счет коагуляции гелей кремнезема в прибрежных зонах морских бассейнов, слагает твердые ткани всех диатомовых водорослей, жгутиковых, некоторых радиолярий, всех стеклянных губок, некоторых гастропод и других беспозвоночных, часто замещает остатки растений в почвах. Опаловые породы (опоки, трепелы, диатомиты) применяются для изготовления фильтров, в производстве керамики, для полировки металлов, в качестве термоизоляторов, в химической, пищевой, нефтяной промышленности. Благородный опал — ювелирный камень. В известняках опал является вредной примесью, портящей получаемые из них известь и цемент.

Рутил TiO_2 . Обычен в шестоватых и игольчатых кристаллах, нередко хорошо ограненных, на них четко различаются простые формы — тетрагональные дипирамиды и призма. Структура рутила сложена цепочками октаэдров $(\text{TiO}_6)^{8-}$. В каждой цепочке соседние октаэдры соединены ребрами (рис. 88). Оси всех цепочек в структуре минерала параллельны друг другу, в этом же направлении обычно вы-

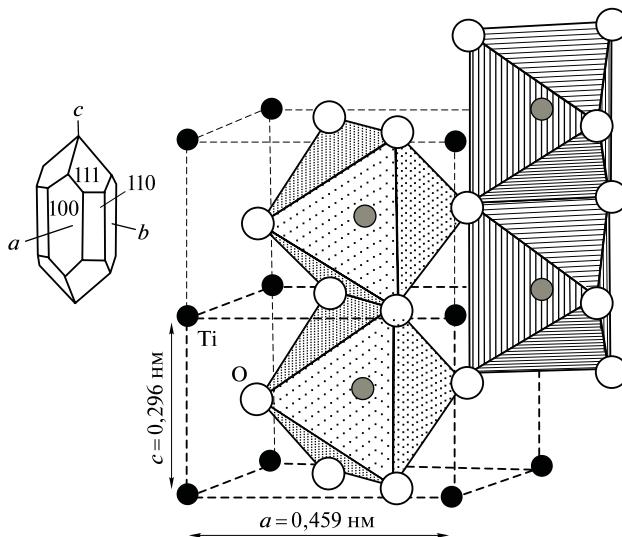


Рис. 88. Структура рутила в стандартной ориентировке (ось c вертикальна).

В центрах октаэдров находится титан. Октаэдры соединяются ребрами в цепочки, кристалл удлинен вдоль них

тянуты сами кристаллы рутила. Это третья кристаллографическая ось [001]. Каждая цепочка развернута относительно другой на 90° и соединена с ней через вершины октаэдров (TiO_6)⁸⁻. Между цепочками тянутся бесконечные каналы, или туннели (рис. 89). В принципе такую же по геометрии структуру имеют касситерит, пиролюзит и стишовит. Цвет черный, красно-коричневый, черта светлая коричневая, блеск алмазный. Твердость 5—6. Характерна спайность по призме.

Встречается в разных месторождениях, особенно типичен в кварцевых жилах среди метаморфических горных пород, где наиболее эффектны его игольчатые включения в горном хрустале. Накапливается в россыпях и используется как руда для получения титана.

Имеется особая химическая разновидность, называемая ильменорутилом, для которой характерен гетеровалентный изоморфизм по схеме $2\text{Ti}^{4+} \leftarrow \text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+}$.

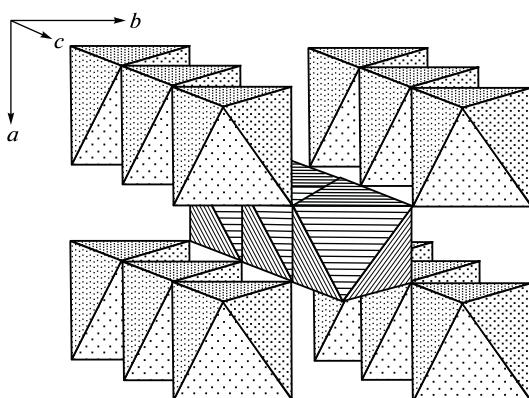


Рис. 89. Структура рутила в другой ориентировке (ось c горизонтальна)

Она служит рудой для получения ниобия и связана с щелочными горными породами.

Анатаз TiO_2 . Встречается в виде одиночных иссиня-черных тетрагонально-дипирамидальных кристаллов, нарастающих на горный хрусталь в кварцевых жилах среди метаморфических горных пород. Блеск алмазный. Твердость 5—6. Редок.

Брукит TiO_2 . Встречается вместе с анатазом и рутилом в виде тонких полупросвевающих пластинчатых кристаллов красно-коричневого цвета, врезающихся в кристаллы горного хрустала. Блеск алмазный. Твердость 5,5—6.

Кассiterит SnO_2 . Изоструктурен с рутилом. Кристаллы хорошо образованные (рис. 90), легко распознаваемой по ним тетрагональной сингонии — призматические, шестоватые, игольчатые, со штриховкой вдоль удлинения. Части коленчатые двойники.

Блеск алмазный на гранях, жирный в мелкозернистых массах. Твердость 6—7. Очень тяжелый (плотность 6,8—7,0 г/см³). Цвет красный, коричневый, коричнево-черный. Черты нет или она очень светлая. Образуется в гранитных пегматитах, грейзенах, высокотемпературных гидротермальных месторождениях и скарнах. Накапливается в морских россыпях. Из всех этих месторождений добывается как руда для получения олова. Легко узнается по форме кристаллов и сочетанию трех «очень»: очень высокой твердости, очень большой плотности, очень сильному блеску. В тех случаях, когда нет кристаллов, а зерна малы, узнается с трудом.

Пиролюзит MnO_2 . Изоструктурен с рутилом. В кристаллах исключительно редок. Обычен в виде землистых масс и оолитов. Цвет черный. Блеск матовый. Черта черная. Твердость 2—6.

Встречается в промышленных количествах как руда для получения марганца в виде пропластов и линз среди осадочных горных пород и в виде землистых масс в зонах окисления некоторых руд и горных пород. Вообще же является наиболее устойчивой формой существования марганца на поверхности. Узнается по оолитам, черной черте, маркости. Если на черту пиролюзита нанести одну каплю бензидина, образуется сине-зеленое пятно.

Ильменит $FeTiO_3$. Кристаллы шестиугольные таблитчатые и пластинчатые черного цвета, с металлическим блеском, черта черная. Иногда слабо магнитен. Твердость около 5,5. В промышленных количествах встречается в виде гнезд, прожилков, пластовых залежей в пироксенитах и габбро, в виде линз в россыпях и пропластов в песчаниках. Служит рудой для получения титана. Часто встреча-

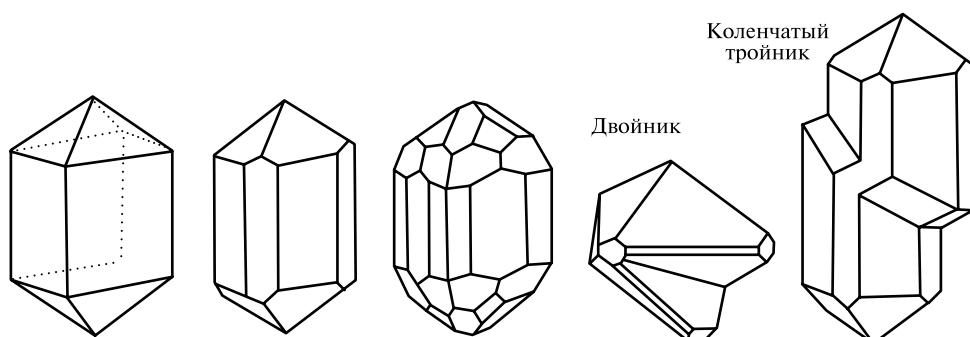


Рис. 90. Кристаллы кассiterита

ется также в щелочных горных породах вместе с нефелином и цирконом, в кимберлитах, но промышленных концентраций в них не образует. Очень похож на магнетит, отличается только слабой магнитностью или немагнитностью и формой кристаллов.

Шпинель $MgAl_2O_4$. Изоморфные примеси Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn, Cr, Zn и др. Кристаллическая структура минерала близка к модели плотнейшей кубической упаковки кислорода, пустоты в которой заняты ионами Mg^{2+} и Al^{3+} (рис. 91). Действительно, словно отражая эту модель своего кристаллического строения, шпинель образует идеально развитые кристаллы октаэдрического габитуса, имеет очень высокую твердость (7,5–8) и повышенную плотность — 3,6 г/см³ (несмотря на малую атомную массу магния и алюминия).

Цвет шпинели разный. Идеально чистое вещество должно быть бесцветным. От примесей хрома окраска становится розовой, красной, железа — зеленою, зелено-черной, синей (в зависимости от общего количества железа и соотношения Fe^{2+} и Fe^{3+}). Блеск стеклянный. Шпинель является минералом высоких температур и давлений. Она образуется в виде хороших кристаллов и зерен в метаморфических высокомагнезиальных породах: в мраморах и кальцифирах за счет метаморфизма карбонатно-глинистых пород; вокруг будин пегматитовых жил и других полевошпатовых пород среди мраморов; как один из минералов диопсида-флогопито-кальцитовых метасоматитов в архейских гнейсах и сланцах. Своебразна минеральная ассоциация всех этих месторождений — это кальцит и магнезиальные силикаты диопсид, форстерит, флогопит. Розовая, красная, лиловая шпинель является драгоценным камнем. Узнается по одиночной вкрапленности кристаллов, их форме, высокой твердости. Запрещенная ассоциация — это шпинель + кварц.

Магнетит $Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$. Главная руда для получения железа. Состав очень сложен, всегда есть изоморфные примеси разных элементов: титана, алюминия, магния, хрома, ванадия, марганца, кремния и др. Поэтому содержание железа в

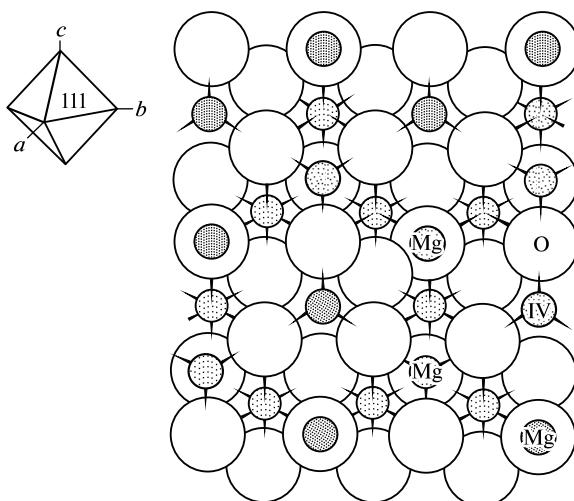


Рис. 91. Идеализированная схема структуры шпинели (проекция на плоскость октаэдра)

магнетите и рудах в целом обычно ниже теоретического. Примеси есть вредные (Mg, Al), а есть и легирующие (Mn, V).

Кристаллическая структура магнетита аналогична шпинелевой. Распределение в ней атомов по тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам другое. Если взять за основу формулу шпинели $Mg^{IV}Al^{VI}O_4$, то для идеального магнетита ее надо написать так: $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})^{VI}O_4$. Одни и те же катионы нередко находятся в двух позициях (табл. 23). Эта сложность состава минерала и расселение катионов по разным структурным позициям определяют его неустойчивость. Образовавшись при высоких температурах в виде гомогенной фазы, он распадается затем на смесь минеральных фаз: более чистый по составу магнетит, ильменит, шпинель, ульвит и др.

Магнетит встречается в октаэдрических кристаллах (изредка в ромбододекаэдрах), в виде зернистых вкраплений и жилок, сплошных масс. Цвет черный, блеск полуметаллический. Твердость 5,5—6. Сильно магнитен. Некоторые зерна полярно магнитны.

Магнитные свойства минерала зависят от его состава: чем больше примесей магния, марганца, тем меньше магнитная восприимчивость минерала и ниже температура Кюри (момент изчезновения магнитных свойств при нагревании). Как и все кристаллические вещества, магнетит анизотропен, это касается и его магнитных свойств: в кристаллах имеются магнитные оси — оси симметрии L_3 , вдоль которых кристаллы намагничиваются легче всего, в других направлениях кристаллы намагничиваются труднее и по-разному в разных направлениях. Кристаллы часто состоят из магнитных доменов (каждый из них со своим вектором намагниченности, см. рис. 40). Они имеют размеры около 50—150 мкм.

Магнитность — это характерное диагностическое свойство минерала, но, как видно, характер магнитности может быть разным. В полярно намагниченных рудах могут быть участки, не притягивающие, а отталкивающие стрелку компаса,

Таблица 23. Расселение атомов в структуре магнетита

№ п/п	Минал	Формула	Координация		
			[4]	[6]	
1	Шпинелевый	$MgAl_2O_4$	Mg^{2+}	Al^{3+}	Al^{3+}
2	Магнетитовый	$FeFe_2O_4$	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
3	Магнезиоферритовый	$MgFe_2O_4$	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}
4	Треворитовый	$NiFe_2O_4$	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}
5	Без названия	$CoFe_2O_4$	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Co^{2+}
6	Ульвитовый	$TiFe_2O_4$	Fe^{2+}	Fe^{2+}	Ti^{4+}
7	Хромитовый	$FeCr_2O_4$	Fe^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{3+}
8	Ганитовый	$ZnAl_2O_4$	Zn^{2+}	Al^{3+}	Al^{3+}
9	Якобситовый	$MnFe_2O_4$	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}
10	Кульсонитовый	FeV_2O_4	Fe^{2+}	V^{3+}	V^{3+}

стоит поднести к магнетиту другой конец стрелки — и она притягивается. Геофизикам известно, что над магнетитсодержащими горными породами могут быть отрицательные магнитные аномалии.

Магнетит образуется в различных геологических условиях. Промышленное значение как железорудные имеют следующие типы месторождений: магнетитовые залежи, вкрапленность и сегрегации зерен в оливинитах, перидотитах, габбро; скарны и некоторые другие контактово-метасоматические образования (в этих типах магнетит частично образуется за счет привноса Fe в растворе, а частично может образоваться за счет высвобождения железа при разложении растворами более ранних железосодержащих минералов скарна — геденбергита и андрадита); железистые кварциты (метаморфические горные породы), в них магнетит образуется по реакции типа $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{FeFe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$. При выветривании магнетит, окисляясь, переходит в гематит. Такая псевдоморфоза называется мартитом. Мартитовые руды также имеют промышленное значение. Магнетит безошибочно узнается по цвету, блеску, сильной магнитности.

Хромит FeCr_2O_4 . Изоморфные примеси Mg, Al и др. Изоструктурен со шпинелью. Встречается в зернах и их орбikuлярных агрегатах (нодулях), сплошных залежах в ультраосновных горных породах, обычно полностью серпентинизированных. Цвет черный, буро-черный. Блеск жирный, металловидный. Очень характерная черта — коричневая, буро-коричневая, зелено-коричневая. Твердость разная — от 5,5 до 7,5 (возрастает с увеличением примеси алюминия). Иногда слабо магнитен. Часто сопровождается вторичными силикатами яркой окраски — изумрудно-зеленым уваровитом, фиолетово-розовыми хромсодержащими хлоритами. Является единственным рудным минералом хрома.

Узнается с трудом из-за своей неприметности и сходства с магнетитом, но хромит почти всегда немагнитен или магнитен очень слабо, черта у него не черная (как у магнетита), а цветная (грязно-бурая зеленовато-коричневая), твердость выше, чем у магнетита. Помогает диагностировать минерал его постоянная ассоциация с kleеподобными желтыми, зелеными массами серпентина, изумрудно-зелеными кристаллами и зернами уваровита и фиолетово-розовыми вкраплениями и примазками хромсодержащих хлоритов.

Перовскит CaTiO_3 . В идеале кристаллическая структура перовскита характеризуется кубической элементарной ячейкой. В вершинах куба располагаются атомы титана, в центре куба — атомы кальция, посередине ребер — кислород (рис. 92); координационное число кальция 12, титана 6. Внешне кристаллы перовскита имеют вид кубов или кубооктаэдров. На самом деле каждый такой кристалл представляет собой тончайший полисинтетический двойниковый сросток пластиночек ромбической или моноклинной сингонии, т. е. это типичные параморфозы (псевдоморфозы, образующиеся при переходе в кристалле одной структурной модификации вещества в другую). Блеск смоляной. Твердость 5,5. Черта светлая, коричневая.

Встречается почти исключительно в массивах щелочных (с нефелином) горных пород, где образует единичную, редкую, рассеянную вкрапленность мельчайших черных зерен в нефелиновых сиенитах и других нефелинсодержащих щелочных горных породах и нефелиновых пегматитах. Иногда образует сплошные мелкозернистые черные маковидные массы, сложенные им на 80—90 %.

В физике и технической литературе под названием перовскита описаны синтетические вещества перовскитовой структуры: CdTiO_3 , CaSnO_3 , BaThO_3 , KMgF_3 ,

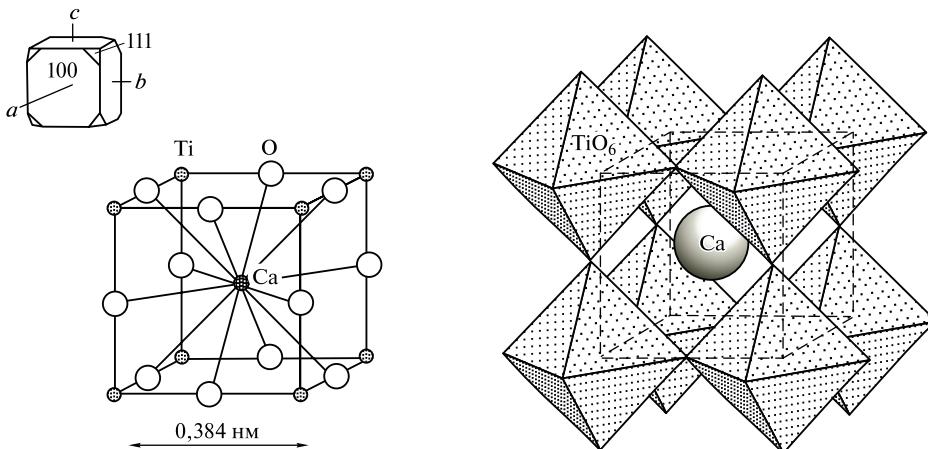


Рис. 92. Структура первовскита

LaFeO_3 , $\text{BaPbBi}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{FeTiO}_{5,5}$ и др. Они являются высокотемпературными сверхпроводниками и обладают ярко выраженным пьезоэлектрическими свойствами, это потенциально предопределяет их практическую ценность и вызывает постоянный интерес к их синтезу в промышленном масштабе.

Другой аспект кристаллохимии первовскита заключается в том, что его структура очень компактна. Видимо, это форма существования в глубинах Земли веществ пироксенового состава: MgSiO_3 , FeSiO_3 , $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$.

Группа колумбита. К группе колумбита относятся минералы изоморфного ряда колумбит-(Fe) FeNb_2O_6 — танталит-(Fe) FeTa_2O_6 , они всегда содержат Mn. В разговорной речи их называют ферроколумбитом и ферротанталитом. Они образуют толстотаблитчатые черные кристаллы со штриховкой на гранях. Блеск на гранях металлический, в изломе матовый (излом шероховатый), твердость около 6. Черта бурая, коричневая. Характерна высокая плотность: у чисто ниобиевых разновидностей около 5,2, у tantalовых до $8,2 \text{ г}/\text{см}^3$.

Встречаются в виде рассеянной редкой вкрапленности кристаллов и зерен в измененных (альбитизированных и грейзенизированных) гранитах, грейзенах и сподуменовых пегматитах. Извлекаются как руда для получения ниobia и тантала. Узнаются с трудом. Примечательны высокая плотность, черный цвет, светлая коричневая черта.

Группа пирохлора. В группу пирохлора входят минералы сложного переменного состава, среди них выделяют три крайних минеральных вида — ниобиевый, tantalовый, титановый: пирохлор $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$, микролит $\text{NaCaTa}_2\text{O}_6$ и бетафит $(\text{CaU})_2(\text{TiNb})_2\text{O}_6(\text{OH})$.

Пирохлор образует кристаллы в виде октаэдров и кубооктаэдров или округлые зерна. Как правило, под действием собственной радиоактивности они подверглись метамиктному распаду и имеют вид kleеподобных аморфных масс с жирным блеском и раковистым изломом. Лишь в редких случаях у граней пирохлора сильный алмазный блеск. Цвет желтый, коричневый, черный. Твердость 5—5,5.

Встречается в щелочных (нефелин-сиенитовых) пегматитах, кальцитовых жилах в пределах массивов нефелиновых сиенитов, в альбититах, особом типе месторождений — карбонатитах. Карбонатиты приурочены к массивам щелочно-

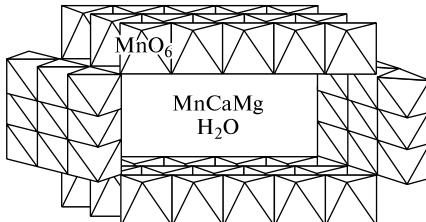
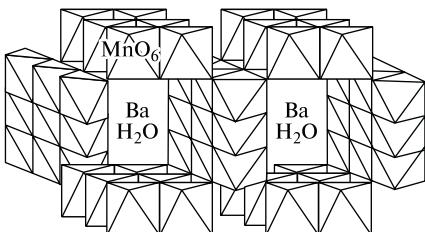
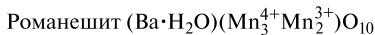


Рис. 93. Тоннельные структуры оксидов

ультраосновных горных пород на щитах, где они образуют штоки диаметром до 300—500 м, а также дайки и жилы. Карбонатит — это магматогенная зернистая существенно кальцитовая или доломитовая горная порода с оливином, пироксеном, магнетитом, апатитом в качестве второстепенных минералов. Пирохлоровые руды разрабатываются в целях извлечения комплекса полезных ископаемых: ниобия, тантала, урана, редких земель. Микролит встречается в сподуменовых пегматитах, здесь он наряду с tantalитом является рудным минералом тантала.

Группа вольфрамита. Минералы изоморфного ряда ферберит FeWO_4 — гюбнерит MnWO_4 обычно называют вольфрамитом. Они образуют черные, бурые, красновато-коричневые толстотаблитчатые и призматические кристаллы с грубой штриховкой на гранях. Твердость около 5. Совершенная спайность по пинакоиду поперек таблитчатости кристаллов, на ней алмазный или сильный полуметаллический («зеркальный») блеск. Черта коричневая, светло-бурая, как у сфалерита. Твердость 4,5—5,5. Большой удельный вес — около 7 г/см³.

Образуются в грейзенах, высокотемпературных гидротермальных месторождениях. Встречаются в составе россыпей. Добываются как руда для получения вольфрама. Узнаются по форме кристаллов, спайности, «зеркальному» блеску, большой плотности. По черте, цвету, блеску можно спутать со сфалеритом, но у последнего спайность проходит в нескольких направлениях (у вольфрамита — в одном), зерна у сфалерита изометричные (у вольфрамита вытянутые, таблитчатые), сфалерит намного легче вольфрамита.

Романешит ($\text{Ba} \cdot n\text{H}_2\text{O})(\text{Mn}_3^{4+}\text{Mn}_2^{3+})\text{O}_{10}$). Структура тоннельная (рис. 93), в каналах рамещаются катионы бария и молекулы воды. Встречается вместе с пиролюзитом в виде буро-черных, коричневато-черных, черных тонкодисперсных рыхлых, натёчных, почковатых масс, оолитов, конкреций, дендритов. Черта буровато-черная. Твердость 4—6. Образуется в осадочных горных породах и зонах окисления марганцевых руд. Входит в состав марганцевых руд.

Глава 15

ГИДРОКСИДЫ

Генезис и практическое значение

Большинство гидроксидов являются приповерхностными минералами, образующимися в процессах выветривания разных горных пород и руд, осадконакопления, диагенеза. Из них наиболее распространены гидроксиды железа, на долю которых приходится около 0,2 % объема земной коры, и марганца. Как более редкое явление установлено формирование гидроксидов в ходе низкотемпературных гидротермальных и метаморфических процессов.

Практическое значение имеют гидроксиды железа, алюминия, марганца, урана как руды, из которых извлекают эти химические элементы.

Кристаллохимические особенности

В гидроксидах гироксил-ион — единственный или доминирующий анион в их кристаллических решетках. Состав минералов обычно прост и выражается формулами $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиппсит), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (брусит), $\text{AlO}(\text{OH})$ (бёmit), HFeO_2 (гётит) и т. п. В нескольких гидроксидах в качестве дополнительных анионов выступают $(\text{CO}_3)^{2-}$, как, например, в гидротальките $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а также $(\text{SO}_4)^{2-}$ и Cl^- . Уникальны по составу и структуре такие минералогические раритеты, как валлерит $\text{Mg}_3\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{OH})_6$ и другие гидроксиды-сульфиды.

Большая часть природных гидроксидов — минералы алюминия, урана, точнее уранил-иона (UO_2^{2+}), марганца (II, III, IV), железа, магния, меди, ванадия (III, IV, V). Известны также природные гидроксиды вольфрама, никеля, хрома. Как видно из этого перечисления, большинство входящих в гидроксиды химических элементов — металлы четвертого периода таблицы Д. И. Менделеева, образующие с гироксил-ионами устойчивые при низких температурах и трудно растворимые в воде химические соединения.

Подавляющее число гидроксидов имеет слоистую, цепочечную или тоннельную структуру разной сложности. Наличие гироксил-иона, одновалентного, но равного по размеру иону O^{2-} , значительно снижает прочность химических связей в структурах гидроксидов по сравнению с чисто кислородными соединениями сходного состава. В некоторых гидроксидах (диаспоре, гётите и др.) проявлена смешанная гироксильно-водородная связь. Чтобы подчеркнуть это, их формулы пишут по-особому, например HAIO_2 для диаспора и HFeO_2 для гётита. Так или иначе, все эти особенности часто приводят к заметным отклонениям структуры гидроксидов от принципа плотнейшей упаковки атомов.

Классификация наиболее распространенных гидроксидов приведена в табл. 24.

Таблица 24. Минералы класса гидроксидов

Группа	Минерал	Формула	Сингония
Гидроксидов Mg	Брусит	Mg(OH) ₂	Триг.
Гидроксидов Al	Гибbsит	Al(OH) ₃	Мон.
	Бёmit	AlO(OH)	Ромб.
	Диаспор	HAIO ₂	Ромб.
Гидроксидов Fe	Гётит	HFeO ₂	Ромб.
	Лепидокрокит	FeO(OH)	Ромб.
Гидроксидов Mn	Пирохроит	Mn(OH) ₂	Триг.
	Манганит	MnO(OH)	Мон.
	Гроутит	MnO(OH)	Ромб.
	Асболан	(Co, Ni)Mn ₂ O ₄ (OH) ₂ · nH ₂ O	Гекс.

Морфология и физические свойства

В подавляющем большинстве гидроксиды не образуют различимых, заметных глазом кристаллов. Форму их кристаллических индивидов можно установить лишь с помощью электронного микроскопа. Почти всегда они встречаются в порошковатых, землистых, натечных фарфоровидных массах и в виде оолитов. Исключения из этих правил единичны, они относятся к диаспору и гибbsиту: в нескольких месторождениях известны их пластинчатые кристаллы размером от 0,1 до 2,5 см.

Невысокая твердость большей части гидроксидов (от 1 до 3) объясняется малой прочностью их кристаллических структур с преобладающей долей остаточных связей, как, например, в гибbsите, где каждая трехслойная пачка Al(OH)₃ слабо скреплена с такими же соседними пачками. Исключение составляет диаспор в тех редких случаях, когда он образует самостоятельные кристаллы. Они обладают твердостью 6,5—7 из-за большой роли водородных (достаточно сильных) связей в его структуре.

Окраска минералов разнообразная и часто пестрая. Она обусловлена разными причинами. Во-первых, гидроксиды железа и марганца имеют свою собственную коричневую или буро-черную окраску, поскольку железо и марганец являются типичными элементами-хромофорами. Во-вторых, из-за тонкодисперсного сложения агрегатов, которые образуют гидроксиды, в них содержится много пигментирующих механических примесей. Так, смеси гидроксидов алюминия (в идеале бесцветные) окрашены в бурье, охряные, красные цвета примесями бурого железняка и гематита.

Характеристика минералов

Гидроксид магния. Единственный представитель — брусит Mg(OH)₂. Он имеет слоистую структуру, ее можно трактовать как близкую к гексагональной плотней-

шой упаковке, в узлах которой находятся гидроксил-ионы. В октаэдрических пустотах между ними располагаются атомы магния, но не во всех пустотах, а через слой (рис. 94). Графически структуру минерала легко изобразить в виде слоев, плотно сложенных октаэдрами $Mg(OH)_6$. Вершина каждого такого октаэдра является общей для трех соседних октаэдров, таким образом, итоговая формула октаэдра $Mg_1(OH)_{6 \times 1/3}$, или $Mg(OH)_2$. Она, естественно, точно отвечает химической формуле минерала и в то же время показывает электронейтральность каждого слоя октаэдров. Этим объясняется весьма совершенная спайность брусита параллельно базопинакоиду, так как разрыв кристалла между электронейтральными слоями октаэдров происходит очень легко. Кристаллы брусита бесцветные пластинчатые, гексагонального сечения. Минерал редок.

Образуется как один из продуктов гидротермального изменения ультраосновных горных пород и как метаморфогенный минерал в некоторых мраморах. Встречается в тонкозернистых массах, кристаллах, иногда в виде параллельно-игольчатых агрегатов, называемых немалитом и немалит-асбестом.

Гидроксиды алюминия. Среди гидроксидов алюминия наиболее распространены гиббсит $Al(OH)_3$, бёмит $AlO(OH)$ и диаспор AlO_2 . Гиббсит имеет подобную бруситу слоистую структуру (см. рис. 94), но в каждом октаэдрическом слое атомы алюминия заполняют лишь $\frac{2}{3}$ октаэдрических пустот. Структуры двух полиморфов одного и того же состава — бёмита и диаспора — производные от плотнейшей гексагональной упаковки, но она сложена двумя анионами — O^{2-} и OH^- и не является идеальной. Кристаллические решетки как бы состоят из цепочек искаженных октаэдров $Al(O, OH)_6$, по-разному собранных в слои (рис. 95). Они скреплены гидроксильно-водородными связями в дополнение к ионным связям, преимущественно характерным для чисто кислородных плотнейших упаковок. В соответствии с особенностями их структур кристаллы бёмита и диаспора, как это видно в электронном микроскопе, удлиненно-пластинчатые. Твердость этих минералов выше, чем у гиббсита, из-за определенной роли в их конституции водородных связей. При этом диаспор — самый твердый из этих трех минералов, очевидно, не только из-за наличия водородных связей, но и за счет большей компактности его структуры, чем у гиббсита и бёмита.

Гидроксиды алюминия в индивидуальных выделениях встречаются редко. Обычно все вместе они образуют смеси с гидроксидами и оксидами железа, каолинитом и другими минералами, называемые бокситами. Это плотные мелко- и тонкозернистые массы, каменистые, рыхлые или глиноподобные. Часто имеют оолитовую структуру. Цвет белый, серый, красный, темно-красный. Образуются, во-первых, как продукт поверхностного выветривания гранитов в тропических странах (см. рис. 54). В этом отношении бокситы стоят в одном генетическом ряду с латеритами (рис. 96), последние возникают за счет выветривания ультраосновных и основных горных пород, они беднее гидроксидами алюминия, однако богаче слоистыми силикатами, оксидами и гидроксидами железа, а иногда минералами никеля. Во-вторых, бокситы образуются как осадочные горные породы за счет перемыва месторождений первого типа. Они являются главной рудой для получения глинозема и металлического алюминия, оgneупоров, цементов.

Иногда отмечаются кристаллы гидроксидов алюминия — гиббсита и диаспора. Гиббсит наблюдается в виде бесцветных и белых пластиночек гексагональных очертаний с совершенной спайностью параллельно пинакоиду среди продуктов гидротермального изменения нефелина. Диаспор известен в пластинчатых с грубой

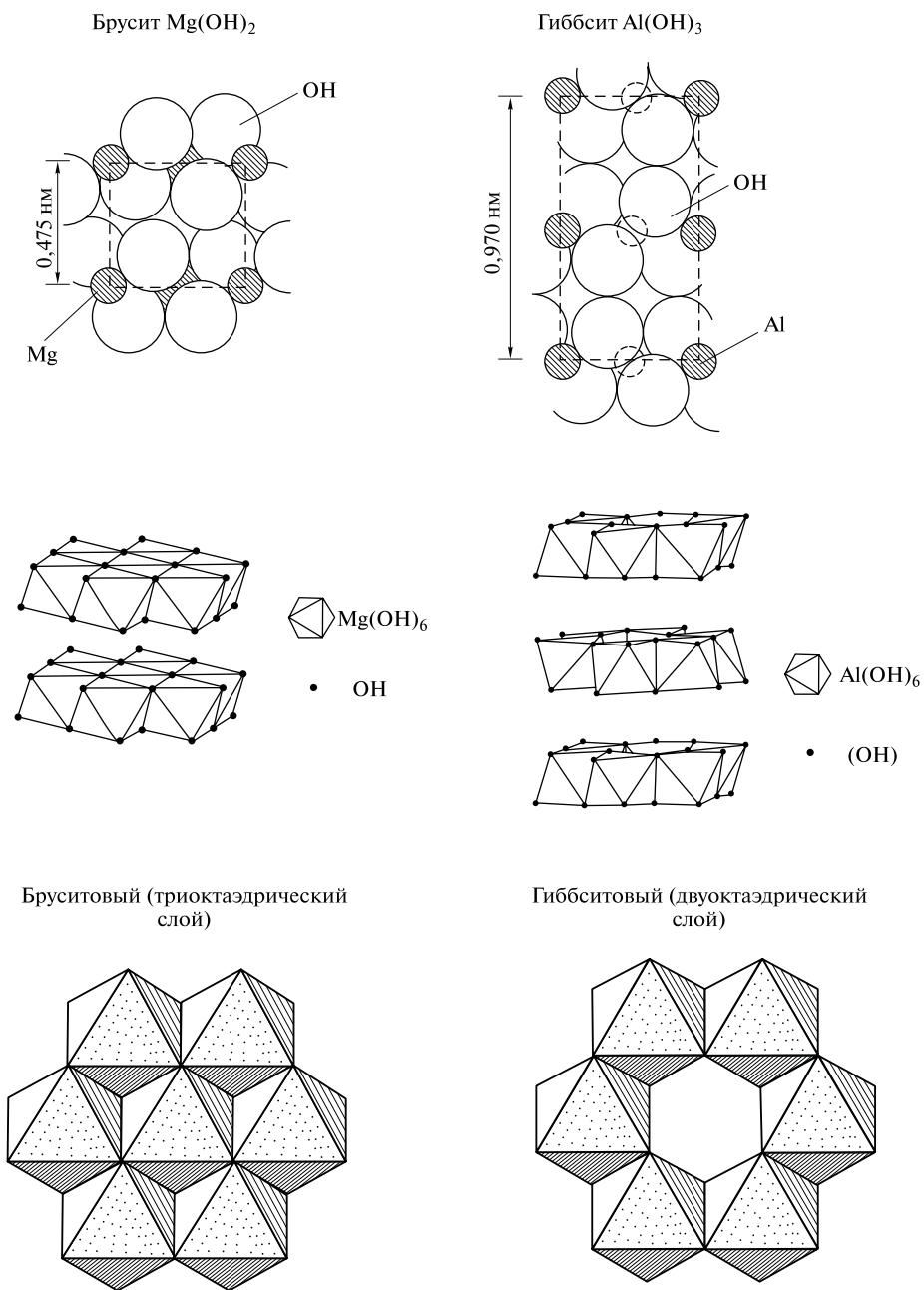


Рис. 94. Структуры брусита и гиббсита в разных изображениях

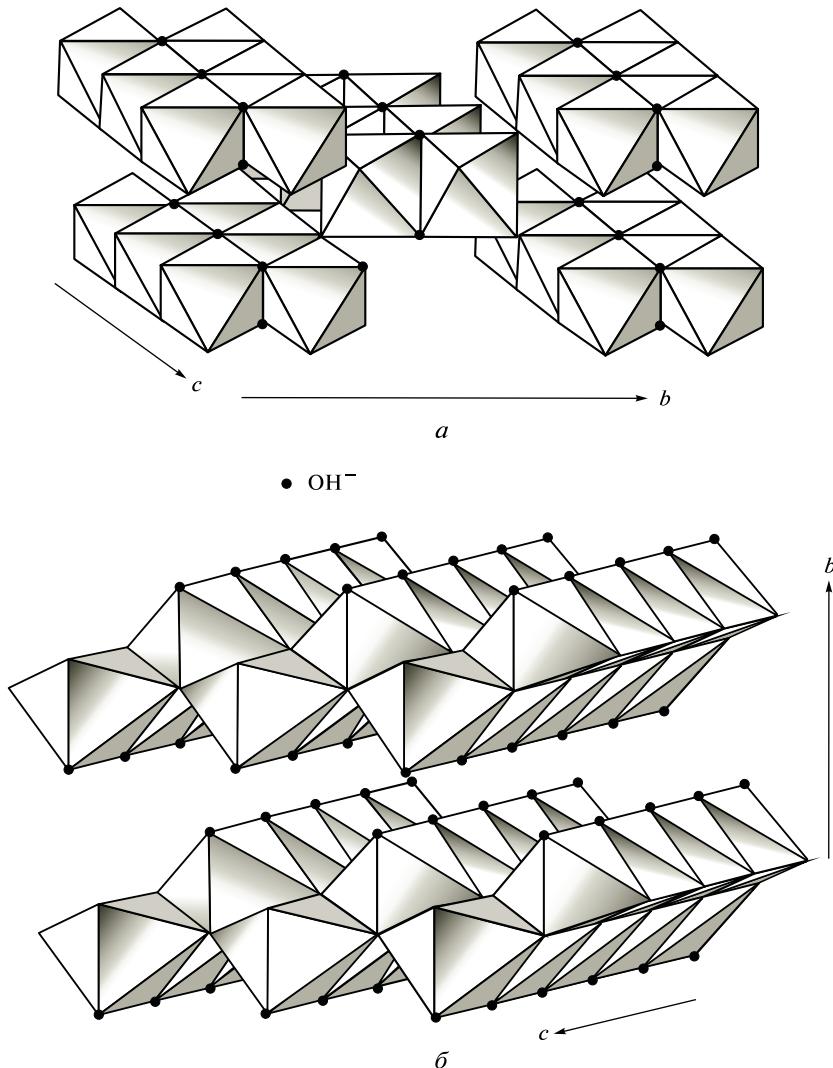


Рис. 95. Структуры диаспора и бёмита

штриховкой и сильным перламутровым блеском кристаллах сиреневого и бурого цвета. В таких кристаллах он встречается в метаморфических месторождениях.

Гидроксиды железа. Индивидуально встречаются редко: гётит наблюдается иногда в виде золотисто-бурых иголочек среди кварца в кварц-халцедоновых жеодах среди эфузивов и осадочных пород, лепидокрокит в единичных случаях образует золотисто-бронзовые слюдоподобные налеты на гематите. Обычно же встречаются в смесях, называемых бурым железняком и лимонитом. Это ржаво-коричневые до черных землистые, натечные, почковидные тонкодисперсные агрегаты, потёки, псевдоморфозы по пириту, гематиту и другим минералам, наконец, агрегаты оолитового сложения. Блеск матовый или стеклянный. Чёрта ржавая.

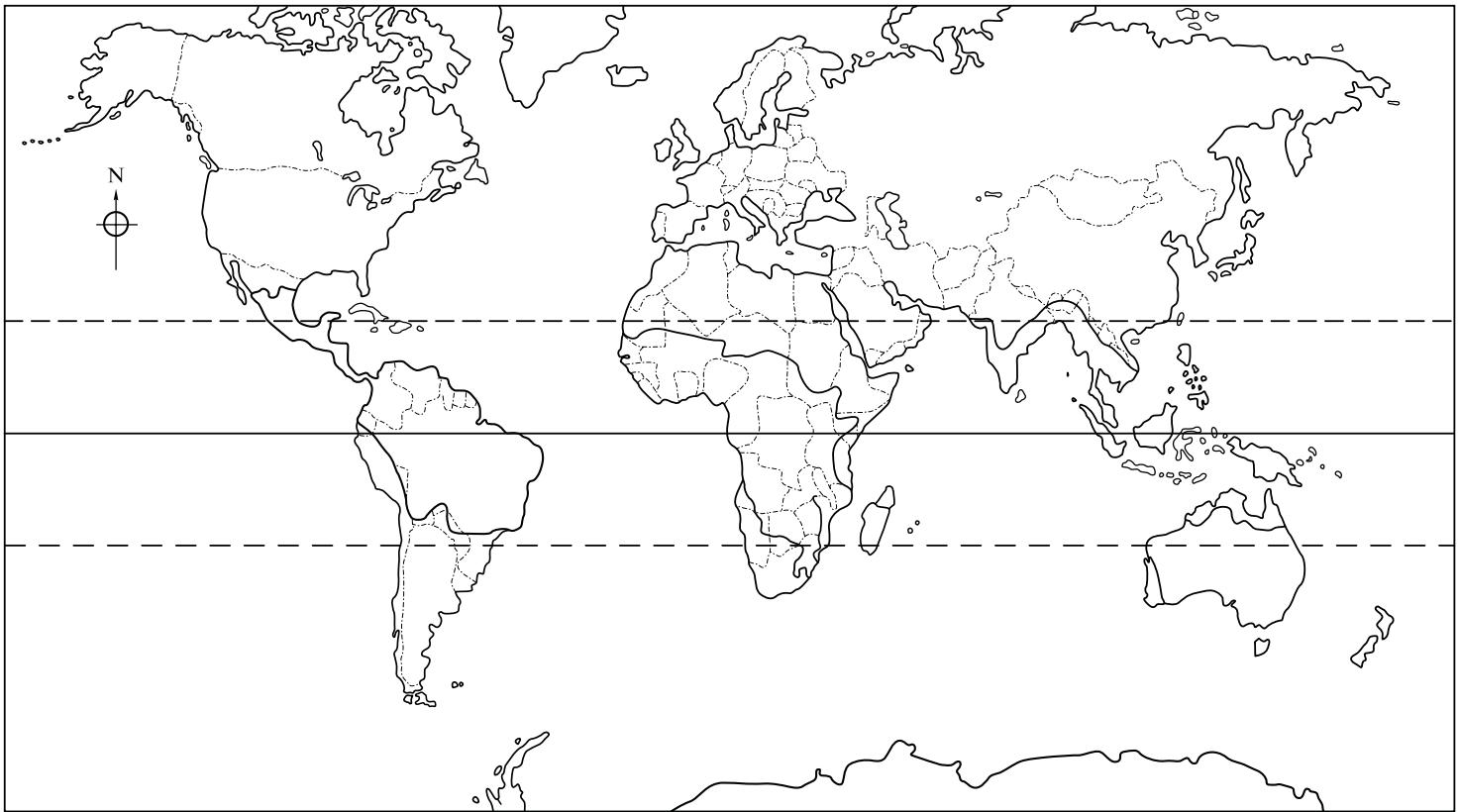


Рис. 96. Климатические зоны образования бокситов и латеритов (H.-R.Wenk, A. G. Bulakh, 2004)

Образуются в результате поверхностного окисления различных руд и минералов железа, выпадают в виде коллоидно-химических осадков на стадиях сингенеза и эпигенеза при формировании осадочных горных пород. Служат рудой для получения железа, порошковые массы используются для изготовления красок.

Гидроксиды марганца. Известно около 20 гидроксидов самого марганца и марганца в сочетании с другими химическими элементами (барием, кальцием, никелем, цинком и др.) (см. рис. 93). Все они похожи друг на друга. Обычно гидроксиды марганца встречаются в землистых, натёчных, оолитовых агрегатах. Нередко такие массы ошибочно называют псиломеланом. Цвет их черный, буро-черный, черта буро-черная, маркая. Твердость от 6 до 2. Точная диагностика минералов обычно осуществляется специальными лабораторными методами. Смеси, обогащенные водой, максимально буро-коричневые, рыхлые и легкие, более маркие, называются вадами.

Гидроксиды марганца образуются в некоторых гидротермальных месторождениях, в процессах выветривания разных марганецсодержащих минералов, как коллоидно-химические осадки и на дне современных океанов. Являются рудой для получения марганца.

Фазовый и химический состав современных железомарганцевых конкреций на дне океанов и морей сложен, нередко он разный в разных частях конкреций. Железо концентрируется в виде гидроксидов. Марганец имеет разную валентность и представлен оксидами типа пиролюзита,romanешита, тодорокита и многочисленными плохо окристаллизованными гидроксидами. Цветные металлы в составе конкреций — это ионно-обменные катионы в асболане и некоторых других гидроксидах сложной слоистой или тоннельной кристаллической структуры. Часто в состав конкреций входят цеолиты, глинистые минералы, тонкодисперсный кварц.

Железомарганцевые конкреции в настоящее время изучаются как потенциальный источник цветных металлов. Хотя относительное содержание последних в конкрециях невелико (меди, никеля 1—1,5 вес. %, кобальта около 0,2 вес. %), абсолютные запасы сосредоточенных в них цветных металлов огромны.

Глава 16

СИЛИКАТЫ И ИХ АНАЛОГИ

Распространенность. Общие особенности состава и структур

Класс силикатов и их аналогов — самый большой по числу минералов: к нему относится около 30 % от их общего числа. В целом силикаты и алюмосиликаты слагают около 75 % земной коры, при этом наиболее распространены полевые шпаты — на их долю приходится около 43 об. % литосферы. За ними по распространенности следуют слюды, пироксены, амфиболы и гранаты.

Главными катионами в силикатах и их аналогах являются K, Na, Ca, Mg, Fe. Значительна также роль алюминия, который, как показали рентгеноструктурные исследования, может и выступать в качестве катиона, и входить в анионный радикал минералов. Рентгеноструктурные исследования выявили следующие общие особенности строения силикатов и их аналогов.

Во всех силикатах атомы кремния имеют по отношению к кислороду четверную координацию, они образуют вместе с кислородом, как в кварце, кремнекислородные тетраэдры $(\text{SiO}_4)^{4-}$ (см. рис. 79). Связи кремния с кислородом смешанные ионно-ковалентные, с разной степенью ионности в минералах разной структуры и разными катионами.

Кремнекислородные тетраэдры могут быть одиночными, и тогда они соединяются в общей структуре минерала через катионы, но могут и полимеризоваться, образуя различные анионные группировки.

Алюминий в силикатах может быть катионом, занимая позиции в октаэдрических пустотах, и может входить в тетраэдры $(\text{AlO}_4)^{5-}$, занимая в структуре минералов позиции, адекватные кремнию. Например, в каолините $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ алюминий является катионом и имеет координационное число шесть, а в микроклине $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ он входит в анионный радикал минерала, занимая такие же позиции, как и кремний, т.е. размещаясь в центре тетраэдров. Минералы первого типа называются силикатами алюминия, второго — алюмосиликатами. Есть минералы, в которых алюминий и представлен как катион, и входит в анионный радикал, например в слюде мусковите $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Каолинит — это силикат алюминия, микроклин — алюмосиликат калия, а мусковит — алюмосиликат алюминия и калия. Размер тетраэдров $(\text{AlO}_4)^{5-}$ и их конфигурация иные, чем у групп $(\text{SiO}_4)^{4-}$, характер химических связей также отличен. Поэтому имеются границы замещений $\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Al}^{3+}$ в тетраэдрах. Установлено, что в силикатах может замещаться алюминием обычно не более половины кремния в тетраэдрах. Предельны по составу алюмосиликаты типа анортита $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, нефелина $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$ и т. п.

Имеются редкие силикаты, в которых часть групп $(\text{SiO}_4)^{4-}$ занята группами $(\text{BeO}_4)^{6-}$, их называют бериллосиликатами (например, гельвин). Есть силикаты с заменой части групп $(\text{SiO}_4)^{4-}$ на группы $(\text{BO}_4)^{5-}$, их называют боросиликатами (например, данбурит).

Помимо кремнекислородных анионных радикалов во многих силикатах и алюмосиликатах есть дополнительные анионы $(\text{OH})^-$, $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{S}_2)^{2-}$, $(\text{S}_3)^{2-}$, $(\text{BO}_3)^{3-}$, F^- и др.

Структурные типы анионных радикалов

Структуры силикатов очень разнообразны. Во-первых, это вызвано многочисленностью способов полимеризации групп $(\text{SiO}_4)^{4-}$ и $(\text{AlO}_4)^{5-}$ с возникновением анионных комплексов разных конфигураций и размеров. Во-вторых, в состав силикатов и алюмосиликатов входит в общей сложности около 60—70 химических элементов с разными размерами ионов и характером образуемых ими связей. Таким образом, геометрия сочетаний катионов и анионных группировок может быть самой разной. Поэтому ниже рассмотрены только основные структурные типы анионных радикалов, характерные для наиболее распространенных минералов.

Изолированные тетраэдры $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Характерны, например, для минералов группы гранатов $\text{R}_3\text{R}_2(\text{SiO}_4)_3$, топаза $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$, форстерита $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$. В них тетраэдрические группы соединяются через катионы (рис. 97). Эти минералы можно рассматривать и как соли гипотетической ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 , поэтому их называют ортосиликатами.

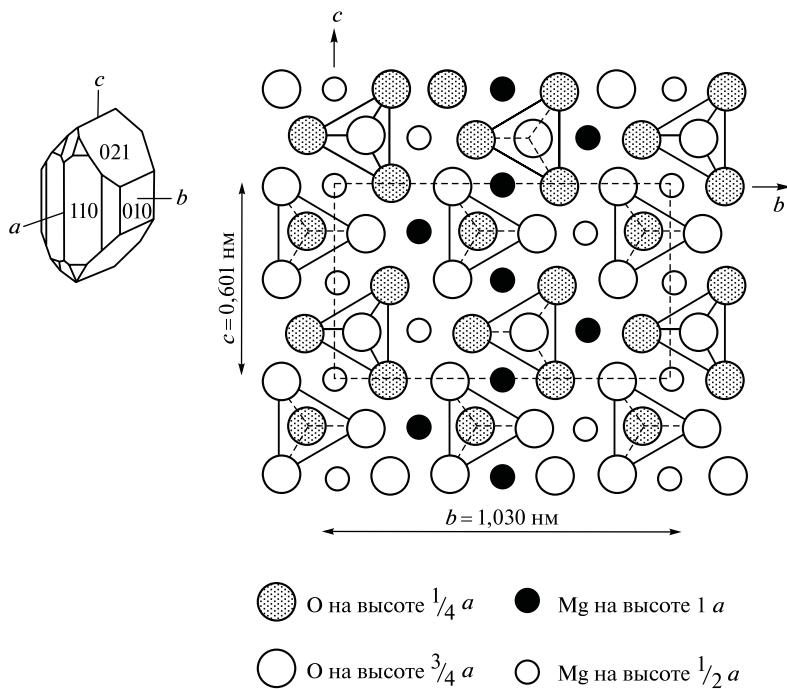


Рис. 97. Схема кристаллической структуры форстерита.

Ось a вертикальна, т. е. перпендикулярна плоскости рисунка

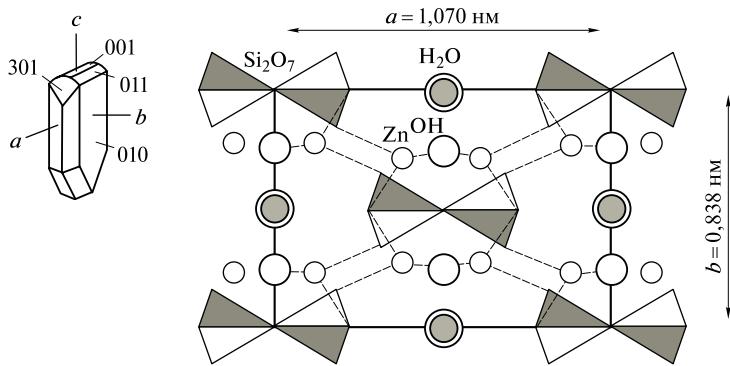


Рис. 98. Схема кристаллической структуры гемиморфита

Сдвоенные тетраэдры. Группы $(\text{SiO}_4)^{4-}$, полимеризуясь, соединяются попарно через общую вершину атомом кислорода, суммарная формула комплексного аниона $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$. Такие анионы соединяются через катионы. Примером служит гемиморфит $\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 98). Минералы с подобными радикалами нередко называются диортосиликатами, поскольку они рассматривались как производные гипотетической диортокремниевой кислоты $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. Есть минералы (например, эпидот), в структуре которых присутствуют группы $(\text{SiO}_4)^{4-}$ и $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, их называют орто-диортосиликатами, например цоизит $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$.

Кольца тетраэдров. Кольцевые группы могут быть составлены из трех, четырех, шести и большего числа кремнекислородных тетраэдров с образованием замкнутых колец (рис. 99). Наиболее обычен кольцевой одноярусный анионный радикал из шести тетраэдров, как у берилла (см. рис. 99, *в*), но есть минералы с кольцевыми радикалами из трех и четырех тетраэдров и сдвоенными (двухъярусными) радикалами из четырех и шести колец. В шестерных одноярусных радикалах число атомов кремния равно шести, но кислород играет разную структурную роль: 12 атомов кислорода в свободных вершинах тетраэдров, которые осуществляют связь с катионами, и шесть атомов кислорода в сдвоенных (соединивших-

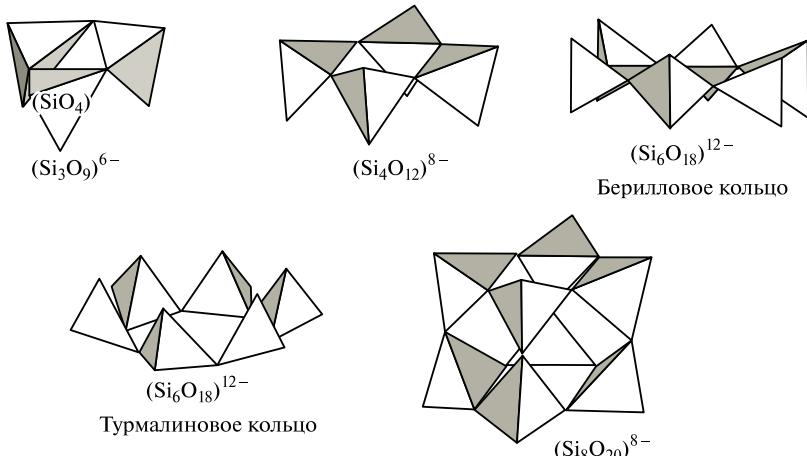


Рис. 99. Примеры кольцевых радикалов

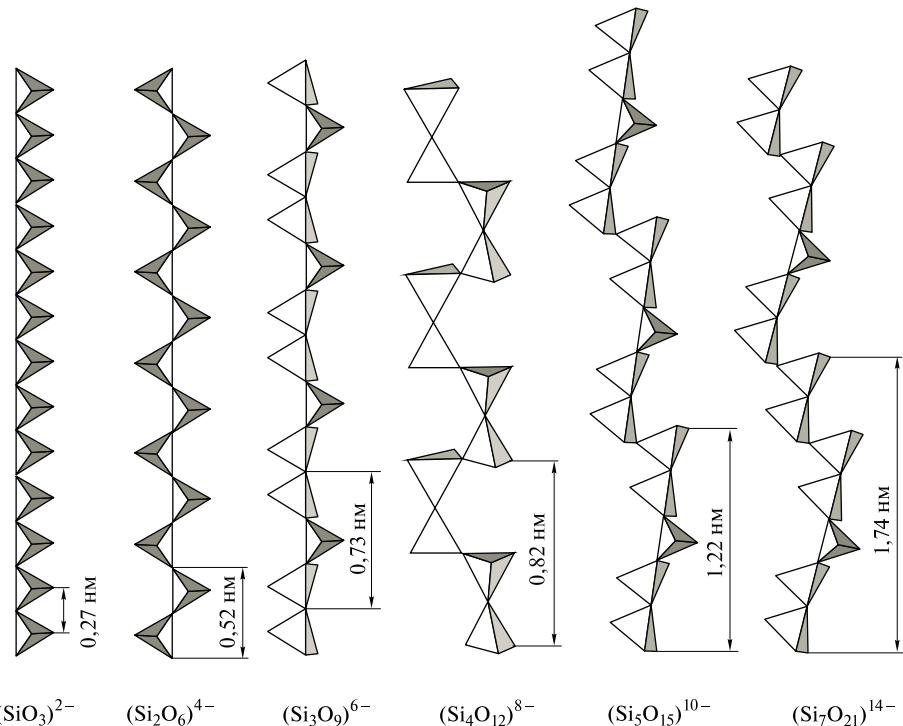


Рис. 100. Примеры цепочечных радикалов

ся) вершинах. Итоговая формула такого радикала — $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$, а общая формула, например, берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$. Во всех кольцевых радикалах отношение $\text{O/Si} = 3$, как у гипотетической метакремниевой кислоты H_2SiO_3 , поэтому их иногда называют метасиликатами кольцевого строения.

Цепочки тетраэдров. Цепочек тетраэдров много (рис. 100). Наиболее проста и чаще всего встречается так называемая пироксеновая цепочка. Она бесконечна, имеет, как видно на рисунке, период повторяемости в два тетраэдра, отсюда общая формула радикала $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$. Примером служит минерал диопсид $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Его можно трактовать также как природную соль метакремниевой кислоты $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$. Такие минералы называли ранее метасиликатами цепочечного строения.

Ленты тетраэдров. Лент тетраэдров много (рис. 101). Наиболее распространена в силикатах так называемая амфиболовая лента. Она бесконечна и состоит из двух соединившихся друг с другом пироксеновых цепочек. Нередко так говорят: пироксеновая цепочка одинарная, а амфиболовая — двойная.

В амфиболовой ленте период повторяемости — одно кольцо. Формулу анионного радикала можно вывести по рис. 101. На тетраэдры № 3 и 6 приходится по одному атому кремния и по четыре атома кислорода (в сумме Si_2O_8). Каждый тетраэдр № 1, 2, 4, 5 принадлежит сразу двум кольцам. Значит, в каждом из них на выбранное для подсчетов кольцо приходятся пол-атома кремния и пол-атома кислорода в вершине (в сумме Si_2O_2). Наконец, есть еще два атома кислорода (они указаны на рисунке стрелками), каждый из них принадлежит двум кольцам (т. е. $2/2 = 1$). Итак: $\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{Si}_2\text{O}_2 + \text{O}_1$. Итоговая формула ленты $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$.

Пример минерала с таким радикалом — tremolит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$, или $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$.

Слои (сетки) тетраэдров. Слои тетраэдров тоже бывают разными. Наиболее важны каолинитовые слои (сетки), поскольку они имеются в большинстве слюд, глинистых минералов, серпентинов. В каолинитовых сетках тетраэдры лежат основаниями в одной плоскости, их вершины развернуты в одну сторону, а простейшим многократно повторяемым, как трафарет на обоях, узором является шестичленное кольцо (рис. 102).

Чтобы вычислить формулу кольца, сначала нужно подсчитать состав единичного тетраэдра. В каждом тетраэдре заключен один атом кремния, к каждому тетраэдру относится один атом кислорода в его вершине, три других кислорода в основании принадлежат данному тетраэдру наполовину. Значит, число атомов кислорода: $1 + (3 \cdot 0,5) = 2,5$. Итак, состав тетраэдра $\text{Si}_1\text{O}_{2,5}$. Всего таких тетраэдров в кольце шесть, но каждый из них принадлежит трем соседним кольцам. Таким образом, на все кольцо приходится только два тетраэдра. Отсюда общая формула кольца $(\text{Si}_1\text{O}_{2,5})_2$, т. е. $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$.

Примеры минералов с таким анионным радикалом — каолинит $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, тальк $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, или $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, и др. В химии известна двуметакремниевая кислота $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, поэтому минералы с каолинитовыми слоями нередко называют мета- и диметасиликатами.

Каркасные группировки тетраэдров. В каркасных группировках тетраэдры соединены всеми своими четырьмя вершинами с соседними тетраэдрами, формируя таким образом бесконечную трехмерную постройку с большими «полостями» в ней.

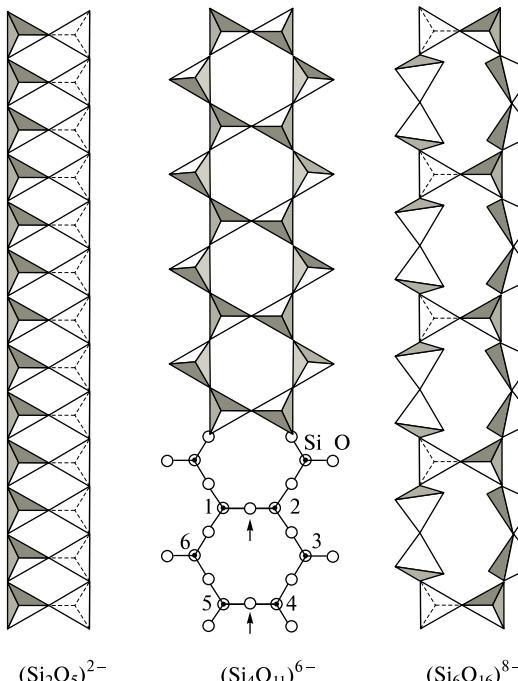


Рис. 101. Примеры ленточных радикалов

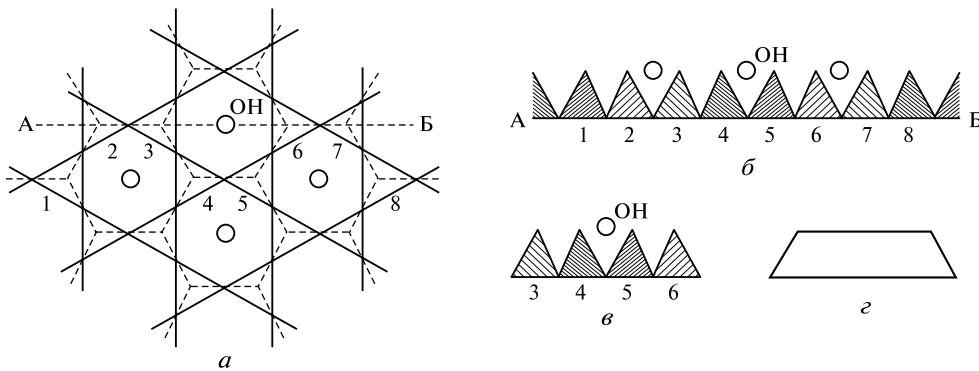


Рис. 102. Простейший слой тетраэдров:

а — план; *б* — разрез; *в, г* — схематические изображения слоя в разрезе; 1—8 — номера тетраэдров

Геометрия и характер симметрии таких группировок могут быть различными из-за несколько разной ориентации тетраэдров относительно друг друга.

Если все тетраэдры заняты кремнием, то получаются различные модификации кремнезема. Во многих учебниках и справочниках кварц и другие полиморфы SiO_2 считаются силикатами.

Заряд каркаса у всех модификаций SiO_2 нулевой. Если часть тетраэдров кремниево-кислородного каркаса занята алюминием, появляется избыточный отрицательный заряд. Его компенсируют катионы, они занимают пространство внутри каркаса. Такие минералы называют алюмосиликатами. В качестве примеров уже упоминались микроклин, анортит, нефелин.

В составе каркаса некоторых минералов имеется бор, он занимает в них позиции кремния, как в данбурите $\text{Ca}(\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$. Такие минералы называют боросиликатами.

Таковы главные группировки тетраэдров в силикатах и аналогах, число всех возможных группировок очень велико. Имеется еще много силикатов с нерасшифрованной структурой. Рентгеноструктурные исследования силикатов приводят к открытию все новых структур.

Классификация

Классификации силикатов строятся на структурном принципе. Выделяют шесть подклассов: островные, кольцевые, цепочечные, ленточные, слоистые, каркасные.

В настоящем учебнике к островным силикатам отнесены силикаты с группами $(\text{SiO}_4)^{4-}$ и $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$. Здесь следует добавить, что в некоторых книгах и учебниках кольцевые силикаты иногда относят к островным, иногда — к силикатам с замкнутыми цепочками. Силикаты с цепочками и лентами в некоторых учебниках и монографиях объединены под общим названием «цепочечные» (но с одинарными и сдвоенными цепочками). Кварц в одних книгах относят к оксидам, в других — к силикатам.

Как было отмечено, принятые в минералогии две основы — структура и состав — не могут привести к созданию единой, до конца логически формализованной систематики. Но эти разногласия быстро отступают на второй план и легко преодолеваются при изучении минералов, они не создают особых трудностей в познании минералогии в объеме учебной программы. Ясно, что для науки в целом несовершенная систематика ее объектов есть недостаток, но не самый существенный. Как отмечал В. И. Вернадский, цель и суть минералогии состоит не в статичном описании минеральных фаз как мертвых тел и не в составлении классификаций, явление и процесс — вот главные ее объекты.

Глава 17

ОСТРОВНЫЕ СИЛИКАТЫ

Общие сведения

Островные силикаты — это наиболее многочисленный среди силикатов подкласс минералов. Его характерные представители — форстерит $Mg_2(SiO_4)$, альмандин $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$, гроссуляр $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, топаз $Al_2(SiO_4)F_2$, эпидот $Ca_2(Al_2Fe)(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$.

Силикаты этого подкласса имеют разнообразный состав — это минералы магния, железа, кальция, марганца, цинка, титана, алюминия, редкоземельных элементов, бериллия, тория, циркония, скандия и др. Ни в одном другом подклассе силикатов нет такого разнообразия катионов.

К числу породообразующих и наиболее широко распространенных в природе минералов относятся оливины, гранаты, эпидот, кианит, титанит, циркон. Практическое значение имеет лишь ничтожная доля общего числа минералов. В качестве абразивных материалов используются минералы группы гранатов. Драгоценные минералы — топаз, альмандин, пироп, демантоид (разновидность андрадита), уваровит, хризолит (разновидность форстерита) и др. Рудным минералом бериллия является фенакит $Be_2(SiO_4)$, скандия — тортвейтит $Sc_2(Si_2O_7)$, цинка — виллемит $Zn_2(SiO_4)$ и гемиморфит $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$, циркония и гафния — циркон ($Zr, Hf)(SiO_4)$.

Кристаллохимические особенности

Кристаллохимическое своеобразие минералов подкласса островных силикатов определяется сочетанием двух факторов: присутствием в них орто- и диортогрупп — $(SiO_4)^{4-}$ и $(Si_2O_7)^{6-}$ и большой ролью в их составе катионов октаэдрической координации с радиусом от 0,06 до 0,08 нм (Ti^{4+} — 0,061; Fe^{3+} — 0,055—0,063; Nb^{5+} — 0,064; Mg^{2+} — 0,072; Fe^{2+} — 0,061—0,078 нм, по Р. Шенону и К. Прюиту), главные из них — магний и железо. Такие октаэдры плотно упаковываются с тетраэдрами $(SiO_4)^{4-}$, получаются компактные структуры, а минералы характеризуются относительно высокими плотностью и твердостью по сравнению со всеми другими силикатами.

Кроме перечисленных катионов большую роль, но не во всех, а в некоторых островных силикатах играют относительно крупные катионы восьмерной (и более) координации: Ca^{2+} (0,112 нм), Na^+ (0,118 нм), Ce^{3+} (0,114 нм). Их координационные полиэдры несоразмерны с октаэдрами и тетраэдрами. Структура таких минералов, за малым исключением (гроссуляр), менее компактна. Характерная особенность алюминия в островных силикатах заключается в том, что он занимает октаэдрические позиции.

Разнообразие катионов, их разные радиусы и свойства приводят к усложнению кристаллических структур островных силикатов и часто к вхождению в них дополнительных анионов F^- и $(OH)^-$. Особенно характерны такие анионы для силикатов, содержащих одновременно группы $(SiO_4)^{4-}$ и $(Si_2O_7)^{6-}$ и резко отличающиеся по металлическим свойствам катионы: Ca^{2+} и Ti^{4+} (титанит), Ca^{2+} и Al^{3+} (эпидот), K^+ , Na^+ и Ti^{4+} (лампрофиллит). Дополнительные анионы характерны также для силикатов, в состав которых входят только группы (SiO_4) и алюминий в качестве катиона, — топаза $Al_2(SiO_4)F_2$, кианита $Al_2(SiO_4)O$ и др.

Таблица 25. Минералы подкласса силикатов островной структуры

Группа	Минерал	Формула	Сингония
Оlivина	Форстерит	$Mg_2(SiO_4)$	Ромб.
	Фаялит	$Fe_2(SiO_4)$	Ромб.
	Тефроит	$Mn_2(SiO_4)$	Ромб.
	Монтичеллит	$CaMg(SiO_4)$	Ромб.
Фенакита	Фенакит	$Be_2(SiO_4)$	Триг.
	Виллемит	$Zn_2(SiO_4)$	Триг.
Циркона	Циркон	$Zr(SiO_4)$	Тетр.
	Торит	$Th(SiO_4)$	Тетр.
	Коффинит	$U(SiO_4)$	Тетр.
Граната	Пироп	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	Куб.
	Альмандин	$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	Куб.
	Спессартин	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	Куб.
	Гроссуляр	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	Куб.
	Андрадит	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	Куб.
	Уваровит	$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	Куб.
	Кнорингит	$Mg_3Cr_2(SiO_4)_3$	Куб.
Гумита	Норбергит	$Mg_3(SiO_4)F_2$	Ромб.
	Хондродит	$Mg_5(SiO_4)_2F_2$	Мон.
	Гумит	$Mg_7(SiO_4)_3F_2$	Ромб.
	Клиногумит	$Mg_9(SiO_4)_4F_2$	Мон.
Кианита	Кианит	$Al_2(SiO_4)O$	Трикл.
	Андалузит	$AlOAl(SiO_4)$	Ромб.
	Силлиманит*	$Al(AlSiO_5)$	Ромб.

Группа	Минерал	Формула	Сингония
Ставролита	Ставролит	$\text{FeAl}_4(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_2$	Ромб.
Топаза	Топаз	$\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}$	Ромб.
Титанита	Титанит	$\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$	Трикл.
Хлоритоида	Хлоритоид	$\text{FeAl}_2(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})_2$	Мон.
Везувиана	Везувиан	$\text{Ca}_{19}\text{Al}_{10}\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4(\text{OH})_{10}$	Тетр.
Цоизита	Цоизит	$\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$	Ромб.
Эпидота	Клиноцоизит	$\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$	Мон.
	Эпидот	$\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Fe})(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$	Мон.
	Алланит-(Ce)	$(\text{CaCe})(\text{Al}_2\text{Fe})(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$	Мон.
	Пьемонтит	$\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Mn})(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$	Мон.
Мелилита	Акерманит	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$	Тетр.
	Геленит	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$	Тетр.
Гемиморфита	Гемиморфит	$\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ромб.
Лампрофиллита	Лампрофиллит	$\text{Na}_2\text{Sr}_2\text{Ti}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2\text{F}_2$	Мон.

* Силлиманит — цепочечный силикат. Отнесен к группе кианита только по составу.

Принцип строения ортосиликатов и диортосиликатов показан ранее на примере форстерита $(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_4)$ и гемиморфита $\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Перечень главнейших островных силикатов приведен в табл. 25.

Морфология и физические свойства

Островные силикаты часто образуются в виде хороших кристаллов (рис. 103), что объясняется их большой силой кристаллизации, обусловленной компактностью и простотой структур этих силикатов, многозарядностью анионных комплексов и значительной силой связей катионов, входящих в их состав. В виде изометричных хорошо ограненных кристаллов кубической сингонии (ромбодекаэдров и тетрагон-триоктаэдров) встречаются минералы группы гранатов. Идеально развитые дипирамидальные и призматические кристаллы тетрагональной сингонии образует циркон, в совершенных кристаллах ромбической сингонии обычно наблюдается топаз. Можно привести много примеров высокой степени идиоморфизма (совершенства) кристаллов островных силикатов. Сфен (в настоящее время — титанит) даже получил свое название за то, что он почти всегда встречается в виде идеально ограненных клиновидных кристаллов (от

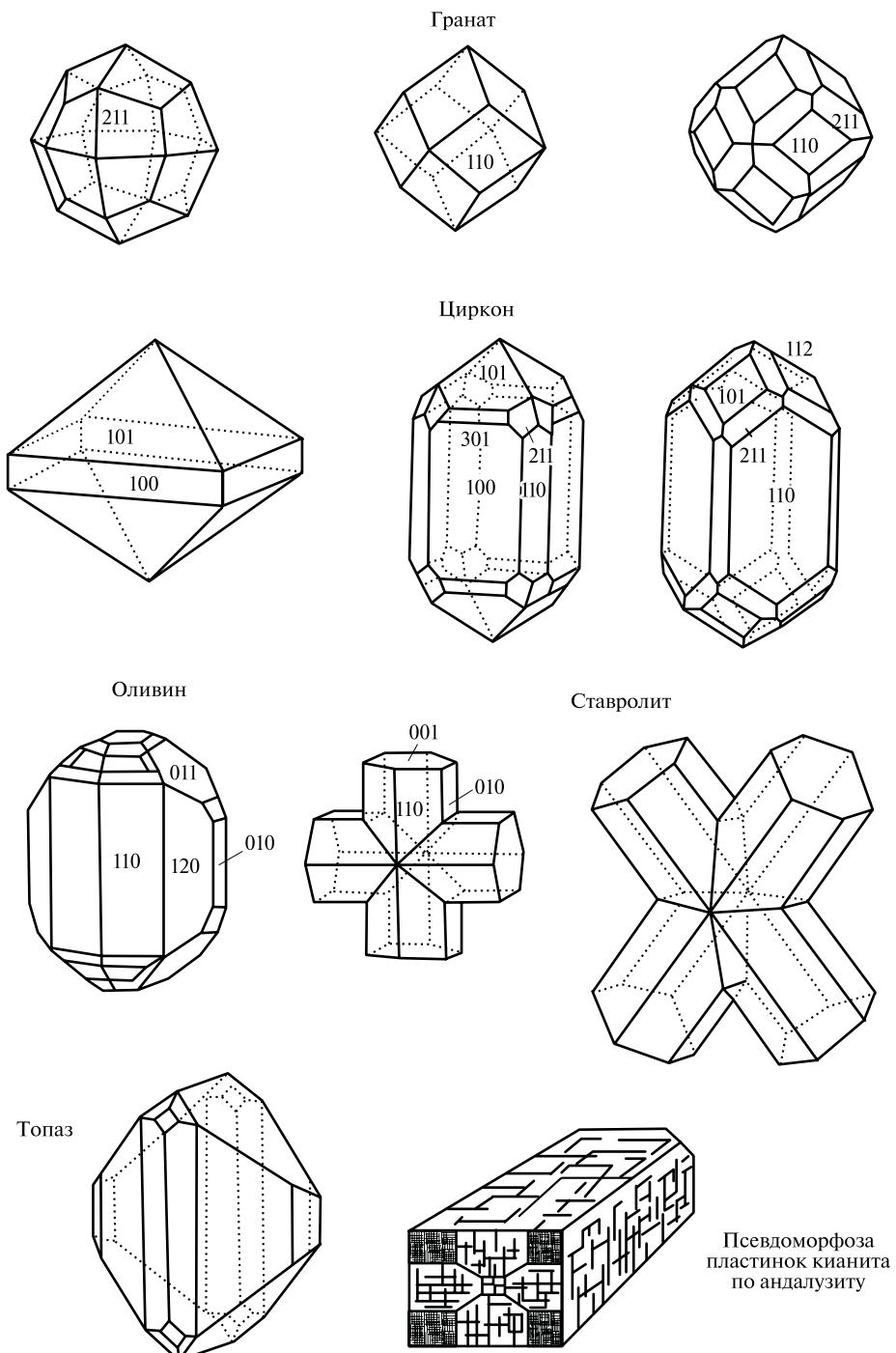


Рис. 103. Кристаллы некоторых островных силикатов

греч. *sphen* — клин). Из распространенных минералов, пожалуй, лишь минералы групп оливина и гумита редки в кристаллах.

Окраска островных силикатов обычно обусловлена присутствием в их составе в качестве главных и примесных компонентов элементов-хромофоров (Fe, Mn, Ti, V и Cr). Атомы двух- и трехвалентного железа вызывают при разных своих соотношениях зеленые (гроссуляр, эпидот), коричневые (андрадит, ставролит, титанит) цвета. Окрашенные марганцем и железом минералы имеют малиново-красный, лилово-красный цвет (альмандин). Железо в сочетании с титаном вызывает коричнево-черную окраску минералов, таков цвет шорломита. Хром обуславливает изумрудную, разной интенсивности окраску двух ювелирных гранатов: уваровита и демантоида (разновидность андрадита). Он же в сочетании с железом вызывает бордово-красную окраску драгоценных пиропов («богемских гранатов») — при особом сочетании количеств Cr и Fe эти гранаты меняют цвет от зеленых при дневном свете до красно-фиолетовых при искусственном освещении. Лишь в редких случаях встречаются бесцветные или белые островные силикаты — это химически чистые гроссуляр, форстерит, топаз, гемиморфит.

Компактность структуры и наличие в минералах небольших, но высокозарядных катионов проявляются в высокой плотности и твердости (от 6 до 8) этих минералов. Из-за большой твердости эти минералы черты не дают (они процараются бисквитную пластинку), даже у густо окрашенных минералов она чуть заметна.

Особенности условий образования

Островные силикаты — это минералы преимущественно высоких температур и давлений, т. е. минералы больших глубин. Главные типы месторождений — магматические и метаморфические горные породы и некоторые метасоматиты. Как исключение они образуются в приповерхностных условиях.

Магматические горные породы. В ультраосновных глубинных горных породах (оливинитах и перидотитах) главным минералом является оливин. О глубинном образовании этих пород свидетельствует то, что их ксенолиты выносятся из глубоких (в том числе мантийных) очагов зарождения при вулканических извержениях и при возникновении кимберлитовых трубок взрыва. Известны два полиморфа одного состава: форстерит $Mg_2(SiO_4)$ и «шпинель» $SiMg_2O_4$. Возможно, что вторая структурная модификация является главной в мантии как более плотная. В основных, средних, кислых горных породах островные силикаты играют роль акцессорных минералов — это некоторые минералы группы гранатов, циркон, титанит. В гранитных пегматитах образуются совершенные кристаллы топазов. Островные силикаты (циркон, титанит, лампрофиллит) — характерные минералы в щелочных горных породах, в тех разновидностях, которые содержат нефелин.

Метаморфические горные породы. В метаморфических горных породах островные силикаты нередко играют главную роль. Они образуются при региональном и контактовом метаморфизме. В регионально метаморфизованных породах (гнейсах и сланцах) типичны Fe-Al и Mg-Al гранаты (альмандин, пироп), ставролит, кианит, эпидот. В контактовых породах (скарнах) главными минера-

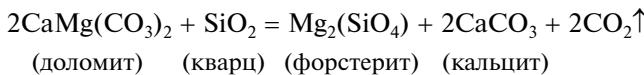
лами являются Ca-Al гранаты (гроссуляр, андрадит), большую роль играют в них везувиан и эпидот.

Метасоматиты. Островные силикаты встречаются только в некоторых высокотемпературных метасоматитах. Это, в первую очередь, альбититы и микроклиниты — участки сплошной гидротермальной переработки гранитов, сиенитов, нефелиновых сиенитов. К ним обычно приурочен циркон, торит или фенакит. Другой тип метасоматитов — грейзены, нередко они значительно обогащены топазом, иногда в некоторых разновидностях грейзенов присутствует фенакит.

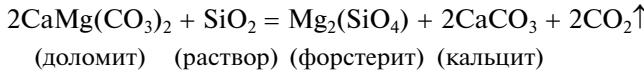
Приповерхностные условия образования. Типичны для виллемита и гемиморфита — минералов зоны окисления цинковых сульфидных руд.

Характеристика минералов

Группа оливина. Это группа минералов переменного состава, образующих непрерывный ряд изоморфных смесей от форстерита $Mg_2(SiO_4)$ до фаялита $Fe_2(SiO_4)$. Магнезиальный член ряда — форстерит — встречается в мраморах и некоторых типах скарнов в виде белых или желтых округлых зерен и бесформенных выделений со стеклянным или жирным блеском Твердость 6,5—7. Его появление в мраморах объясняется процессами регионального метаморфизма кварцсодержащих доломитов при реакциях типа



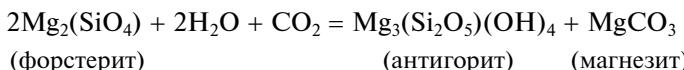
Образование форстерита в скарнах обусловлено привносом кремнезема высокотемпературными гидротермальными растворами

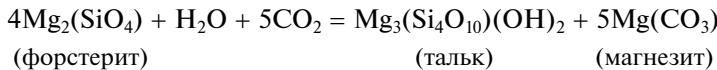


Методами термодинамики легко рассчитать значения температур и давлений, при которых происходит превращение исходных минералов в форстерит и кальцит. Форстерит обычно ассоциирует с кальцитом, зеленым и бесцветным флогопитом, магнетитом, шпинелью (черной и розовой), минералами группы гумита.

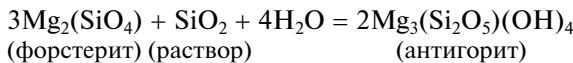
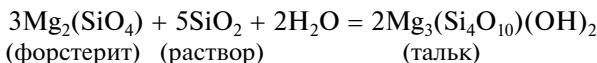
Промежуточные члены ряда встречаются в кимберлитах и базальтах в виде одиночных зерен, плохо образованных кристаллов и зернистых масс бутылочно-зеленого, бутылочно-коричневого цвета, полупрозрачных, со стеклянным блеском. Минералы ряда форстерит — фаялит являются также главной составной частью оливинитов и перidotитов. Из оливинов только фаялит встречается с кварцем. Он редок и образуется в некоторых скарнах, гранитных пегматитах, гранитах, метаморфических горных породах.

При гидротермальных процессах форстерит легко подвергается гидролизу и замещается минералами группы серпентина и тальком. Схематически эти реакции описываются, например, уравнениями:





Предполагается, что в реакциях могут участвовать также какие-то анионные формы кремния в гидротермальных растворах (здесь запись SiO_2 чисто условна):



Оливиниты используются как огнеупорное сырье, прозрачные зерна желтовато-зеленого форстерита (их называют хризолитом) — в качестве ограночного материала (т. е. как ювелирный камень). Узнаются с трудом. Требуется большой навык для уверенной диагностики минералов группы оливинов. В базальтах они привлекают внимание схожестью с осколками бутылочного стекла. В ультраосновных горных породах диагностирующим признаком является частое развитие по оливину более приметных минералов — талька и серпентина.

Фенакит $\text{Be}_2(\text{SiO}_4)$. Образует шестоватые, призматические белые кристаллы в гидротермальных фтор-бериллиевых рудах, где ассоциирует с полевым шпатом, берtrandитом, флюоритом. Твердость 7,5. В качестве ювелирного камня встречается в пегматитах в виде крупных бесцветных прозрачных кристаллов призматического и ромбоэдрического габитуса, ассоциирует здесь с бериллом, топазом, амазонитом.

Циркон $\text{Zr}(\text{SiO}_4)_4$. Кристаллическая структура типичная островная (рис. 104). В некоторых месторождениях встречаются разновидности циркона с различными

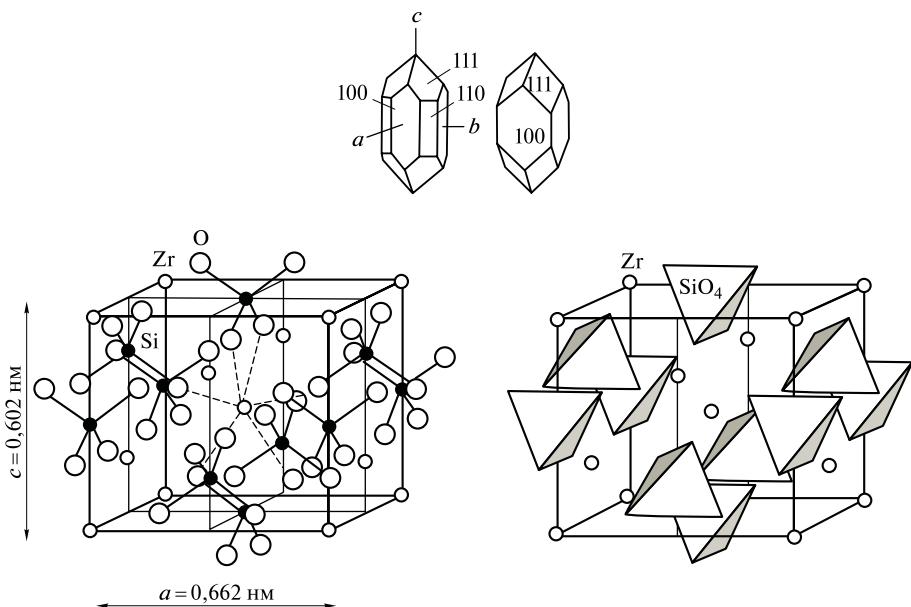


Рис. 104. Структура циркона

изоморфными примесями (Th, Ce, Hf, Nb, Ta, Al), иногда в больших количествах. Многим из них даны даже свои названия, хотя они лишние, если подходить к минералогической номенклатуре строго.

Циркон кристаллизуется обычно в виде идеально развитых тетрагональных кристаллов (см. рис. 103), обладающих хорошо проявленным свойством типоморфизма: в более щелочных горных породах образуются укороченные кристаллы, в кислых — удлиненные. Блеск на гранях алмазный. Цвет коричневый разных оттенков. Твердость 7–8.

Встречается во всех магматических горных породах, но особенно часто в нефелиновых сиенитах, сиенитах и их пегматитах. Радиоактивные разновидности циркона присутствуют в гранитных пегматитах. Обычен в альбититах. Очень прочен, поэтому накапливается в песках.

Промышленные концентрации (rossyppi) характерны в песчанистых осадочных горных породах (цирконовых песках). Используется как формовочный песок в металлургическом производстве, для получения оксида циркония, извлечения гафния. Прозрачные разновидности — красноватые (тицинты), зеленые, бесцветные — являются ювелирным камнем.

Циркон легко узнается по идеальной форме кристаллов, алмазному блеску, высокой твердости. Обогащенные ураном радиоактивные разновидности циркона (малахит, циртолит и др.) подвергаются метамиктному распаду. Они аморфизуются, ожелезняются, гидратируются. Увеличиваясь в объеме, метамиктные зерна циркона разбивают трещинами окружающие минералы, по ним происходит ожелезнение пород.

Коффинит U(SiO₄). Изоструктурен с цирконом и торитом. Кристаллы крайне редки. Обычен в почковидных агрегатах и тонкозернистых массах и смесях с другими минералами урана в некоторых месторождениях урана среди песчаников и других осадочных пород. Руда для получения урана.

Минералы группы гранатов. Это обширная группа минералов с общей формулой R₃²⁺R₂³⁺(SiO₄)₃. Выделяют три главные подгруппы гранатов по катионам типа R²⁺ и R³⁺: кальциевые — гроссуляр, андрадит, уваровит; алюминиевые — спессартин, альмандин, пироп, к ним же можно отнести и гроссуляр (он попадает в обе подгруппы); титановые — шорломит, а также обогащенная титаном разновидность андрадита (меланит).

Особое место занимает редкий гранат — кнорингит Mg₃Cr₂(SiO₄)₃, обнаруженный в кимберлитах в виде самостоятельной фазы и изоморфных примесей в пиропе. Есть и другие по составу гранаты — ванадиевые, циркониевые, гидрогранаты.

Гранаты образуют хорошие кристаллы в виде ромбододекаэдров и тетрагон-триоктаэдров или их комбинаций. Они имеют стеклянный или жирный блеск и высокую твердость (6,5—7,5). Для наиболее распространенных гранатов их цвета и типы месторождений указаны в табл. 26.

Альмандин является абразивным материалом. Пироп, уваровит, демантOID (хромсодержащий зеленый андрадит), железосодержащий гроссуляр — это ювелирные камни.

Гранаты легко узнаются по форме кристаллов, окраске, твердости. Поначалу трудно диагностировать лишь зеленые и коричневые гранаты ряда гроссуляр — андрадит в их сплошных, жирных по блеску плотных массах в скарнах и роговиках. Помогают в диагностике их высокая твердость и наличие в них мелких хорошо ограненных кристалликов граната вдоль кальцитовых жилок.

Таблица 26. Гранаты, их месторождения и типохимизм

Минерал	Формула	Цвет	Месторождения; ведущие химические элементы
Гроссуляр	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	Белый, зеленый, светло-коричневый	Скарны; Ca, Al, Fe, Si
Андрадит	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	Темно-коричневый, черный	Скарны; Ca, Fe, Al, Si
Уваровит	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$	Изумрудно-зеленый	Хромитовые руды в оливинатах; Si, Mg, Cr
Альмандин	$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	Красно-фиолетовый, малиновый	Сланцы, гнейсы, пегматиты; Si, Al, Ca, Na, Fe, Mn
Спессартин	$\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	Розовый	То же
Пироп	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	Бордово-красный	Кимберлиты, базальты, гнейсы, эклогиты; Si, Al, Mg (Cr)
Кнорингит	$\text{Mg}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$	Голубовато-зеленый	Кимберлиты; Si, Al, Mg (Cr)

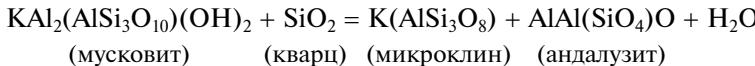
Группа гумита. К ней относятся несколько минералов, сходных по составу, структуре (см. рис. 6) и свойствам. Минералы ярко-рыжего, коричнево-рыжего цвета в бесформенных зернах и вкраплениях в мраморах. Ассоциируют с форстеритом, шпинелью, доломитом, привлекая своей окраской внимание к этим часто неприметным горным породам и тем самым облегчая обнаружение шпинели, форстерита и других минералов.

Группа кианита. К этой группе относятся три полиморфа: два островных силиката разной структуры — кианит $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ и андалузит $\text{AlAl}(\text{SiO}_4)\text{O}$, и ленточный алюмосиликат — силлиманит $\text{Al}(\text{AlSiO}_5)$. В кианите весь алюминий располагается в кислородных октаэдрах, в андалузите половина его находится в необычном (пятерном) окружении, а в силлиманите половина алюминия размещается в тетраэдрах. Поэтому плотность у кианита (3,5—3,7) выше, чем у двух других полиморфов (3,1—3,3 г/см³), так как чем больше координационное число атома, тем плотнее он упакован в структуре минерала между анионами (кислородом). С упаковкой связано и давление, при котором эти минералы стабильны: чем больше давление, тем более компактны структуры, и наоборот. На диаграмме (рис. 105) видно, что при любой заданной температуре и андалузит, и силлиманит полиморфно переходят в кианит при повышении давления.

Кианит встречается в виде удлиненно-таблитчатых, досковидных кристаллов, бесцветных и голубовато-синих, с перламутровым отливом на гранях; очень характерна явная анизотропия твердости этих пластин — поперек около 6,5, вдоль 4,5 (см. рис. 36), отсюда происходит и устаревшее название минерала — дистен, т.е. двоякотвердый. Реже кианит образует в сланцах игольчатые кристаллы серого цвета (от включений графита) и их шаровидные массы радиально-лучистого строения.

Андалузит встречается в брусковидных розовых, зеленых, серых кристаллах, силлиманит — в виде бесцветных иголочек.

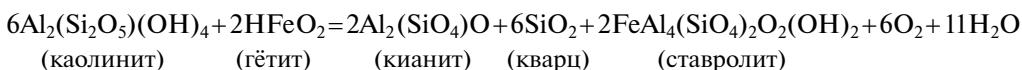
Минералы образуются метаморфическим путем при возрастании давления и температуры за счет богатых глиноземом кристаллических сланцев, например по реакциям типа



Сначала вместо слюды и кварца образуются микроклин и силлиманин или андалузит. При еще большем увеличении давления появляется кианит (см. рис. 105), поэтому в кристаллических сланцах иногда встречаются параморфозы кианита по андалузиту (см. рис. 103) как свидетельство нарастания давления в ходе метаморфизма, приводящего к полиморфным превращениям вещества состава Al_2SiO_5 .

Используются для получения огнеупоров в металлургии и керамической промышленности.

Ставролит $\text{FeAl}_4(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_2$. Специфический минерал кристаллических биотитовых и других сланцев. Встречается в виде коричневых и черных хорошо ограниченных призматических кристаллов (часто это пойкилокристаллы) и их кре-стообразных сростков. Твердость 7—7,5. Ассоциирует с биотитом, кианитом (или силлиманином), кварцем, альмандином. Образуется в процессах регионального метаморфизма, вероятно, глинистых (с каолинитом и лимонитом) пород по ре-акциям типа



Топаз $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$. Сингония ромбическая. Кристаллы призматического об-лика с продольной (вдоль удлинения) штриховкой и совершенной поперечной спайностью по пинакоиду {001} (рис. 106). Реже встречается в шестоватых агрегатах и бесформенных выделениях. Блеск сильный стеклянный. Кристаллы про-зрачные, бесцветные, голубые, винно-желтые, часто с секториально-зональным и полосчатым распределением цветов в теле кристалла (рис. 107). Неравномер-ность окраски вызвана обычной для кристалла причиной — разной адсорбцион-ной способностью граней в отношении изоморфных примесей, но в кристаллах топаза она проявлена очень эффектно. Границы призмы и пирамиды их нарастания обычно голубые (окрашены двухвалентным железом), пирамиды нарастания на-клонных граней (ромбической дипирамиды и др.) винно-желтые (от примеси трехвалентного железа), за гранью пинакоида, рассекая весь кристалл, тянется прозрачная бесцветная полоса (пинакоид вообще не адсорбирует атомы железа). Высокая твердость (8).

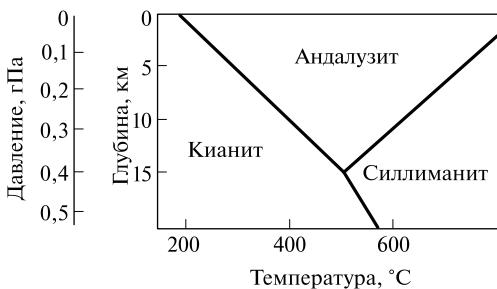


Рис. 105. Границы устойчивости минера-лов группы кианита

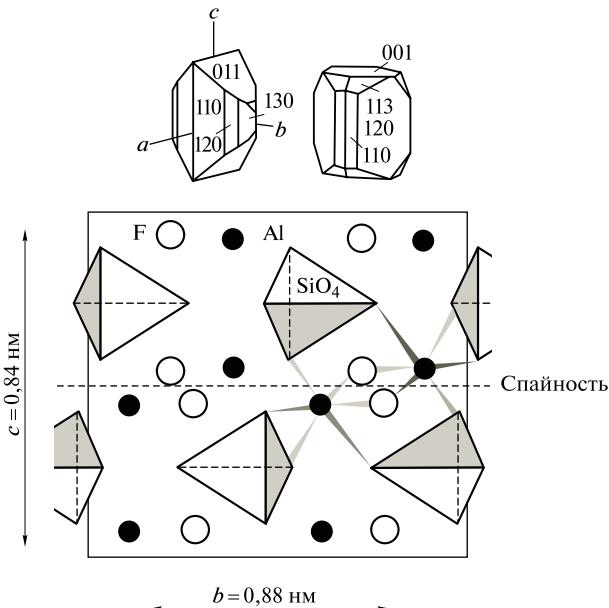
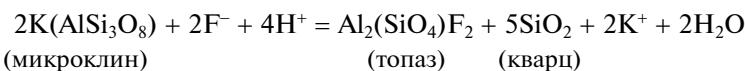


Рис. 106. Структура топаза

Образуется в гранитных пегматитах (в их занорышах встречаются особо большие кристаллы топаза массой до 10 кг и более). Является характерным минералом грейзенов, где присутствует либо в зернистой массе грейзена, либо в жилках и пустотах в форме хорошо ограненных кристаллов и шестоватых агрегатов. Известны гидротермальные кварцевые гнезда с топазом в известняках.

Образование топаза в кварцево-слюдяных грейзенах объясняют воздействием на полевые шпаты высокотемпературных гидротермальных (и флюидотермальных) растворов, обогащенных фтором. Схематически это можно изобразить уравнением



Добывается как ювелирный камень.

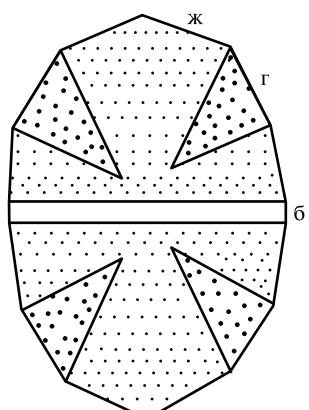


Рис. 107. Пример неравномерной окраски драгоценного топаза в поперечном срезе кристалла:
ж — желтый; г — голубой; б — бесцветный

Легко узнается по твердости, форме кристаллов, их штриховке и перпендикулярной к ней спайности. От кварца отличают по форме кристаллов, большей плотности топаза — 3,6 против 2,65 г/см³ (его так и называют — тяжеловес), направлению штриховки (у кварца она поперек удлинения кристаллов), спайности (у кварца ее нет) и более сильному блеску. От берилла отличается по спайности.

Титанит CaTi(SiO₄)O. Широко распространен в природе, встречается в разных горных породах в виде акцессорного минерала, т. е. такого, который слагает менее 1 % объема горной массы. Большие скопления (до 5 и даже 50 %) образует лишь в нефелиновых сиенитах и их пегматитах. Здесь он легко узнается по клиновидным (как раздутые почтовые конверты) кристаллам коричневого цвета, с сильным стеклянным (до алмазного) блеском и грубой отдельностью; реже встречаются небольшие желтые, медово-желтые лучистые агрегаты игольчатого титанита. Твердость 5—5,5.

Везувиан Ca₁₉Al₁₀Mg₃(SiO₄)₁₀(Si₂O₇)₄(OH)₁₀. Характерный минерал скарнов. Узнается по тетрагонально-призматическим кристаллам и их шестоватым агрегатам коричневого, серо-коричневого, коричнево-бурого, зеленого цвета. Встречается в скарнах, кроме того, в бесформенных выделениях коричневого, зеленовато-желтого цвета, неотличимых на вид и по твердости от андрадита и гроссуляра, если в этих массах нет кристаллов (в этом случае минералы различают по их оптическим свойствам с помощью микроскопа).

Цоизит Ca₂Al₃(SiO₄)(Si₂O₇)O(OH). Кристаллизуется в ромбической сингонии. Полиморф клиноциозита. Встречается в шестоватых и призматических кристаллах; обычно образует плотные или мелкозернистые агрегаты. Цвет светло-серый, зеленовато-серый, зеленый, редко красный. Блеск стеклянный. Чешуя белая. Спайность совершенная по {010}. Твердость 6—6,5. Плотность 3,15—3,36 г/см³. Встречается в актинолитовых сланцах, зеленокаменных и глаукофановых породах, а также в измененных габброидах и гранодиоритах. Ассоциирует с кварцем, эпидотом, везувианом, халькопиритом, магнетитом и др.

Цоизит входит в состав соссюрита, продукта гидротермального изменения основных плагиоклазов. Тулит (ярко-розовая разновидность цоизита) и танзанит (синевато-фиолетовая, ванадийсодержащая разновидность) используются как поделочные и ювелирные камни.

Группа эпидота. В группу входят три изоструктурных минерала с общей формулой R₂R₃(SiO₄)(Si₂O₇)O(OH) — клиноциозит, эпидот, алланит. Все они кристаллизуют в моноклинной сингонии. Клиноциозит встречается в серых, зеленоватых уплощенных длинных кристаллах вместе с горным хрусталем в жилах альпийского типа и кристаллических сланцах. Эпидот — широко распространенный минерал зеленых сланцев и скарнов, где он образует шестоватые, продольно исштрихованные кристаллы со стеклянным блеском неповторимого в других минералах, очень специфического фисташково-зеленого, шиннатно-зеленого (как зеленые щи) цвета. Твердость 6—6,5. Он образуется также как вторичный минерал по анортиту-битовниту. Третий минерал — алланит — встречается в гранитах и гранитных пегматитах в виде длиннопризматических коричневых и черных кристаллов, часто метамиктно расплавившихся — в этом случае они kleеподобные, аморфные, со смоляным блеском, вокруг них происходит побурение и растрескивание породы.

Гемиморфит Zn₄(Si₂O₇)(OH)₂H₂O (см. рис. 98). Входит в состав окисленных цинковых руд как один из продуктов изменения сфалерита. Часто выделяется в

пустотах и трещинах масс бурого железняка в виде нежно-белых игольчатых, уплощенно-шестоватых, волосовидных кристаллов и их параллельно-игольчатых корок. Используется как один из компонентов цинковых руд. Узнается с трудом, при большом навыке. Своеобразны кристаллы гемиморфита: они не одинаковы на разных концах — с одного конца остроконечные, с другого как бы срезанные по-перек гранью моноэдра. Отсюда происходит и название минерала (от греч. *hemi* — половина и *morphe* — форма), т. е. наполовину оформленный, неодинаковый на разных концах.

Лампрофиллит $\text{Na}_2\text{Sr}_2\text{Ti}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2$. Встречается в щелочных (нефелиновых) горных породах и щелочных пегматитах. Образует одиночные удлиненно-пластинчатые кристаллы и их радиально-лучистые сростки. Внешне неотличим от астрофиллита $\text{K}_2\text{NaFe}_7\text{Ti}_2(\text{Si}_8\text{O}_{26})(\text{OH})_4\text{F}$. Оба имеют бронзовый цвет, металловидный блеск и слюдоподобную спайность. Различаются по оптическим свойствам с помощью микроскопа.

Глава 18

КОЛЬЦЕВЫЕ СИЛИКАТЫ

Общие сведения. Особенности структур

Подкласс кольцевых силикатов объединяет сравнительно небольшое число редких в природе минералов. Среди них только два минерала — турмалин и берилл — играют в некоторых случаях роль второстепенных, а иногда и даже главных минералов ряда минеральных месторождений.

Основой кристаллических структур кольцевых силикатов являются одно- или двухъярусные тройные, четверные, шестерные, девятерные кольца тетраэдров. Турмалин и берилл характеризуются шестерными одноярусными кольцами, но разной конфигурации.

В турмалине все тетраэдры в кольце лежат своими основаниями в одной плоскости, вершины обращены в одну сторону (см. рис. 99, *г*), сечение кольца не просто шестиугольное, а дитригональное. В структуре минерала кольца ориентированы одинаково — вершинами тетраэдров вверх. Структура получается резко асимметричной по строению и свойствам, а кристалл турмалина имеет дитригональное сечение и неодинаковые концы. Они растут с неодинаковой скоростью, по-разному адсорбируют вещество, в том числе пигментирующие изоморфные примеси, и потому нередко различны по цвету; из-за асимметрии структуры в турмалине хорошо проявлен пироэлектрический эффект.

В бериллах кольцо гексагональное с горизонтальной плоскостью симметрии (см. рис. 99, *в*), оба конца кристаллов берилла одинаковые по огранке и свойствам.

Таблица 27. Минералы подкласса силикатов кольцевой структуры

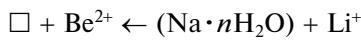
Группа	Минерал	Формула	Сингония
Берилла	Берилл	$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	Гекс.
Кордиерита	Кордиерит	$\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$	Ромб.
Диоптаза	Диоптаз	$\text{Cu}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Триг.
Турмалина	Дравит	$\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$	Триг.
	Шерл	$\text{NaFe}_3^{2+}\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$	Триг.
	Увит	$\text{CaMg}_3(\text{Al}_5\text{Mg})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$	Триг.
	Эльбайт	$\text{Na}(\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{1,5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$	Триг.
Эвдиалита	Эвдиалит	$\sim\text{Na}_{12}\text{Ca}_6\text{Fe}_3^{2+}\text{Zr}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)_2(\text{Si}_9\text{O}_{24})(\text{OH})_3)_2$	Триг.
Аксинита	Аксинит	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2^{2+}\text{Al}_4(\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{30})(\text{OH})_2$	Трикл.

В эвдиалитах сочетаются кольца двух типов — трехчленные $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ и девятерные $(\text{Si}_9\text{O}_{27})^{18-}$. Значительно более сложна структура кордиерита — в ней есть шестерные и четверные кольца, соединяющиеся друг с другом через общие тетраэдры в единый каркас. Таким образом, это минерал и кольцевой, и каркасной структуры.

Кольца в структуре минералов скрепляются катионами, внутри колец нередко располагаются дополнительные анионы $(\text{OH})^-$ или молекулярная вода. В целом структуры кольцевых силикатов сложные и неплотные. Сингония минералов определяется геометрией их колец. Преобладают тригональные и гексагональные минералы. Кордиерит — ромбический, псевдогексагональный минерал. Классификация кольцевых силикатов дана в табл. 27.

Характеристика минералов

Берилл. Обычны кристаллы явно гексагональной сингонии. Кристаллическая структура сложена кольцами (рис. 108), соединяемыми атомами бериллия (координационное число 4) и алюминия (координационное число 6) (рис. 109). Кольца располагаются друг под другом, так что образуются сквозные каналы, проходящие вдоль кристалла. В этих каналах могут размещаться дополнительные (как бы сверх идеальной формулы) катионы щелочных металлов и молекулы воды, так что наблюдается многоатомный гетеровалентный изоморфизм с образованием твердых растворов внедрения по схемам (\square — вакантная позиция в канале):



В бериллах алюминий, кроме того, может замещаться в ограниченных количествах марганцем, трехвалентными железом и хромом, а бериллий и кремний — микроколичествами железа. Цвет разнообразный: голубой (примесь Fe в позициях бериллия, см. табл. 14) у аквамаринов; зеленый у обычных бериллов (за счет железа в позициях алюминия); водянисто-белый, молочный у щелочных безжелезистых бериллов; яркий изумрудно-зеленый (примесь хрома) у изумрудов; розовый (за счет марганца) у воробьевита и морганита; желтый (за счет железа в позициях кремния, см. табл. 14) у гелиодоров. Блеск всегда стеклянный на гранях, в изломе жирный.

Форма кристаллов берилла гексагонально-призматическая (см. рис. 108). Обычна штриховка по их удлинению. Твердость 7—8.

У берилла хорошо проявлено свойство типохимизма — зависимости химического состава минерала от условий его образования. Железистые бериллы (зеленые, голубые) образуются в гранитных пегматитах, альбититах, замещающих гранит, в грейзенах, высокотемпературных гидротермальных месторождениях с касситеритом, молибденитом и вольфрамитом. Щелочные бериллы (бесцветные, молочно-белые) обычны в гранитных пегматитах натриево-литиевого типа. Хромовые бериллы (изумруды) встречаются в двух специфических типах месторождений: берилло-флюорито-слюдистых метасоматитах по ультраосновным породам (Урал)

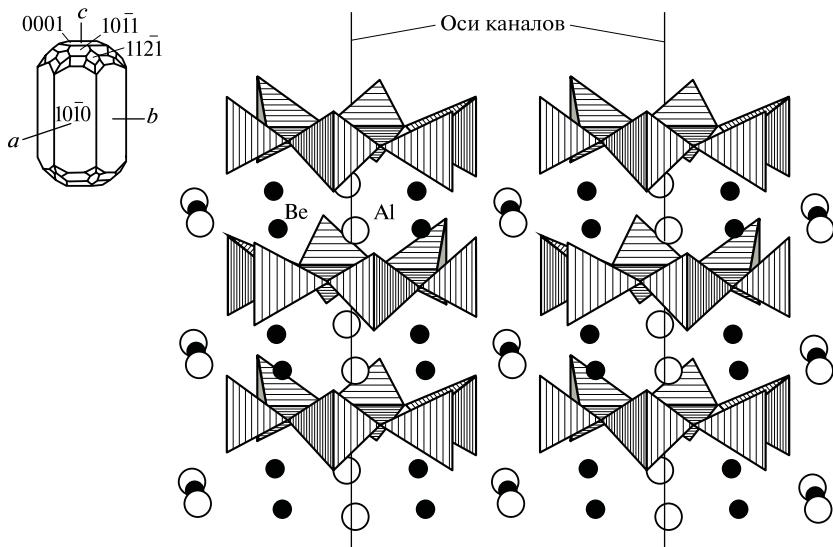


Рис. 108. Структура берилла

и кварцево-альбитовых с карбонатами редких земель жилах среди битуминозных известняков (Южная Америка). Берилл и его разновидности используются для извлечения бериллия и как драгоценный камень. Легко узнается по форме кристаллов, зеленому, голубовато-зеленому цвету. Щелочные молочно-белые бериллы малозаметны, поначалу их легко спутать с кварцем.

Кордиерит ($Mg, Fe)_2Al_3(AlSi_5O_{18}$). Трудно диагностируемый минерал, встречается в виде округлых мельчайших зерен (2–3 мм) в метаморфических горных

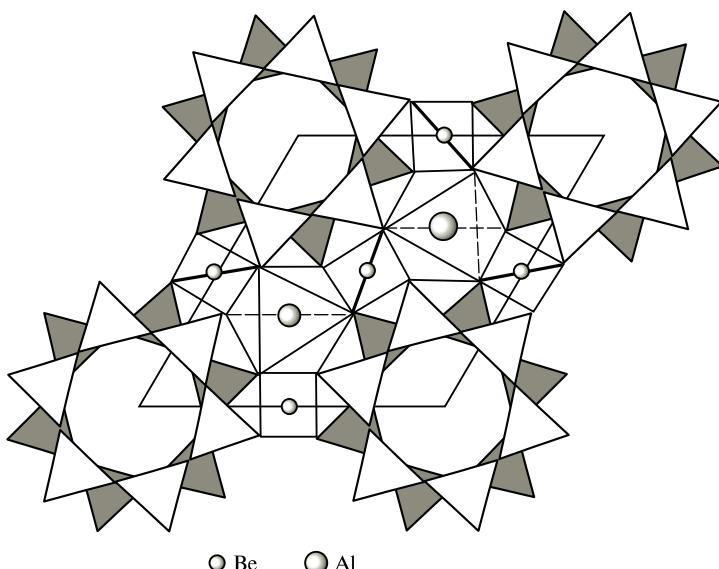


Рис. 109. Координация бериллия и алюминия в структуре берилла

породах — кристаллических сланцах, гнейсах, роговиках. Характерны чернильно-синий цвет и полупрозрачность. Твердость 7—7,5. По цвету легко узнается в крупных кристаллах, в них иногда заметен ди- и даже трихроизм.

Группа турмалина. В группе объединены несколько минеральных видов с общей формулой $X_{0-1}Y_3Z_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_4$, где $X = Ca, Na; Y = Mg, Li, Al, Fe^{3+}, Mn; Z = Al, Fe^{2+}, Cr$. Наиболее распространены шерл и эльбант.

Главные блоки структуры турмалинов — это шестерные кольца кремнекислородных тетраэдров и анионные группировки $(BO_3)^{3-}$ (рис. 110), типичные для самостоятельных минералов бора — островных боратов с радикалом $(BO_3)^{3-}$ (см. гл. 23), поэтому турмалины можно называть борато-силикатами. Сингония турмалина тригональная, явно видная в его кристаллах. Кристаллы дитригонально-призматические, шестоватые, с грубой штриховкой по удлинению, характерным поперечным сечением в виде сферического треугольника. По концам они ограниченны с одной стороны гранями пирамид, с другой — гранью моноэдра и пирамид (рис. 111). Части радиально-лучистые агрегаты («турмалиновые солнца»). Цвет черный (за счет железа) у шерла; белый и розовый (за счет изоморфных примесей марганца) у эльбанта; синий, зеленый, коричневый у других по составу минеральных видов и разновидностей турмалина. Очень характерны многоцветные (полихромные) кристаллы и кристаллы с зональным распределением окраски. Есть кристаллы, в которых состав отдельных зон и частей кристалла отвечает разным минеральным видам, например эльбанту и дравиту. Блеск сильный стеклянный на гранях, жирный в изломе. Твердость 7,5. Спайности нет. Хрупок, характерны поперечные трещины, нередко залеченные кварцем.

Турмалины встречаются в гранитах, гранитных пегматитах, грейзенах, высокотемпературных гидротермальных кассiterито-кварцевых жилах, сланцах и гнейсах. Везде обыччен черный железистый турмалин, но в гранитных пегматитах со спо-

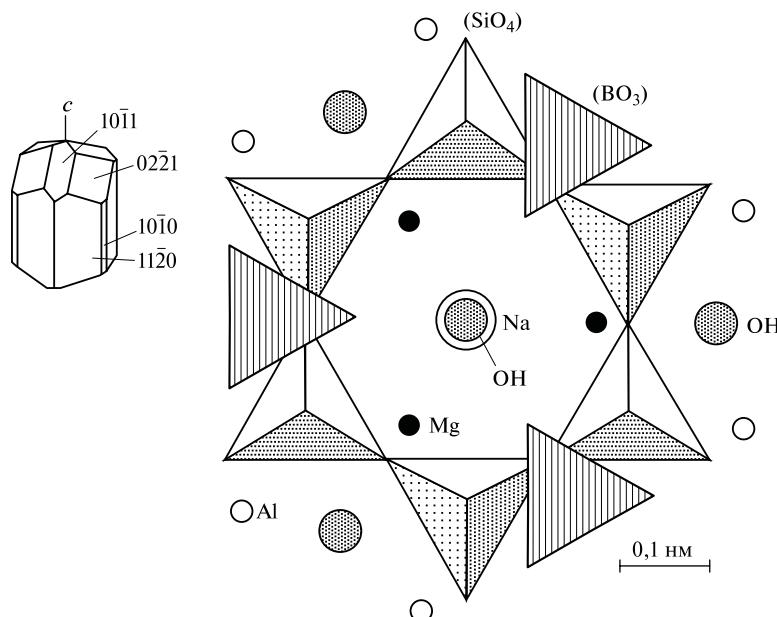


Рис. 110. Структура турмалина

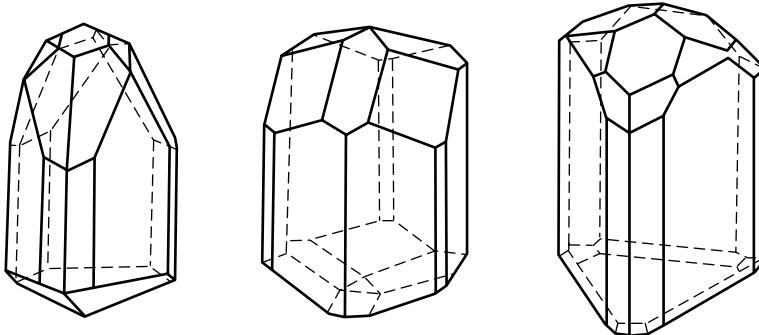


Рис. 111. Форма кристаллов турмалина

думеном и грейзенах кроме него встречаются розовый алюминиево-литиевый турмалин (эльбант) и многоцветные (полихромные) кристаллы турмалина. Эльбант обладает свойством типохимизма и является хорошим минералогическим индикаторным признаком указанных типов месторождений.

Все турмалины легко узнаются по форме кристаллов, их поперечному разрезу (дитригоны и сферические треугольники), твердости, отсутствию черты.

Эвдиалит. Сложный кольцевой силикат циркония, железа, марганца с тройными и девятерными кольцами. Кристаллы толстотаблитчатые явно видной тригональной сингонии. Чаще образует изометричные зерна, вкрапленные в другие минералы. Цвет малиново-красный (за счет марганца), коричневый (при преобладании железа). Блеск стеклянный, жирный. Твердость 5,5.

Образуется в нефелиновых сиенитах и их пегматитах. При больших скоплениях является рудой (пока потенциальной) для получения циркония.

Легко узнается по малиновому цвету, ассоциации с нефелином, астрофиллитом, лампрофиллитом. От альмандина отличается меньшей твердостью и тем, что ассоциирует не с кварцем, как альмандин, а с нефелином.

Глава 19

ЦЕПОЧЕЧНЫЕ СИЛИКАТЫ

Общие сведения

К подклассу цепочечных силикатов относятся волластонит, родонит, пироксены и некоторые другие минералы. Главные из них и по распространенности вообще — пироксены (энстатит, диопсид, геденбергит, эгирин и др.). Они слагают около 16,5 об.% земной коры.

В кристаллических структурах всех цепочечных силикатов имеются линейные (цепочечные) бесконечные группировки тетраэдров с разным ритмом их повторяемости, например: 2 — у пироксенов, 3 — у волластонита, 5 — у родонита (см. рис. 100). Пироксены характеризуются значительными вариациями их состава, поэтому далее их кристаллохимические особенности рассмотрены более подробно. Классификация цепочечных силикатов дана в табл. 28.

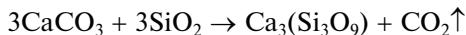
Таблица 28. Минералы подкласса силикатов цепочечной структуры

Группа	Минерал	Формула	Сингония
Пироксенов	См. табл. 29		
Волластонита	Волластонит	$\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$	Трикл.
	Пектолит	$\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH}))$	Трикл.
Родонита	Родонит	$\text{CaMn}_4(\text{Si}_5\text{O}_{15})$	Трикл.
Астрофиллит	Астрофиллит	$\text{K}_2\text{NaFe}_5\text{Mn}_2\text{Ti}_2(\text{Si}_4\text{O}_{13})_2(\text{OH})_7$	Трикл.

Волластонит и родонит

Каждый из рассматриваемых здесь минералов характеризуется своим типом цепочки (см. рис. 100), отличным от пироксеновой. У волластонитовой цепочки период повторяемости равен 3 и формула анионного радикала — $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$, у родонита — $(\text{Si}_5\text{O}_{15})^{10-}$. Цепочки компонуются в структуре минералов параллельно друг другу и соединяются атомами двухвалентных элементов — Ca, Mn.

Волластонит $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$. Минерал встречается в виде белых уплощенных и игольчатых кристаллов и их радиально-лучистых сростков. Блеск стеклянный, иногда шелковистый. Спайность совершенная вдоль удлинения. Твердость 5 — 5,5. Волластонит встречается главным образом в мраморах и скарнах в ассоциации с кальцитом, диопсидом, гроссуляром, tremolитом, везувианом, эпидотом и другими минералами. Образуется в результате реакции



Используется при изготовлении высокосортных цементов.

Родонит $\text{CaMn}_4(\text{Si}_5\text{O}_{15})$. Родонит встречается в тонкозернистых сплошных массах красивого розового цвета с черными пятнами и дендритами пиролюзита MnO_2 , гнездами и жилками различных гидроксидов марганца. Твердость 6—6,5. Образуется при метаморфизме осадочных месторождений марганца и в скарнах. Как главный компонент входит в состав ценного поделочного камня орлеца — это смесь родонита, других силикатов и карбонатов марганца и пиролюзита.

Кристаллохимические особенности пироксенов

Пироксены по составу чаще всего являются силикатами магния, железа, кальция и натрия. В некоторых случаях, обычно в ассоциации с натрием, в пироксены входит алюминий. Он занимает позиции или магния, или кремния. Наконец, есть литиевый пироксен. Формулы пироксенов приведены в табл. 29.

Кристаллическая структура. В структуре пироксенов имеются бесконечные цепочки $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$. Они ориентированы параллельно друг другу вдоль вытянутости кристаллов и группируются попарно (рис. 112). Внутри каждой пары цепочки соединяются через вершины тетраэдров катионами $M1$, они имеют октаэдрическую координацию. В этой позиции в диопсиде и энстатите находится Mg . Каждая пара так устроенных цепочек соединяется с соседней парой катионами $M2$. Катионы $M2$ имеют восемерную координацию. В диопсиде здесь находится Ca , а в энстатите — еще один Mg . Цепочки могут иметь немного разный угол изгиба, их пары могут быть сдвинутыми чуть по-разному вдоль оси с кристалла. Поэтому среди пироксенов есть ромбические и моноклинные минералы, а среди них — несколько различающиеся структурные модификации.

Классификация пироксенов исходит из их стандартной кристаллохимической формулы $\text{AB}(\text{T}_2\text{O}_6)$. В ней А означает Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ и Li^+ . Это позиция

Таблица 29. Минералы группы пироксенов

Минерал	Формула	Сингония
<i>Mg-Fe пироксены</i>		
Энстатит	$\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$	Ромб.
Ферросилит	$\text{Fe}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$	Ромб.
Клиноэнстатит	$\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$	Мон.
Клиноферросилит	$\text{Fe}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$	Мон.
<i>Ca пироксены</i>		
Диопсид	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	Мон.
Геденбергит	$\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	Мон.
Йохансенит	$\text{CaMn}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	Мон.

Минерал	Формула	Сингония
<i>Na</i> пироксены		
Жадеит	NaAl(Si ₂ O ₆)	Мон.
Эгирин	NaFe(Si ₂ O ₆)	Мон.
Космохлор	NaCr(Si ₂ O ₆)	Мон.
<i>Li</i> пироксены		
Сподумен	LiAl(Si ₂ O ₆)	Мон.

M2 кристаллической структуры. В — это Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ и Cr³⁺ в позиции *M1*, а Т — Si⁴⁺ и Al³⁺ в тетраэдрах цепочек. По преобладающему катиону в позиции А выделяют магнезиально-железистые, кальциевые, натриевые и литиевые пироксены (см. табл. 29).

Магнезиально-железистые пироксены кристаллизуются в ромбической (энстатит и ферросилит) и моноклинной (клиноэнстатит и клиноферросилит) сингониях. Раньше промежуточные составы ряда энстатит Mg₂(Si₂O₆) — ферросилит Fe₂(Si₂O₆) трактовались как самостоятельные минералы (бронзит, гиперстен и феррогиперстен), в настоящее время они считаются химическими разновидностями Mg-Fe пироксенов, и эти три термина не рекомендуется употреблять как названия особых минералов, поскольку таких минералов нет.

Кальциевые пироксены включают в себя широко распространенные минералы непрерывного ряда диопсид CaMg(Si₂O₆) — геденбергит CaFe(Si₂O₆). К кальциевым относится также и более редкий пироксен йохансенит CaMn(Si₂O₆).

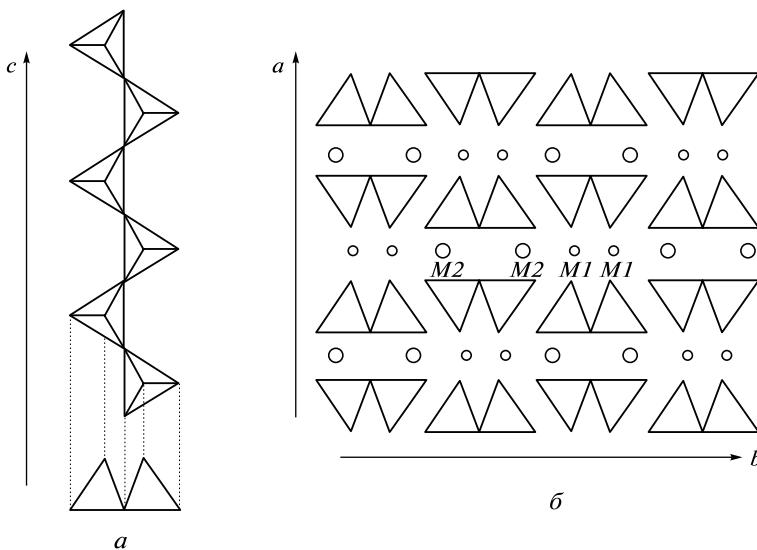


Рис. 112. Схемы строения цепочек (*a*) и их попарного расположения в структуре пироксенов (*b*)

Натриевые пироксены представлены эгирином $\text{NaFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ и жадеитом $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, а **литиевые** — сподуменом $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$.

Изоморфизм. Реальный состав пироксенов всегда более сложен, чем их идеальные формулы. Особняком стоит только сподумен, его состав наименее чист.

Более подробно явления изоморфизма в пироксенах можно представить так. Пусть в качестве исходных условно приняты формулы клиноэнстатита и диопсида. В диопсиде может быть алюминий в структурных позициях *M1* и *T* за счет изоморфизма по схеме $\text{Mg}^{2+} + [\text{Si}^{4+}] \leftarrow \text{Al}^{3+} + [\text{Al}^{3+}]$. В пределе получается формула гипотетического минала $\text{CaAl}(\text{AlSiO}_6)$. Вхождение натрия в диопсид осуществляется по схемам $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+}$ или $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Na}^+ + \text{Fe}^{3+}$. В предельном случае получаются минералы жадеит $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ и эгирин $\text{NaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$.

Литий (Li^+) по размеру радиуса (0,078 нм) соизмерим с Mg^{2+} и потому легко заменяет его в силикатах, в частности — в пироксенах по схеме $\text{Mg}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Li}^+ + \text{Al}^{3+}$. Отсюда формула и структура литиевого пироксена выводится из формулы чисто магнезиального минерала — клиноэнстатита. В итоге получается сподумен $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$.

В пироксены могут входить также ванадий, хром, никель, титан и др. Они присутствуют в разных количествах — от примесных до образования самостоятельных пироксенов.

Минальный состав пироксенов

Как видно, химический состав пироксенов сложен и переменен. Его обычно пересчитывают на миналы и изображают для наглядности с помощью разных диаграмм (см. гл. 4). Наиболее просты равносторонние треугольники (см. рис. 7). В их вершинах располагают три наиболее важных по количеству минала. Каждому пироксену отвечает своя точка, но ее положение никак не отражает, в каких количественных соотношениях находятся четвертый, пятый и другие миналы.

Состав наиболее распространенных Ca-Mg-Fe пироксенов по устойчивой петрографической традиции изображают в треугольнике $\text{CaSiO}_3-\text{MgSiO}_3-\text{FeSiO}_3$ (рис. 113). В нем точки пироксенов вписываются в трапецию. Ее основание отвечает ряду клиноэнстатит — клиноферросилит, верхняя линия — ряду диопсид — геденбергит. Между ними ложатся точки состава промежуточных пироксенов, традиционно называемых авгитами и пижонитами. Но треугольник $\text{CaSiO}_3-\text{MgSiO}_3-\text{FeSiO}_3$ не учитывает наличие в структуре пироксенов позиций *M1* и *M2*. Кроме того, реальный состав природных минералов намного сложнее, чем тройные смеси трех несуществующих пироксенов: CaSiO_3 , MgSiO_3 и FeSiO_3 .

Другой способ — это изображение минального состава пироксена с помощью двух или нескольких треугольников. В качестве одного из примеров на рис. 114 показан такой способ изображения состава для моноклинных Ca-Mg-Fe-Na пироксенов. Точки составов, во-первых, покрывают правый большой треугольник, во-вторых, они располагаются у жадеитовой вершины и, в-третьих, образуют рой посередине линии диопсид — жадеит. Пустые поля указывают на разрывы в изоморфных рядах и сериях пироксена (в объеме имеющейся выборки химических анализов). Чертеж прост и нагляден.

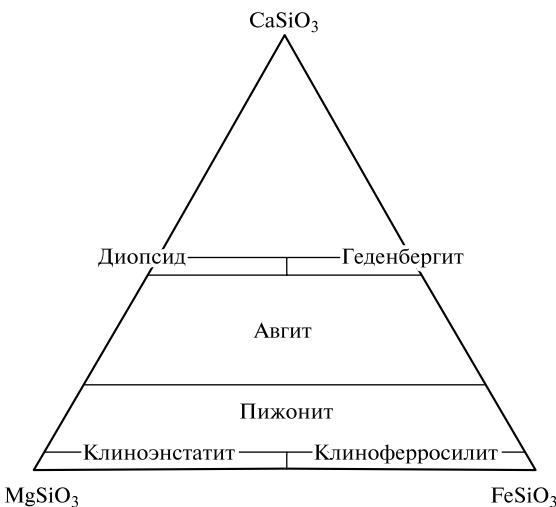


Рис. 113. Ориентировочные поля состава наиболее распространенных пироксенов

На рис. 113 и 114 не учтен тот обычный факт, что в составе пироксенов может иметься Al, замещающий собой Si в цепочках $(Si_2O_6)^{4-}$. Его можно вписать в гипотетический минал типа $CaAl(AlSiO_6)$ и др. Тогда треугольники на рис. 113 и 114 должны быть заменены специальными квадратными диаграммами или тетраэдрами.

Здесь не рассматриваются приемы их построения и чтения. Они описаны в учебных пособиях В. В. Доливо-Добровольского и Ю. Л. Гульбина (2002, с. 26—28) и В. Г. Кривовичева и А. А. Золотарёва (2002, с. 52—53).

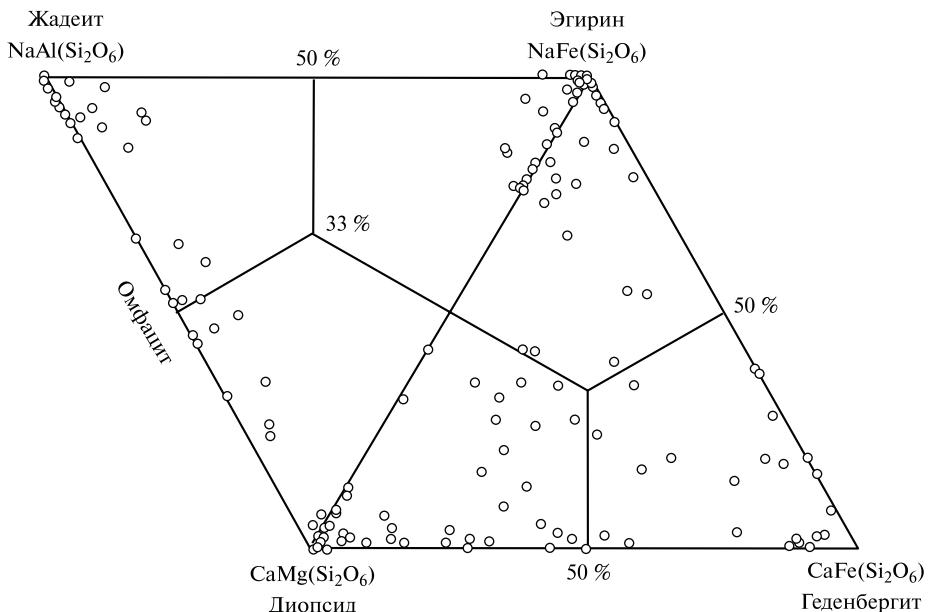


Рис. 114. Вариации состава моноклинных Ca-Na пироксенов (А. Г. Булах, А. А. Золотарёв, 2000)

Пироксен называют по миналу, преобладающему в его составе. Но есть термины, не подчиняющиеся этому правилу и пришедшие из старых номенклатурных традиций. Они рассмотрены далее (см. с. 196).

Морфология и свойства пироксенов

Морфологически кристаллы пироксенов вытянуты вдоль цепочек и имеют призматический габитус диопсида. На кристаллах (см. табл. 32) обычно наиболее развиты ромбическая призма *m* и три пинакоида *a*, *b*, *c*. У ромбических пироксенов верхний пинакоид горизонтален, формула симметрии кристалла $3L_23PC$, у моноклинных минералов этот пинакоид наклонен к наблюдателю под углом около $15 - 20^\circ$, поэтому симметричность кристалла снижается до L_2PC . Угол между гранями призмы *m* составляет около 90° .

Для кальциевых и магниевых пироксенов (диопсид, энстатит и др.) характерны зернистые агрегаты и агрегаты короткопризматических кристаллов, железистые (эгирин, геденбергит) образуют шестоватые, игольчатые кристаллы, радиально-лучистые агрегаты. Цвет минералов обычно определяется содержанием в них железа и меняется от белого (сподумен, идеальный диопсид) через зеленый (диопсид) до зелено-черного (геденбергит). Как исключение у редких хромсодержащих разновидностей диопсидов он яркий изумрудно-зеленый. Иногда у сподумена с примесью марганца цвет розоватый, очень светлый. Блеск у пироксенов стеклянный, с металловидным или перламутровым отливом у ромбических пироксенов. Твердость 5,5 – 6.

Спайность у пироксенов проходит в двух направлениях (параллельно граням призмы) под углом около 90° (рис. 115, *a*).

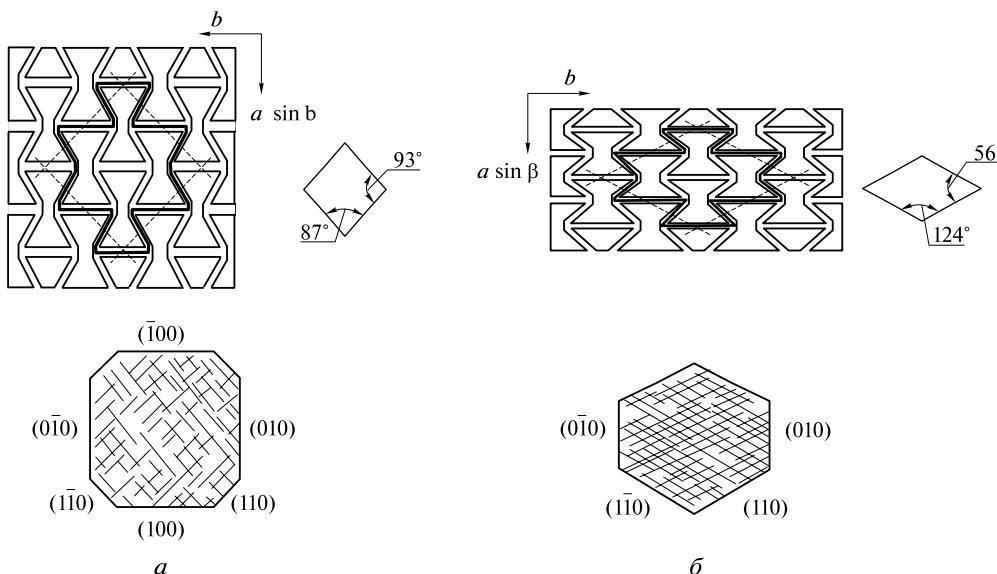


Рис. 115. Природа спайности в пироксенах (*a*) и амфиболах (*b*)

Генезис и месторождения пироксенов

Пироксены встречаются в магматических горных породах, скарнах, гнейсах и кристаллических сланцах.

Магматические горные породы. В ультраосновных и основных глубинных горных породах пироксены представлены магниевыми (с железом) силикатами ромбической и моноклинной сингоний. Это энstatит (и его более железистые разновидности, называемые в старой терминологии гиперстеном и бронзитом) и диопсид-геденбергит (в нем всегда есть структурная примесь натриевого и алюминиевого миналов).

Типичный минерал мантийных ультраосновных горных пород (эклогитов, гроспидитов) — диопсид (в нем часта структурная примесь Na и Al).

В средних и кислых глубинных горных породах встречается диопсид (с изоморфной примесью геденбергита и эгирина).

В щелочных горных породах (сиенитах, нефелиновых сиенитах, ийолитах и их пегматитах) встречаются щелочные представители пироксенов — эгирин-диопсидом, диопсид-геденбергит-эгирином (еще его называют эгирин-авгитом) и эгирином. Эгирин образуется и в окружающих щелочные массивы песчаниках, гнейсах и других горных породах в ходе их приконтактовой гидротермальной альбитизации и микроклинизации.

В горных породах типа диабазов или базальтов пироксены чаще всего представлены диопсид-геденбергитом, но обязательно с примесью натрия, алюминия, титана.

В гранитных пегматитах натриево-литиевого типа постоянно в качестве главного минерала присутствует сподумен.

Скарны. Пироксены (диопсид, геденбергит) являются обязательными главными минералами в скарнах. Они образуются на самой ранней стадии формирования скарнов, а на поздних стадиях процесса нередко интенсивно замещаются роговой обманкой, актинолитом и tremolitom. Очень характерны в некоторых скарнах крупные светло-зеленые кристаллы слабожелезистого диопсида с хорошо развитой отдельностью, декорированной тончайшими вrostками магнетита, — такую разновидность диопсида называют диаллагом.

Гнейсы и сланцы. В процессах возрастающего регионального метаморфизма осадочных, вулканогенно-осадочных, магматических горных пород пироксены и амфиболы образуются схематично в такой последовательности: актинолит (или tremolit) → роговая обманка → диопсид → энstatит. Этот ряд отвечает все большему изменению исходного материала, увеличению температуры и давления, при которых протекали процессы регионального метаморфизма горных пород, изначально обогащенных магнием и кальцием. Продуктами метаморфизма богатых натрием пород являются щелочные пироксены и амфиболы. Чаще всего это жадеит и глаукофан.

Изменения. Образуясь при относительно высоких температурах и давлениях, пироксены легко изменяются при их понижении и под воздействием гидротермальных растворов; пироксены замещаются при этом амфиболами, слюдами, хлоритом, иногда серпентином и тальком (чаще всего им замещается магнезиальный ромбический пироксен энstatит). При поверхностном выветривании по ним развиваются глинистые минералы и гидроксиды железа.

Практическое значение пироксенов. Некоторые метаморфические породы имеют значение как источник жадеита. Этот ценный поделочный камень особо любим в Мьянме. Рудой для получения лития служит сподумен.

Типохимизм пироксенов

На примере пироксенов можно еще раз проиллюстрировать одно из явлений типоморфизма — типохимизм. Так, магнезиальные ромбические пироксены образуются только из ультраосновных магм. При этом в некоторых породах определенного генезиса выдерживается гиперстеновый состав экстатита, например $(Mg_{1,6}Fe_{0,4})_2(SiO_6)$. Это яркий пример тапохимизма. Литиевый моноклинный пироксен типичен для гранитных пегматитов. Эгирин — специфический типохимический минерал щелочных горных пород.

Некоторые типохимические разновидности моноклинных Na-Ca-Mg-Fe пироксенов столь специфичны, что имеют свои традиционные названия: «фассаит», «омфацит», «авгит». Эти термины требуют пояснения.

Фассаит — это химические разновидности диопсида варьирующего состава, обогащенные алюминием в четверной координации. В среднем содержания миналов таковы (мол. %):

Диопсид $CaMg(Si_2O_6)$	64
Геденбергит $CaFe(Si_2O_6)$	3
Миналы типа $CaAl(AlSiO_6)$	24
Эгирин $NaFe(Si_2O_6)$	4
Миналы типа $FeFe(Si_2O_6)$	5
<i>Сумма</i>	100

Фассаит типичен для богатых кальцием геохимических обстановок, образуется при kontaktовом метаморфизме известняков.

Омфацит — это химическая разновидность минералов ряда диопсид — жадеит, обогащенная эгириновым миналом (см. рой точек посередине линии диопсид — жадеит на рис. 114). Типичен для эклогитов. Алюминий находится в шестерной координации.

Авгит — это термин, широко используемый для наименования моноклинных Ca-Mg-Fe пироксенов магматических горных пород. Их средний состав (мол. %):

Диопсид $CaMg(Si_2O_6)$	64
Миналы типа $CaAl(AlSiO_6)$	9
Эгирин $NaFe(Si_2O_6)$	4
Миналы типа $FeFe(Si_2O_6)$	23
<i>Сумма</i>	100

Однако вариации состава очень значительны, поэтому исторически сложилась пестрая терминология, переполняющая геологическую литературу. Все названия имеют расплывчатое содержание. Термин «авгит», если он все-таки используется, должен поясняться цифрами минального состава пироксена. Пироксены «авгитового» состава типичны для магматических горных пород. На самом деле они почти всегда являются или диопсидом, или диопсид-геденбергитом, или диопсид-эгирином, но несколько усложненного состава. Именно из-за пестроты химического состава

минерала в его кристаллической решетке возникают локальные структурные деформации. Этим обусловлены характерные аномальные цвета интерференции, по которым минерал уверенно диагностируется под микроскопом в петрографическом шлифе. Его по старой петрографической традиции называют авгитом независимо от фактических индивидуальных особенностей химического состава пироксена.

Итак, фассаит, омфацит, авгит — пироксены сложного переменного состава. Поэтому, называя их так, всегда необходимо указывать содержания в них диопсидового и других пироксеновых миналов.

Глава 20

ЛЕНТОЧНЫЕ СИЛИКАТЫ

Структура

Кристаллические структуры минералов подкласса ленточных силикатов построены из бесконечных лент кремнекислородных тетраэдров, соединенных катионами. Существует много типов лент, соответственно велико разнообразие минералов. Главными из них по своей роли в составе земной коры являются амфиболы. Они слагают около 5 % ее объема.

Амфиболы имеют сходный с пироксенами валовой химический состав. Они тоже, в первую очередь, представляют собой силикаты кальция, натрия, магния и железа. Также присутствует алюминий, есть литиевые амфиболы. Главное отличие состава амфиболов от пироксенов — обязательное вхождение в амфиболы дополнительных анионов, обычно это $(OH)^-$. Кроме того, могут быть F^- , Cl^- , O^{2-} .

Каждая амфиболовая лента собрана из двух пироксеновых цепочек. Тетраэдры в лентах неравнозначны: одни из них располагаются по краям лент и имеют по две свободные вершины, а другие находятся во внутренней части лент и имеют лишь одну свободную вершину (рис. 116, *a*). Общая формула такой ленты — $[(Si_4O_{11})](OH)^{7-}$ (см. рис. 101, гл. 16), а с учетом групп $(OH)^-$ — $[(Si_4O_{11})(OH)]^{7-}$. Ленты связаны между собой атомами Na, Ca, Mg, Fe и др.

Очертания колец тетраэдров в лентах немного и по-разному отклоняются от идеальных шестиугольников. Сами же тетраэдры могут чуть по-разному разво-

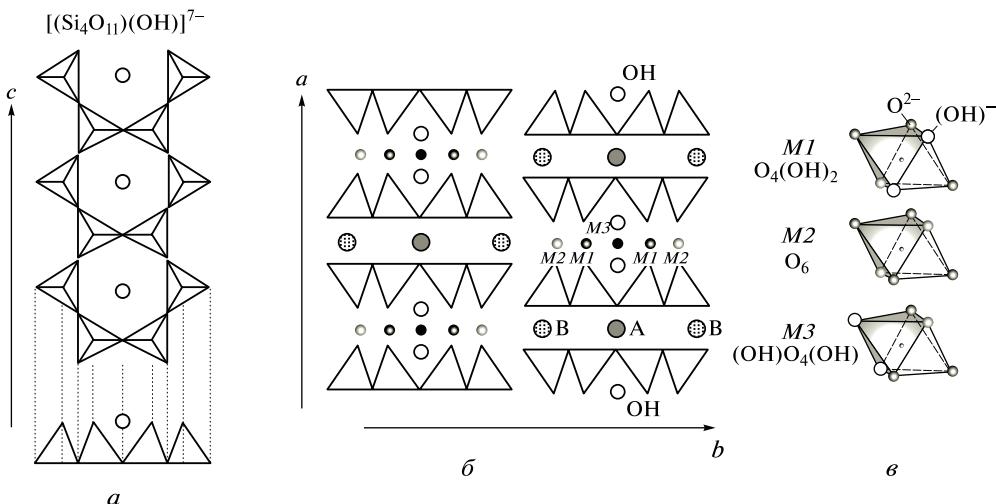


Рис. 116. Схемы строения лент (*a*), попарного расположения лент в структуре амфиболов (*b*) и характера окружения катионов в позициях *M* (*c*)

рачиваться в пространстве. Ленты в целом могут по-разному сдвигаться относительно друг друга. Все это в совокупности приводит к тому, что амфиболы могут кристаллизоваться в разных сингониях — ромбической и моноклинной — и при этом характеризоваться разными пространственными группами симметрии.

Между лентами имеется пять октаэдрических позиций *M*. Их занимают преимущественно Mg^{2+} и Fe^{2+} (см. рис. 116, *б*). Но оказывается, что эти пять октаэдров различаются по числу и расположению групп $(OH)^-$ в их вершинах (см. рис. 116, *в*).

В «зазоре» между парами лент находится позиция В с координационным числом 8. В ней располагаются катионы Ca^{2+} . Между «тылами» двух лент находится позиция А. Ее координационное число 12. Здесь, как правило, располагается еще более крупный Na^+ .

Изоморфизм и состав амфиболов

Структура амфиболов в целом, как видно, более сложная, чем у пироксенов. В ней имеется уже не две, а несколько неравнозначных позиций для катионов, и это обуславливает значительно большее разнообразие амфиболов и изоморфных химических примесей в них.

Наиболее просты формулы $Ca_2Mg_5(Si_8O_{22})(OH)_2$ (тремолит) и $Mg_7(Si_8O_{22})(OH)_2$ (антофиллит или куммингтонит, в зависимости от сингонии). Эти две формулы надо запомнить, потому что по ним легче всего ориентироваться в сложностях химического состава других амфиболов.

В общем виде формула амфиболов записывается как $AB_2C_5(T_8O_{22})Y_2$.

В позиции А могут располагаться крупные катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , но часто она вакантна. Это обозначается пустым квадратом \square .

В двух позициях В располагаются Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Li^+ .

В пяти позициях С могут размещаться Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} (реже Mn^{3+} , Ti^{4+} , Li^+). На рисунке структуры амфибola этим позициям соответствуют октаэдры *M1*, *M2* и *M3* (см. рис. 116, *б*, *в*).

Как и в группе пироксенов, амфиболы подразделяют по преобладанию катионов в позициях А и В. Так выделяют Mg-Fe-Li, Ca, Na-Ca и, наконец, Na амфиболов (табл. 30).

Важно понять хотя бы некоторые из схем изоморфизма (табл. 31), тогда легче запомнить несколько простейших формул амфиболов. На основе их можно попытаться вникнуть в смысл других формул. Особый термин — «роговая обманка».

Таблица 30. Примеры амфиболов

Минерал	Формула	Сингония
<i>Mg-Fe-Li</i> амфиболы		
Антофиллит	$Mg_7(Si_8O_{22})(OH)_2$	Ромб.
Жедрит	$Mg_5Al_2(Si_6Al_2O_{22})(OH)_2$	Ромб.
Холмквистит	$Li_2Mg_3Al_2(Si_8O_{22})(OH)_2$	Ромб.
Куммингтонит	$Mg_7(Si_8O_{22})(OH)_2$	Мон.

Минерал	Формула	Сингония
Грюнерит	$\text{Fe}_7^{2+}(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	Мон.
<i>Ca амфиболы</i>		
Тремолит	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	Мон.
Ферроактинолит	$\text{Ca}_2\text{Fe}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	Мон.
Эденит	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_7\text{AlO}_{22})(\text{OH})_2$	Мон.
Гастиングсит	$\text{NaCa}_2(\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}^{3+})(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	Мон.
Чермакит	$\text{Ca}_2(\text{Mg}_3\text{AlFe}^{3+})(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	Мон.
Магнезиогорнблендит	$\text{Ca}_2(\text{Mg}_4\text{Al})(\text{Si}_7\text{AlO}_{22})(\text{OH})_2$	Мон.
Феррогорнблендит	$\text{Ca}_2(\text{Fe}_4^{2+}\text{Al})(\text{Si}_7\text{AlO}_{22})(\text{OH})_2$	Мон.
<i>Ca-Na амфиболы</i>		
Рихтерит	$\text{Na}(\text{CaNa})\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	Мон.
<i>Na амфиболы</i>		
Глаукофан	$\text{Na}_2(\text{Mg}_3\text{Al}_2)(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	Мон.
Рибекит	$\text{Na}_2(\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+})(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	Мон.
Арфведсонит	$\text{NaNa}_2(\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}^{3+})(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	Мон.

Так называют амфиболы, которые представляют собой как бы смесь гастиングсита, феррочермакита, магнезиогорнблендита и других миналов. Актиноолитом называют железосодержащий тремолит.

Приведенные выше формулы и названия амфиболов не исчерпывают всего разнообразия этих минералов. Не рассмотрены, например, вхождение калия, ванадия, хрома, титана, марганца, замены $(\text{OH})^-$ на F^- (реже Cl^-) и на O^{2-} (в по-

Таблица 31. Примеры вывода формул амфиболов

Схема изоморфизма (удаляемые атомы ← входящие атомы)	Итоговая формула	Итоговый амфибол
Исходная формула (антонфиллит): $\square \text{Mg}_7(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$		
$2\text{Mg}^{2+} + 2(\text{Si}^{4+}) \leftarrow 2\text{Al}^{3+} + 2(\text{Al}^{3+})$	$\square \text{Mg}_5\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	Жедрит
$4\text{Mg}^{2+} \leftarrow 2\text{Li}^+ + 2\text{Al}^{3+}$	$\square \text{Li}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	Холмкинстит
Исходная формула (тремолит): $\square \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$		
$\square + (\text{Si}^{4+}) \leftarrow \text{Na}^+ + (\text{Al}^{3+})$	$\text{NaCa}_2\text{Mg}_5(\text{AlSi}_7\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	Эденит

Схема изоморфизма (удаляемые атомы←входящие атомы)	Итоговая формула	Итоговый амфибол
$Mg^{2+} + (Si^{4+}) \leftarrow Al^{3+} + (Al^{3+})$	$Ca_2(Mg_4Al)(AlSi_7O_{22})(OH)_2$	Магнезиогорн-блендит
$\square + Ca^{2+} \leftarrow Na^+ + Na^+$	$NaNaCaMg_5(Si_8O_{22})(OH)_2$	Рихтерит

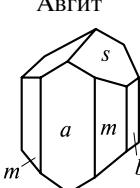
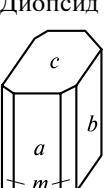
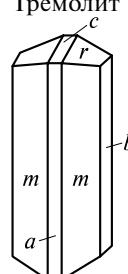
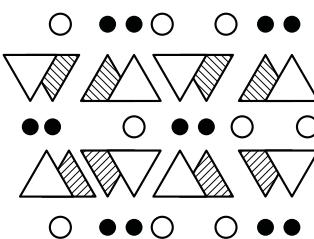
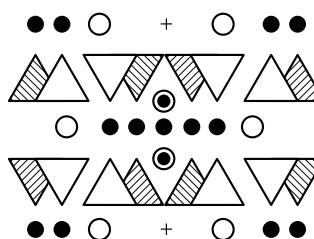
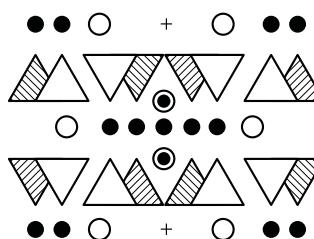
следнем случае одновременно происходит замена Fe^{2+} на Fe^{3+} , Ti^{3+} или даже Ti^{4+}).

Морфология и свойства амфиболов

Морфологически амфиболов подобны пироксенам. Их кристаллы вытянуты вдоль лент и цепочек соответственно, но у амфиболов кристаллы более шестоватые и уплощенные. В идеале на кристаллах развиты одни и те же простые формы: ромбическая призма (*m*) и три пинакоида (*a*, *b*, *c*) (табл. 32). Угол между гранями призмы *m* у пироксенов составляет около 90° , у амфиболов — около 120° .

Для всех амфиболов характерны шестоватые, игольчатые кристаллы, их беспорядочные скопления, звездчатые, веерообразные сростки. Все идеальные по составу безжелезистые амфиболов бесцветны. Они приобретают зеленый до зелено-черного цвет за счет железа и переносов зарядов по схеме $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$.

Таблица 32. Сравнение пироксенов и амфиболов

Характеристика	Пироксены		Амфиболовы
Формы одиночных кристаллов	 Авгит	 Диопсид	 Тремолит
Схема структуры (вид сверху) $\triangle \Delta SiO_4$ • Mg ○ Ca + Вакантные позиции Na ◎ OH			

Характеристика	Пироксены	Амфиболы
Агрегаты	Зернистые (у эгирина шесто-вальные, радиально-лучистые)	Шестоватые, волокнистые, радиально-лучистые
Цвет	Бело-серый, зеленый, черный	Бело-серый, зеленый, черный, голубой
Блеск	Слабый стеклянный, жирный	Сильный стеклянный
Спайность	Плохо заметна (у сподумена совершенная)	Отчетливо проявлена, совершенная
Угол спайности	 	 
Твердость	5,5–6 (у сподумена 7)	5,5–6
Черта	Не характерна	Зеленая (у черных амфиболов)

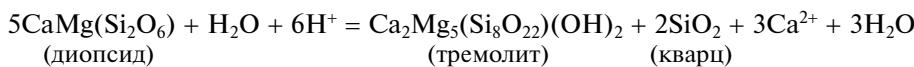
Среди щелочных амфиболов есть минералы сине-голубого цвета (рибекит, глаукофан).

Блеск у амфиболов и пироксенов стеклянный, но у амфиболов он значительно сильнее, особенно у богатых железом роговых обманок и щелочных амфиболов. Твердость 5–6.

Спайность у амфиболов проходит в двух направлениях (по ромбической призме) под углом около 120°. Она проявлена хорошо, четко заметны сколы под углами около 120 и 60° (см. рис. 115, б).

Генезис и месторождения

Амфиболы встречаются в сходных с пироксенами типах минеральных месторождений — чаще всего это магматические горные породы, скарны, гнейсы и кристаллические сланцы. Во всех случаях, когда оба минерала встречаются совместно, пироксен является высокотемпературным и образуется при большем давлении, чем амфибол. Пироксены чаще кристаллизуются в магматических условиях, а амфиболы (но не всегда) — в гидротермальных; первые более глубинные минералы, вторые — минералы средних глубин. Очень типично замещение пироксенов амфиболами в результате понижения температуры, давления и возрастания химической активности воды в среде минералообразования. Возможно происходят реакции типа



В ультраосновных, основных, средних и кислых горных породах амфиболы разнообразны. Как магматические минералы образуются эдениты, гастигиты, чермакиты с разным содержанием двух- и трехвалентного железа. До точного выяснения

ния состава их объединенно называют роговой обманкой. Как вторичный гидротермальный минерал оливинитов и других ультраосновных горных пород образуется антофиллит. В щелочных горных породах (сиенитах и нефелиновых сиенитах) и некоторых гранитах повышенной щелочности амфиболы представлены арфведсонитом.

В эффузивных породах типа базальтов в виде вкрапленников встречаются амфиболы типа роговой обманки. Здесь амфибол часто бывает обогащен титаном до образования самостоятельного минерального вида — керсунита, имеющего формулу $\text{NaCa}_2(\text{Mg}_4\text{Ti})(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22})(\text{OH})\text{O}$. Нередко роговые обманки в базальтах характеризуются высоким значением отношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, их называют базальтическими роговыми обманками.

В скарнах встречаются роговая обманка, актинолит и тремолит. В процессах регионального метаморфизма образуются актинолит, тремолит, роговая обманка глаукофан (см. гл. 19).

Амфиболы легко изменяются под воздействием гидротермальных растворов; они замещаются при этом биотитом, хлоритом, иногда серпентином и тальком. При выветривании по ним развиваются глинистые минералы и гидроксиды железа.

Практическое значение имеют лишь некоторые амфиболы. В качестве поделочного камня используется нефрит. Он сложен переплетающимися иголочками актинолита; это вязкий, прочный камень, любимый в Китае. Большую ценность имеют магнезиорибекитовый асбест и рибекитовый асбест (крокидолит), за свой цвет называемый «голубым асбестом». Последний образуется в тончайших жилочках (2—3 мм) в мергелях. При разработке мергель дробят и пропускают через сита, на которых асбест оседает в виде ваты. Ее собирают, очищают и используют в качестве кислото- и огнеупорного фильтра при химической очистке растворов некоторых веществ. В цементной и огнеупорной промышленности используются куммингтонитовые и антофиллитовые породы. Красивым поделочным камнем является волокнистый рибекит.

Глава 21

СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ И АЛЮМОСИЛИКАТЫ

Общие сведения

К подклассу слоистых (листовых) силикатов и алюмосиликатов относятся хорошо известные всем вещества: тальк, слюды, глинистые минералы и др. Многие из них являются породообразующими минералами. Так, слюды как непременный компонент входят в граниты и их пегматиты, некоторые сланцы и гнейсы, грейзены. Глинистые минералы — основные составные части кор выветривания магматических и метаморфических горных пород, они входят в осадочные горные породы (глины, мергели и др.).

Некоторые минералы из подкласса слоистых силикатов и алюмосиликатов широко используются в промышленности: слюды-диэлектрики — мусковит и флогопит, серпентиновый оgneупорный хризотил-асбест, природный смазочный материал тальк, тальковый и пирофиллитовый сланцы как сырье для изготовления футеровки доменных печей. Издавна глины используются как строительный материал и адсорбенты (очистители в разных технических и химических производствах). Слоистые минералы никеля добываются как руда для получения этого металла.

К слоистым силикатам (алюмосиликатам и боросиликатам) особой структуры и состава относятся палыгорскит, хризоколла, пренит, датолит и некоторые другие. Они резко отличаются по составу и свойствам от талька, слюд, глинистых минералов.

Кристаллохимические особенности

Различают листовые силикаты и алюмосиликаты с простыми и сложными сетками тетраэдров (табл. 33). Последние менее распространены.

Слоистые силикаты с простыми сетками тетраэдров. Основом их структуры являются сетки кремнекислородных тетраэдров (см. рис. 102). Они располага-

Таблица 33. Примеры силикатов слоистой структуры

Группа	Минерал	Формула	Сингония
<i>С простыми сетками кремнекислородных тетраэдров</i>			
Каолинита	Каолинит	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	Трикл.
Серпентина	Хризотил	$\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	Мон.
Пирофиллита	Пирофиллит	$\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	Мон.

Группа	Минерал	Формула	Сингония
Талька	Тальк	$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$	Мон.
Смектитов	Нонтронит	$Fe_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$	Мон.
Слюд	Флогопит	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Мон.
Вермикулита	Вермикулит	$(Mg_{0,5} \cdot nH_2O)Mg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Мон.
Хлорита	Клинохлор	$(Mg_5Al)(AlSi_3O_{10})(OH)_8$	Мон.

Со сложными сетками кремниево-кислородных тетраэдров

Палыгорсита	Палыгорсит	$Mg_5(Si_4O_{10})_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$	Мон.
Хризоколлы	Хризоколла	$Cu_4(Si_4O_{10})(OH)_4 \cdot 4H_2O$	Мон.
Пренита	Пренит	$Ca_2Al(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Ромб.
Датолита	Датолит	$Ca(BSiO_4)(OH)$	Мон.

гаются параллельно друг другу и чередуются с плоскими сетками другого состава, образуя пакеты слоев. Установлены два главных типа пакетов: двухслойный 1 : 1, несимметричный; трехслойный 2 : 1, симметричный (рис. 117).

Несимметричный пакет типа 1 : 1 состоит из одной сетки (слоя, листа) тетраэдров с общей формулой сетки $[(Si_2O_5)(OH)]^-$ и сетки октаэдров, заполненных

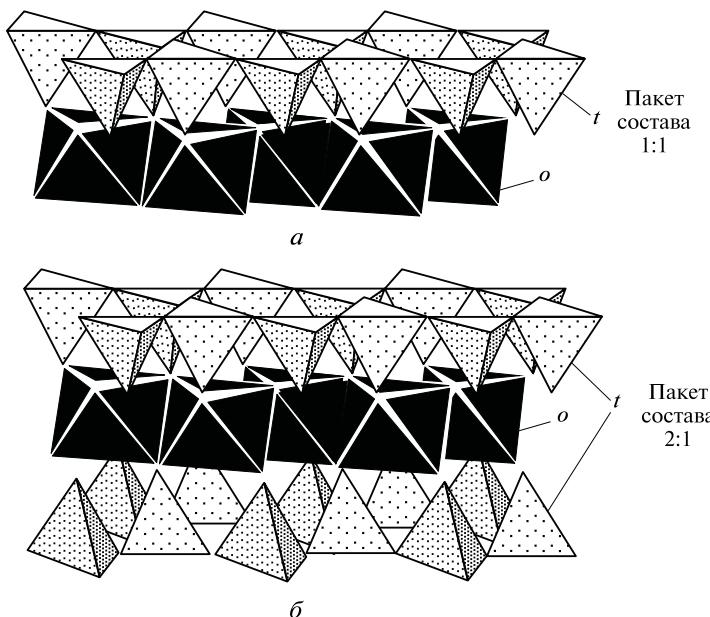


Рис. 117. Два типа пакетов в слоистых силикатах (F. Liebau, 1978):

а — несимметричный двухслойный 1 : 1; *б* — симметричный трехслойный 2 : 1; *t* — сетка тетраэдров; *o* — сетка октаэдров

атомами магния или алюминия (см. рис. 117, *a*). Если расчет состава такого пакета вести только на одно исходное кольцо тетраэдров $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, для хризотила получается формула $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$. Каждый пакет имеет нулевой суммарный заряд, он скреплен с соседними (верхним и нижним) пакетами слабо, лишь остаточными (вандерваальсовыми) связями. Пакеты несколько смещены (сдвинуты) относительно друг друга. В каждом пакете Mg и Al занимают октаэдрические позиции, располагаясь между анионами O^{2-} и $(\text{OH})^-$. В хризотиле три таких октаэдра, заполненных катионами (магнием), в каолините — два, заполненных алюминием.

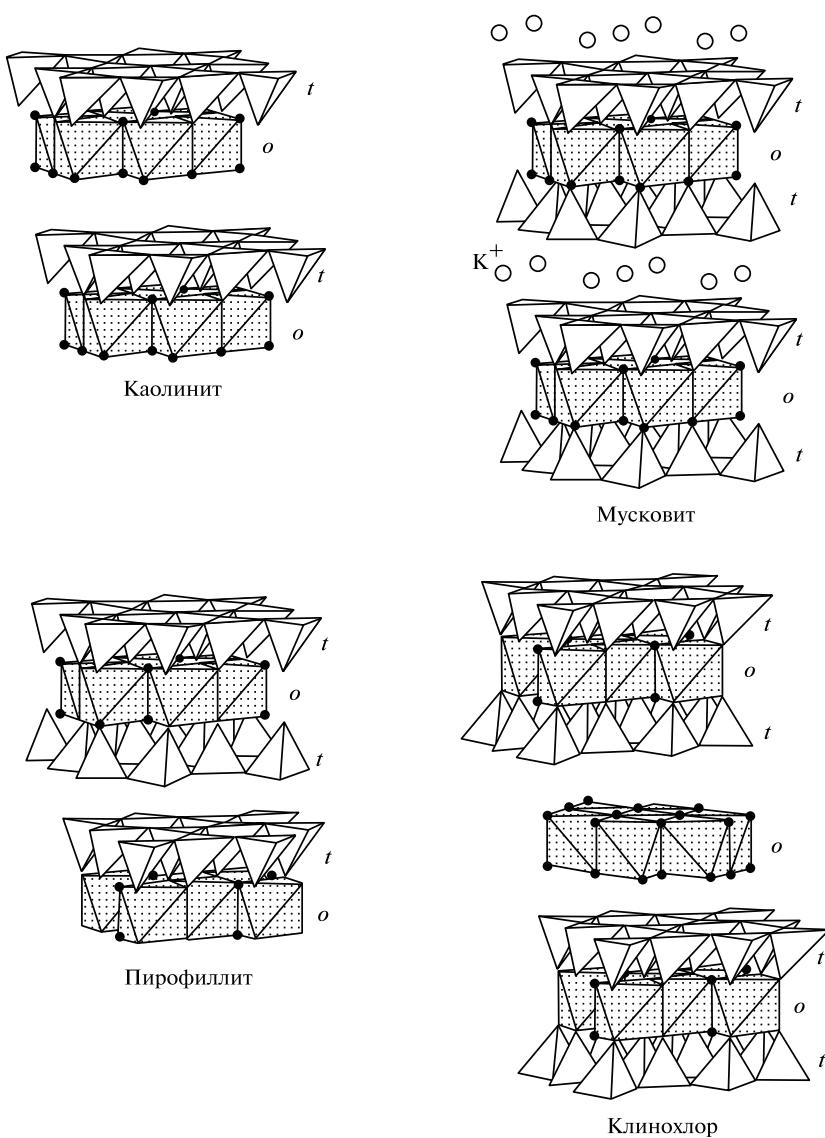


Рис. 118. Структуры слоистых силикатов (T. Zoltai, J. Stout, 1984):
t — тетраэдрическая позиция; *o* — октаэдрическая позиция; ● — группы $(\text{OH})^-$

Очень часто отмечают, что хризотил — триоктаэдрический слоистый силикат, а каолинит — диоктаэдрический. Эти термины широко используются.

Легко сопоставить структуры следующего ряда минералов: каолинит — пирофиллит — мусковит — клинохлор (рис. 118). В них в октаэдрических позициях размещается алюминий.

Все слоистые силикаты и алюмосиликаты имеют структурные разновидности за счет разного смещения (сдвига) и разворота пакетов друг относительно друга, что легко осуществляется в природе из-за малых сил связей между пакетами. В итоге получаются минералы разных пространственных групп симметрии или даже разных сингоний: моноклинной (чаще всего), гексагональной, ромбической, тригональной, триклинической. Такие структурные разновидности слоистых силикатов называют политипами.

Некоторые из них устойчивы только при определенных давлениях и температурах и образуются только в определенной химической обстановке. Политипия является частным случаем полиморфизма.

Кроме минералов с указанными ранее типами слоистых структур имеются и более редкие представители этого подкласса минералов. Например, в природе встречаются минералы с волнообразно изгибающимися и завернутыми по спирали слоями (некоторые серпентины и др.). Совершенно особые состав и структуру имеют так называемые смешанослойные силикаты: они сложены чередующимися пакетами монтмориллонита и слюды, монтмориллонита и талька, хлорита и слюды и т. п.

Слоистые силикаты со сложными сетками тетраэдров. Имеется достаточно много редких и относительно редких минералов специфического состава со сложными сетками тетраэдров. Строение этих сеток разное. Наиболее просты структуры сепиолита и палыгорскита. В них в тетраэдрических сетках тетраэдры периодически развернуты вершинами то «вверх», то «вниз».

В датолите половина тетраэдров занята не кремнием, а бором, они развернуты в разные стороны.

Морфология и физические свойства минералов с простыми сетками

Из-за некомпактности кристаллических структур, слабых связей между пакетами лишь редкие минералы встречаются в крупных и хорошо ограниченных кристаллах. Это кристаллы флогопита, мусковита, хрупких слюд и хлоритов, из них крупные (и даже гигантские) кристаллы бывают только у мусковита и флогопита. Они имеют псевдогексагональную симметрию и пластинчатый облик. Реже встречаются бочонковидные и столбчатые кристаллы этих минералов. Истинная сингония кристаллов в большинстве случаев моноклинная, а их реальные очертания далеки от совершенных.

Цвет зависит от наличия в минерале элементов-хромофоров (железа, хрома, марганца), без хромофоров цвет белый. Таковы химически чистые каолинит, минералы группы серпентина, тальк, пирофиллит, монтмориллонит, флогопит. В присутствии двухвалентного железа минералы приобретают зеленую окраску разной интенсивности (тальк, минералы группы серпентина, флогопит, хлорит), небольшая примесь трехвалентного железа придает мусковиту чуть коричневатую окра-

ску. Наличие в минералах одновременно двух- и трехвалентного железа обуславливает появление у них грязно-коричневых, черно-коричневых, зелено-черных, черных окрасок, как у железистого флогопита, биотита. Очень своеобразна роль хромофора Fe^{3+} , когда он занимает в флогопите позиции алюминия в слоях тетраэдров: минерал становится ярким рыже-коричневым, необычно меняются и другие его оптические свойства. Такой флогопит даже получил особое название — «тетраферрифлогопит» (т. е. флогопит с железом в четверной координации).

Примесь хрома изменяет цвет в зависимости от структуры минерала. В мусковите появляется яркая зеленая окраска (эта разновидность мусковита называется фукситом), а хлориты приобретают розово-фиолетовый цвет. Марганец, входя в состав литиевых слюд, вызывает их розово-лиловую окраску.

Блеск разный. На гранях кристаллов из-за их несовершенства он матовый или жирный, на плоскостях спайности — стеклянный, у слюд — с перламутровым отливом. В агрегатах блеск жирный, матовый.

У всех слоистых силикатов и алюмосиликатов с простыми сетками есть весьма совершенная спайность параллельно пинакоиду (см. рис. 38), так как пакеты в их структурах связаны друг с другом слабо. Спайные пластинки у слюд (мусковита, флогопита, биотита) упругие; отогнутые по спайности, они притягиваются назад из-за связей, возбуждаемых в них межпакетными катионами калия. У талька, пирофиллита, в которых межпакетных ионов нет, спайные пластинки крошаются, ломаются.

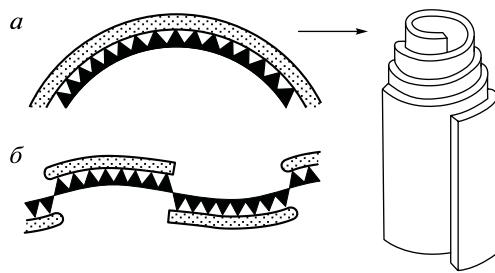
Твердость минералов низкая и определяется непрочностью их кристаллических структур. У силикатов (т. е. минералов без межпакетных катионов) твердость 1—2, из них наиболее мягкие магниевые силикаты (так, тальк жирен на ощупь, а пирофиллит — нет), что легко находит объяснение в большем размере и меньшем заряде магния по сравнению с алюминием. У слюд за счет межпакетного катиона K^+ твердость составляет 2—3, а у хрупких слюд за счет более высокозарядного межпакетного катиона Ca^{2+} или Mg^{2+} твердость повышается до 4.

Характеристика минералов с простыми сетками

Группа серпентина. В группу серпентина входят полиморфы — слоистые силикаты магния состава $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$. Нередко используется удвоенная химическая формула — $\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$. Всегда проявлен изоморфизм $\text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Fe}^{2+}$, но умеренно. Полиморфы имеют разные названия: «лизардит», «антигорит», «хризотил». Хризотил и лизардит имеют идеальную слоистую структуру. В антигорите слои построены из групп тетраэдров, развернутых то вверх, то вниз от плоскости слоя (рис. 119, б). В хризотиле слои свернуты в трубку (см. рис. 119, а). Эти минералы встречаются в скрытокристаллических аморфных на вид, kleеподобных массах белого, желтого, зеленого цвета или пестрой окраски. В них в жилках перекристаллизации нередко образуются волокнистые, асbestosвидные агрегаты хризотила. Такие волоконца состоят из свернутых в нанотрубку двуслойных пакетов хризотила (рис. 120). Твердость 3—3,5.

Самостоятельный изоморфный ряд образуют никелевые серпентины с замещением магния никелем. Максимально установленное содержание NiO в минерале составляет 56 вес. %. Никельсодержащие серпентины встречаются в коре выветривания ультраосновных горных пород в виде тонкодисперсных смесей с другими

Рис. 119. Схема строения изгиба слоев структур хризотила (*а*) и антигорита (*б*)



слоистыми силикатами. Некоторые из таких смесей получили самостоятельные названия: «ревдинскит», «гарниерит».

Группа каолинита. В группу каолинита объединены полиморфы — силикаты алюминия состава $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$. Это каолинит, диккит, накрит, галлуазит. В последнем есть межпакетный слой молекул H_2O , поэтому он имеет формулу $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. внешне они неотличимы друг от друга, обычно образуют тонкодисперсные смеси, мучнистые, белые или более плотные глинистые массы и все вместе в таких общих агрегатах называются каолином. Твердость 1 — 1,5.

Тальк $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Минерал выдержанного состава, изоморфная примесь двухвалентного железа не превышает 1,5 — 2 вес. % FeO . Он имеет светло-зеленый цвет. Встречается в плотных, жирных на ощупь массах, в составе сланцев и в мягких, с весьма совершенной спайностью, крупных пластинках с перламутровым блеском.

Пирофиллит $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Состав всегда почти идеально отвечает формуле. Доля трехвалентного железа обычно не превышает 0,5 вес. % Fe_2O_3 . Встречается в сплошных розовых скрытокристаллических массах. Полупрозрачные разновидности такого камня получили у камнерезов название «агальматолит». Твердость 1 — 1,5.

Группа смектитов. Смектиты — это общее название для ди- и триоктаэдрических слоистых минералов с разбухающей решеткой. Структуру смектитов можно представить в виде трехэтажных пакетов, разделенных межслоевыми промежутками. Соотношение образующих слои тетраэдрических и октаэдрических

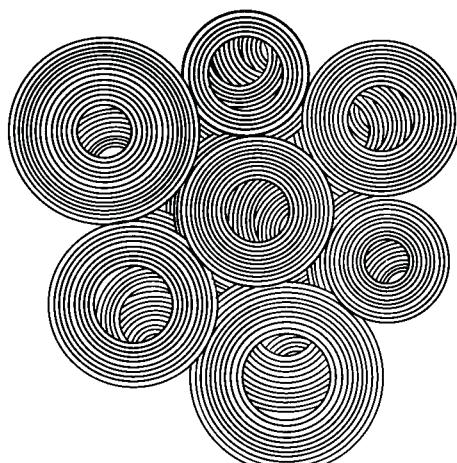


Рис. 120. Туннельное строение волокон хризотил-асбестов в поперечном сечении

сеток равно 2 : 1 (см. рис. 117, б). В межслоевых промежутках находятся обменные катионы и молекулы воды.

Идеальные предельные составы этих минералов — $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$ (сапонит), $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$ (бейделлит) и $Fe_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$ (нонтронит). Наиболее распространенный представитель — монтмориллонит, в котором в межпакетном пространстве размещаются молекулы конституционной H_2O . В межпакетном пространстве располагаются примесные катионы типа M^+ , M^{2+} в количестве не более 0,33. Избыток заряда компенсируется за счет замещения части алюминия магнием. Предельная формула для катиона M^+ следующая: $(M_{0,33}^+ \cdot nH_2O)(Al_{1,67}Mg_{0,33})(Si_4O_{10})(OH)_2$. Межпакетными катионами M^+ являются Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , катионами M^{2+} — Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} . В реальных природных условиях состав и структура еще сложнее: часть позиций Si^{4+} в тетраэдрах занята Al^{3+} . Обычно в тетраэдры входит не более 0,33 атома алюминия. Для такого монтмориллонита формула имеет вид $(M_{0,33}^+ \cdot nH_2O)Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33}O_{10})(OH)_2$.

Отличительная черта смектитов — исключительно малые размеры отдельных индивидов (как правило, меньше 1 мкм). Образуют плотные агрегаты и землистые, глиноподобные массы и глины. На ощупь жирные. Во влажном состоянии мягкие, пластичные, в сухом — хрупкие. Белые, желтые, буро-зеленые, яблочно-зеленые. Нередко окраска связана с примесью других тонкодисперсных минералов. Твердость 1 — 2.

Монтмориллониты способны обменивать ионы межпакетного пространства на ионы окружающих водных растворов, а также поглощать в межпакетный промежуток крупные органические катионы (так образуются органоминеральные комплексы). При поглощении молекул воды монтмориллонитовые глины набухают за счет расширения межпакетных пространств в структуре минерала; при нагревании или в сухой атмосфере вода и гидратированные катионы удаляются из монтмориллонитов, кристаллы уменьшаются в объеме. Монтмориллониты образуют чрезвычайно тонкодисперсные плотные массы, слагают основной объем глин.

Группа слюд. В группе слюд объединены минералы с общей формулой $AB_{2-3}(X_4O_{10})Y_2$, где катионы в позиции A — это K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ; в позиции B — Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Li^+ ; в позиции X — Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} . Анионы в позиции Y — это OH^- , F^- . Имеются редкие слюды и более экзотического состава: бариевые, аммониевые, цезиевые, ванадиевые, цинковые.

Как показано ранее, основу кристаллической структуры слюд составляют трехслойные симметричные пакеты, которые связаны между собой катионами в позиции A (см. рис. 118). Каждый пакет включает две плоские сетки из тетраэдров $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$, соединенных октаэдрами типа $Mg(O, OH)_6$, например $Mg(O_3OH_3)$. Группу слюд разделяют на подгруппы собственно слюд, хрупких слюд, слюд с дефицитом межслоевых катионов (табл. 34). В каждой из подгрупп, в зависимости от заполнения позиции B, выделяют диоктаэдрические (два катиона в позиции B) и триоктаэдрические (три катиона в позиции B) слюды.

Подгруппа собственно слюд, как указано выше, включает в себя ди- и триоктаэдрические слюды.

Среди диоктаэдрических слюд главной является мусковит — чисто или почти чисто алюминиевая слюда с незначительной примесью железа (1 — 3, но не более 7 вес. % Fe_2O_3). Ее формула $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. В редких случаях в мусковите часть алюминия может быть замещена хромом. Такая разновидность слюды ярко-зеленого цвета называется фукситом. Есть мусковиты с частичной

Таблица 34. Примеры минералов группы слюд

Минерал	Формула	Сингония.
<i>Подгруппа собственно слюд</i>		
Мусковит	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Мон.
Парагонит	$NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Мон.
Флогопит	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Мон.
Аннит	$KFe_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Мон.
Сидерофиллит	$K(Fe_2Al)(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$	Мон.
Тетраферрифлогопит	$KMg_3(FeSi_3O_{10})(OH)_2$	Мон.
Тайниолит	$K(LiMg_2)(Si_4O_{10})F_2$	Мон.
Полилитионит	$K(Li_2Al)(Si_4O_{10})F_2$	Мон.
Трилитионит	$K(Li_{1,5}Al_{1,5})(AlSi_3O_{10})F_2$	Мон.
<i>Подгруппа хрупких слюд</i>		
Маргарит	$CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$	Мон.
<i>Подгруппа слюд с дефицитом межслоевых катионов</i>		
Иллит	$K_{0,65}Al_{2,0}(Al_{0,65}Si_{3,35}O_{10})(OH)_2$	Мон.
Глауконит	$K_{0,8}(Fe^{3+}_{1,33}Mg_{0,67})(Al_{0,15}Si_{3,87}O_{10})(OH)_2$	Мон.

заменой калия на барий. Редкие самостоятельные минеральные виды — чисто натриевая слюда парагонит $NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ и чисто ванадиевая слюда роскоэлит $KV_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$.

Мусковит обычно встречается в таблитчатых, листоватых бочонковидных кристаллах светло-рубинового, коричневого цвета, в тонких спайных пластинках он бесцветен. Твердость 2—2,5. Крупные кристаллы и пластины обнаружены в гранитных пегматитах, чешуйчатые агрегаты — в гранитах, гнейсах, сланцах и грейзенах. Но есть одна необычная по виду цветовая морфологическая разновидность мусковита, за которой укрепилось название «серицит», это термин, лишний для классификации, но удобный при описании месторождений. Серицит — желтая мелкочешуйчатая, иногда плотная скрытокристаллическая масса мусковита, развивающаяся в виде псевдоморфоз по полевым шпатам при их гидротермальных высокотемпературных изменениях. Изредка используется еще один нестрогий термин — «жильберит» — применительно к чешуйчатым агрегатам бесцветного мусковита в оторочках рудных жил.

К триоктаэдрическим слюдам относятся магнезиально-железистые и литиевые слюды.

Магнезиально-железистые триоктаэдрические слюды простейшего состава относятся к ряду флогопит $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ — аннит $KFe_3^{2+}(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. По схеме замещения $Fe^{2+} + [Si^{4+}] \leftarrow Al^{3+} + [Al^{3+}]$ из аннита образуется сидерофил-

лит $K(Fe_2Al)(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$. Очень часто состав слюд бывает смешанным, в них также имеется Fe^{3+} . Таким слюдам можно приписать следующую общую формулу: $K(Mg, Fe^{2+}, Al, Fe^{3+})_{3-2}(Al_{1-2}Si_{3-2}O_{10})(OH, F)_2$. Магнезиально-железистые слюды такого смешанного состава обозначаются межвидовым названием «биотит». Точное название минералу можно дать только после детального исследования его химического состава.

Флогопит и биотит встречаются в чешуйчатых массах, пластинах, хороших таблитчатых и бочонковидных кристаллах, иногда гигантских. Цвет зеленый, бурый, черный в зависимости от количества железа. Чистый флогопит бесцветен, водяно-прозрачен. Твердость 2,5 – 3.

В некоторых случаях в флогопите в позициях магния появляется Mn. Бывают также барийсодержащие флогопиты (в них барий размещается в позициях калия) и барий-титановые биотиты. Совершенно особой слюдой является тетраферрифлогопит. Как доказали О. М. Римская-Корсакова и Е. П. Соколова, в этой слюде позиции алюминия в радикале, т. е. в четверной координации, заняты Fe^{3+} . Она имеет формулу $KMg_3(FeSi_3O_{10})(OH, F)_2$ и яркий рыже-коричневый цвет.

Литиевые триоктаэдрические слюды можно разбить на три главных типа. В них, как и в других силикатах, литий обладает геохимическим сродством к магнию и алюминию (а не к калию). Поэтому литий всегда занимает в слюдах октаэдрические позиции (позиции магния и алюминия).

К первому типу литиевых слюд относится тайниолит $K(LiMg_2)(Si_4O_{10})F_2$. Это как бы фторфлогопит $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$, в котором произошла замена $Mg^{2+} + [Al^{3+}] \leftarrow \leftarrow Li^+ + [Si^{4+}]$, т. е. это силикат, а не алюмосиликат.

К второму типу относятся циннвальдиты. Это серия слюд, близкая по составу к ряду сидерофиллит $K(Fe^{2+}Al)(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$ – полилитионит $K(Li_2Al)(Si_4O_{10})F_2$. Их называют также темными литийсодержащими слюдами. В этом ряду происходит замена $2Fe^{2+} + 2[Al^{3+}] \leftarrow \leftarrow 2Li^+ + 2[Si^{4+}]$.

К третьему типу относится трилитионит $K(Li_{1,5}, 5Al_{1,5})(AlSi_3O_{10})F_2$. Этот состав можно вывести из формулы мусковита $K(Al_2\Box)(AlSi_3O_{10})F_2$ путем замены $Al_{0,5}^{3+} + \Box \leftarrow \leftarrow Li_{0,5}^{1+} + Li^{1+}$. Здесь один литий «садится» в незанятую в мусковите октаэдрическую позицию \Box . Есть литиевая слюда полилитионит — ее состав $K(Li_2Al)(Si_4O_{10})F_2$. Это не алюмосиликат, а силикат. Этую формулу также можно вывести из формулы мусковита путем замены $Al^{3+} + \Box + [Al^{3+}] \leftarrow \leftarrow Li^+ + Li^{1+} + [Si^{4+}]$. Есть и другие литий-алюминиевые слюды.

Все вместе слюды третьего типа называют лепидолитами. В них из-за особенностей геохимической обстановки их образования присутствуют изоморфные примеси элемента-хромофора Mn (в позициях магния и алюминия). Он вызывает розовую, серебристо-розовую, лилово-розовую окраску литиевых слюд. Твердость 2 – 3.

Подгруппа хрупких слюд существенно отличается присутствием в их межпакетном пространстве не калия, а кальция и других двухвалентных катионов. В основе структуры лежат двухзарядные пакеты $[Al_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2]^2-$. Как и в подгруппе собственно слюд, выделяют триоктаэдрические и диоктаэдрические (маргарит $CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$) хрупкие слюды. Листочки этих слюд хрупкие, что и определило их название. Цвет белый (жемчужный), бледно-желтый, зеленоватый. Твердость 4 – 4,5.

Подгруппа слюд с дефицитом межслойевых катионов (по старой образной терминологии это гидрослюды) включает прежде всего наиболее распространен-

ные слюды серии иллита со средней формулой $K_{0,65}Al_{2,00}(Al_{0,65}Si_{3,35}O_{10})(OH)_2$ и серии глауконита со средней формулой $K_{0,80}(Fe^{3+}_{1,33}Mg_{0,67})(Al_{0,13}Si_{3,87}O_{10})(OH)_2$. В них меньше, чем в мусковите, алюминия в составе радикала, соответственно имеется дефицит калия в межпакетном пространстве и, наоборот, избыток групп (ОН) по отношению к К, если сравнивать с составом мусковита. Иллиты образуют чрезвычайно тонкозернистые массы и являются наиболее распространенными минералами глин. За счет адсорбции громадной поверхностью их мельчайших чешуек молекул H_2O природные массы и агрегаты иллита обогащены водой. Глауконит представляет собой железистую (с Fe^{3+} и Fe^{2+}) слюду. Это синий или зеленый минерал, встречающийся в виде мельчайших округлых агрегатов и колломорфных выделений в глинах, мергелях, доломитах.

Группа вермикулита. Вермикулит ($Mg_{0,5} \cdot nH_2O Mg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ — единственный минерал в его же группе. Он часто образуется при выветривании и гидратации флогопита. Гидратация минерала и изменение содержимого межпакетного пространства сказались и на его свойствах: в отличие от свежего флогопита пластины и таблички вермикулита хрупкие, обладают малым блеском, потеряли упругость и мнутся, изгибаются, словно сырья бумага. Твердость 1 — 1,5. Из минерала при прокаливании удаляется вода и, раздвигая пакеты, всучивает минерал (его объем иногда увеличивается почти в 10 раз).

Группа хлоритов. Это большая и сложная по составу группа минералов (силикатов и алюмосиликатов) с симметричными трехслойными пакетами и слоями комплексных катионов между ними (см. рис. 118). Главный представитель уже назван ранее: это клинохлор $Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$. В идеале он бесцветен. В некоторых клинохлорах имеется хром. Эти разновидности называют кочубеитом и кеммериитом. Они встречаются в хромитовых рудах в виде чешуйчатых масс и мелких вкраплений, образовавшихся здесь за счет изменения оливина, и окрашены в яркий розовый, карминно-красный, фиолетовый цвет.

Часто в хлоритах магний замещается железом. Так образуются железистые хлориты. Полностью железистый хлорит называется шамозитом, его формула — $(Fe_5Al)(AlSi_3O_{10})(OH)_8$. Магнезиально-железистые хлориты имеют зеленый цвет, образуют чешуйчатые массы, реже — отдельные таблитчатые кристаллы. Часто встречаются в виде псевдоморфоз по пироксенам, роговым обманкам, флогопиту, биотиту. Железистые хлориты слагают оолиты в составе некоторых осадочных пород и сланцев. Твердость 1,5 — 2,5.

Известны также цинковые, литиевые, никелевые, марганцевые хлориты.

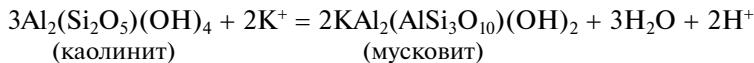
Общие условия образования слоистых силикатов с простыми сетками. Использование

Слоистые силикаты и алюмосиликаты с простыми сетками тетраэдров обычно являются минералами низких температур и давлений. Лишь мусковит, флогопит, биотит, литиевые слюды встречаются в магматических горных породах. В целом для эндогенных месторождений характерны слюды, тальк, пирофиллит, серпентины, хлориты. В экзогенных условиях формируются минералы групп каолинита, смектитов, подгруппы слюд с дефицитом межслоевых катионов, некоторые серпентины и хлориты.

Слюды флогопит, биотит, мусковит образуются в магматических горных породах как первичные минералы и как постмагматические продукты — результат воздействия водных растворов на оливин, пироксены, амфиболы, полевые шпаты. В эфузивных горных породах биотит иногда встречается в виде порфировых вкраплений. Особо крупные кристаллы флогопита, биотита и мусковита образуются в керамических и слюдяных гранитных пегматитах. В сподуменовых пегматитах наряду с биотитом и мусковитом присутствуют литиевые слюды. Флогопит и мусковит используются как диэлектрики в радио- и электротехнической промышленности. Промышленные концентрации крупных кристаллов флогопита установлены в особых ультраосновных горных породах, мусковит и реже флогопит разрабатываются в гранитных пегматитах.

Другим характерным типом месторождений для таких слюд, как мусковит, литиевые слюды, реже биотит, являются грейзены. Слюды образуются здесь за счет разложения полевых шпатов и часто встречаются в виде мелкочешуйчатых масс.

В метаморфических горных породах (гнейсах и сланцах) мусковит и биотит нередко являются главными минералами. Крупные промышленные скопления больших кристаллов флогопита в ассоциации с диопсидом, шпинелью, кальцитом образуются в этих породах по их контактам с мраморами и в виде метасоматических жил и залежей в самих сланцах. Мусковит и биотит входят в состав сланцев и гнейсов. Образование мусковита можно объяснить, например, процессами глубинного преобразования глинистых (каолинитовых и других) пород с привносом глубинными растворами калия:



Тальк и *серпентин* образуются в ультраосновных горных породах как обычный продукт гидротермальной переработки оливина и пироксена. Они являются также обычными минералами метаморфических горных пород — сланцев, мраморов, где возникают на низких ступенях преобразования исходных горных пород. Тальк используется как оgneупорное сырье, материал для футеровки доменных печей, технические смазки, применяется в медицине. Серпентин в виде асбеста используется как ценный жаростойкий материал.

Никелевые серпентины встречаются в корах выветривания ультраосновных горных пород. Они разрабатываются как руда для получения никеля.

Пирофиллит образуется в сходных с тальком и серпентином условиях, но за счет гидролиза силикатов алюминия в кислых горных породах. В больших массах он служит сырьем для производства изоляторов и материалом для футеровки доменных печей. Агалматолит используется как поделочный камень.

Хлориты обычно либо представляют собой продукты позднего и низкотемпературного гидротермального изменения оливина, пироксенов, амфиболов, биотитов, флогопита, либо образуются как минералы низких ступеней процессов метаморфизма. Железистые хлориты входят в состав глин, они имеют оолитовое сложение, иногда слагают большие массы, а образующиеся при их выветривании лимониты служат рудой для получения железа.

Минералы групп каолинита, монтмориллонита, палыгорскита, иллиты, глаукониты, некоторые серпентины и хлориты образуются в поверхностных условиях и слагают глины. Их иногда так и называют: «глинистые минералы». Алюминиевые минералы (каолинит, галлуазит, бейделлит и др.) развиваются в

корах выветривания гранитов, кислых эфузивов, затем они превращаются в бокситы в более верхних зонах кор выветривания (см. рис. 54). При перемыве водными потоками каолиновых кор выветривания, их отмучивании и переотложении дисперсного материала в спокойных водоемах формируются залежи осадочной каолиновой глины, она нередко имеет оолитовое сложение.

Магниевые минералы — сапонит, вермикулит, никелевые серпентины, нонтронит — образуются в корах выветривания на ультраосновных горных породах, габброидах.

В условиях подводного (морского) придонного разложения горных пород и последующей раскристаллизации придонных коллоидных осадков формируются *смектиты, иллиты и глаукониты, магнезиально-железистые хлориты*. Уплотняясь, они превращаются в типичные глины. Главная масса глин образуется именно в ходе процессов подводного выветривания горных пород и последующей эпигенетической переработки этих продуктов.

Глины являются ценным строительным материалом и сырьем для керамической и фарфоровой промышленности. Высокими сорбирующими свойствами характеризуются чисто монтмориллонитовые глины. Они известны под разными названиями: «бентонит», «гумбрин», «кил» и др.

Серпентиновые коры выветривания ультраосновных горных пород бывают никеленосными. Они используются как руда для извлечения никеля.

Характеристика минералов со сложными сетками

Группа палыгорскита. К группе палыгорскита относятся собственно палыгорскит $Mg_5(Si_4O_{10})_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и сепиолит $Mg_4(Si_6O_{15})(OH)_2 \cdot 6H_2O$. Минералы встречаются в массивных, волокнистых агрегатах, землистых, пористых массах. Цвет их белый, желтоватый, серый или красноватый. Блеск тусклый, матовый. Минералы вторичные, образуются при изменении богатых магнием ультраосновных горных пород.

Хризоколла $Cu_4(Si_4O_{10})(OH)_4 \cdot 4H_2O$. Встречается в плотных, массивных, иногда в землистых агрегатах. Характеризуется зеленым или голубым цветом и раковистым изломом. От бирюзы отличается более низкой твердостью (2—4). Образуется в зонах окисления медных месторождений в ассоциации с малахитом, азуритом, купритом и самородной медью. Второстепенная медная руда.

Пренит $Ca_2Al(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. Характерны почковидные и сталактитовые агрегаты, а также округлые группы таблитчатых кристаллов. Реже встречается в хорошо образованных кристаллах, таблитчатых параллельно {001}. Цвет обычно бледно-зеленый, белый. Твердость 6—6,5. Пренит — вторичный минерал, выстилающий полости в базальтах и родственных им породах. Встречается в ассоциации с цеолитами, датолитом, пектолитом и кальцитом.

Датолит $Ca(BSiO_4)(OH)$. Минерал встречается обычно в кристаллах, которые почти изометричны и довольно сложны по сочетанию форм, а также в грубо- до тонкозернистых агрегатах и сплошных массах, напоминающих неглазурованный фарфор. Цвет белый, часто со слегка зеленоватым оттенком. Твердость 5—5,5. Датолит образуется в пустотах базальтовых лав и подобных им пород. Характерна ассоциация с цеолитами, пренитом, апофиллитом, кальцитом и другими минералами. Встречается в бороносных скарнах.

Глава 22

КАРКАСНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ И ИХ АНАЛОГИ

Общие сведения

К подклассу алюмосиликатов каркасного строения относятся важнейшие породообразующие минералы. В первую очередь это полевые шпаты — главные составные части гранитов, габбро, гнейсов и других горных пород. К этому же подклассу минералов относятся нефелин (основной минерал некоторых щелочных горных пород), лейцит (обычная минеральная фаза в богатых калием и бедных кремнеземом лавах).

Среди алюмосиликатов есть и ценное нерудное сырье (это микроклин, цеолиты), минералы — руды некоторых металлов: нефелин (руда для получения алюминия), поллуксит (руда для получения цезия).

Кристаллохимические особенности

В состав каркасных алюмосиликатов большей частью входят катионы калия, натрия, кальция. «Рыхлость» каркасной структуры допускает частое вхождение в них дополнительных анионов (Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и т. д.) и конституционной воды в виде молекул H_2O .

Таблица 35. Силикаты (алюмосиликаты) каркасной структуры

Группа	Минерал	Формула	Сингония
<i>Простые каркасные алюмосиликаты</i>			
Полевых шпатов	Санидин	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	Мон., $C2/m$
	Ортоклаз	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	Мон., $C2/m$
	Микроклин	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	Трикл., $C\bar{1}$
	Альбит	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	Трикл., $C\bar{1}$
	Мональбит	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	Мон., $2/m$
	Анортит	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	Трикл., $P\bar{1}$
	Цельзиан	$\text{Ba}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	Мон., $I2_1/c$
Данбурита	Данбурит	$\text{Ca}(\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	Ромб.
Лейциита	Лейцит	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	Тетр.

Группа	Минерал	Формула	Сингония
Нефелина	Нефелин	$\text{Na}_3\text{K}(\text{AlSiO}_4)_4$	Гекс.
	Кальсилиит	$\text{K}(\text{AlSiO}_4)$	Гекс.
<i>Каркасные алюмосиликаты с добавочными анионами</i>			
Скаполита	Мариалит	$\text{Na}_4(\text{AlSi}_3\text{O}_8)_3\text{Cl}$	Тетр.
	Мейонит	$\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)_3(\text{CO}_3)$	Тетр.
Канкринита	Канкринит	$\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{AlSiO}_4)_6(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Гекс.
	Вишневит	$\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Гекс.
Содалита	Содалит	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$	Куб.
	Нозеан	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4)$	Куб.
	Лазурит	$\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4)_2$	Куб. и др.
Гельвина	Гельвин	$\text{Mn}_4(\text{BeSiO}_4)_3\text{S}$	Куб.
<i>Водные каркасные алюмосиликаты (цеолиты)</i>			
Гейландита	Гейландит	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Мон.
	Стильбит	$\text{Ca}_{0,5}\text{Na}(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Мон.
Натролита	Натролит	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ромб.
	Сколецит	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ромб.
Анальцима	Анальцим	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Куб.
	Поллуцит	$\text{Cs}(\text{AlSi}_3\text{O}_8) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Куб.
Шабазита	Шабазит	$\text{Ca}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Триг.

Структуры каркасных алюмосиликатов сложные и многообразные, все они состоят из тетраэдров, связанных между собой в бесконечный трехмерный каркас. В полевых шпатах тетраэдры группируются по восемь и четыре. Эти группы, соединяясь, образуют каркас с тремя типами «полостей» диаметром 0,15 – 0,28 нм, в некоторых из них располагаются катионы. В нефелине все полости одинаковые и совсем другой конфигурации, они тоже заняты катионами. Есть каркасные алюмосиликаты — скаполиты, канкринит и другие — с большими «полостями», а в цеолитах эти «полости» особенно велики (до 0,9 нм в сечении), они нередко открыты и сообщаются, как в губке. В таких «полостях» легко размещаются целые группы и комплексы ионов и молекул, иногда свободно обменивающиеся с окружающей кристалл средой.

Состав каркаса разный, с соотношением $\text{Al} : \text{Si}$, равным то 1 : 1 (как в нефелине и др.), то 1 : 3 (как в микроклине). Есть минералы, в которых меняется соотношение количеств алюминия и кремния (таковы, например, полевые шпаты ряда альбит — аортит и минералы группы скаполита).

К аналогам алюмосиликатов каркасного строения относятся боросиликаты (например, данбурит) и бериллосиликаты (например, гельвин). В них роль алюминия в каркасе играют соответственно бор или бериллий.

Классификация минералов приведена в табл. 35.

Морфология и свойства

Морфология кристаллов и их симметрия неодинаковы у разных минералов, что определяется большим разнообразием кристаллических структур каркасных алюмосиликатов. Изометрично развитые кристаллы имеют лейцит, содалит, лазурит, анальцим, шабазит (все они характеризуются кубической или псевдокубической симметрией), часто более или менее изометричны кристаллы полевых шпатов, хотя они относятся к моноклинной и триклинной сингониям, и нефелина (гексагональная сингония). Есть каркасные алюмосиликаты со столбчатыми, шестоватыми кристаллами (скаполиты, натролит) и с таблитчатыми (пластиначатыми) кристаллами (гейландит, стильбит).

Физические свойства минералов имеют более одинаковый характер. Каркасные структуры характеризуются сильными (ковалентно-ионными) связями, с одной стороны, и «рыхлостью» каркаса — с другой. Это приводит к тому, что почти все минералы имеют среднюю твердость порядка 4,5—6, а плотность их невелика (около 2,1—2,6 г/см³), что определяется также небольшими атомными массами калия, натрия, кальция — главных катионов в каркасных алюмосиликатах.

Характер связей и состав обусловливают стеклянный блеск и прозрачность или полупрозрачность минералов. В минералы, как правило, не входят элементы-хромофоры, поэтому их собственный цвет белый. Однако именно у каркасных алюмосиликатов наиболее часто по сравнению с силикатами других подклассов проявлены собственные окраски, связанные не с хромофорами, а с «красящими» центрами — дефектами в структуре минералов. Такова, например, природа чернильно-синей, густо-синей окраски содалита и лазурита.

Благодаря «ячеистой», «пористой» структуре этих минералов в них входят несоразмерные с кислородом дополнительные анионы с явно иными химическими связями. В содалите это хлор — типичный ионообразователь с радиусом 0,181 нм (по Шеннону и Прюиту), в лазурите — типичный для персульфидов анион $(S_2)^{2-}$, а также другие анионы серы, например $(SO_4)^{2-}$ и даже комплекс $(S_3)^{2-}$, выявленный в лазурите В. Г. Ивановым и А. Н. Сапожниковым (2001).

Из-за неоднородности строения каркасов, наличия в них «полостей» разной конфигурации, ослабляющих химические связи, в каркасных алюмосиликатах бывает хорошо проявлена спайность. Она проходит в минералах всегда по двум-трем и более направлениям. Блеск на плоскостях спайности стеклянный.

Как видно, взаимное подобие свойств каркасных алюмосиликатов хорошо объясняется общими чертами их кристаллического строения и тождественностью катионов (почти всегда это Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), что нередко делает непростой их диагностику. Поэтому для определения каркасных алюмосиликатов студент должен освоить в совершенстве определение характера спайности и морфологии минералов. Этот навык поможет ему отличать каркасные алюмосиликаты друг от друга.

Полевые шпаты

По химическому составу минералы группы полевых шпатов представляют собой изоморфные смеси следующих компонентов: $K(AlSi_3O_8)$, $Na(AlSi_3O_8)$, $Ca(Al_2Si_2O_8)$ и в значительно меньшей степени — $Ba(Al_2Si_2O_8)$. Имеются также редчайшие полевые шпаты экзотического состава — бадингтонит ($NH_4(AlSi_3O_8)$), рубиклин $Rb(AlSi_3O_8)$ и полевые шпаты Ba-Sr-состава.

Наиболее распространенные в земной коре полевые шпаты можно представить как изоморфные смеси главным образом трех компонентов: $K(AlSi_3O_8)$, $Na(AlSi_3O_8)$ и $Ca(Al_2Si_2O_8)$.

Все минералы группы полевых шпатов имеют однотипную кристаллическую структуру. Это бесконечный каркас из связанных между собой вершинами (через общие кислороды) кремниевых и алюминиевых тетраэдров. Если бы все тетраэдры были кремниевыми, каркас имел бы нулевой заряд, как у кварца. Но от $\frac{1}{4}$ до $\frac{2}{4}$ из них занято алюминием. Так, в каркасе появляется «избыточный» отрицательный заряд. Он компенсируется зарядами катионов, размещающихся в полостях каркаса. Это явление можно проиллюстрировать схемами: $[Si^{4+}] \leftarrow [Al^{3+}] + Na^+$ (в альбите); $[Si^{4+}] \leftarrow [Al^{3+}] + K^+$ (в микроклине); $2[Si^{4+}] \leftarrow 2[Al^{3+}] + Ca^{2+}$ (в анортите).

Калиевый полевой шпат $K(AlSi_3O_8)$. Всегда проявлено изоморфное замещение калия натрием, поэтому более полная формула $(K, Na)(AlSi_3O_8)$. Известны три структурные разновидности калиевого полевого шпата — микроклин, ортоклаз и санидин.

В 1933 г. В. Тэйлор расшифровал *структуру* санидина с Везувия. Это была вообще одна из первых расшифровок структур каркасных алюмосиликатов. Он изобразил фрагмент решетки санидина при взгляде на нее вдоль первой кристаллографической оси. В разных книгах и справочниках его рисунок почти всегда дают в виде условных схем и в произвольной ориентировке. Их трудно сопоставлять друг с другом.

В настоящем учебнике воспроизведен чертеж, построенный Дж. Папике и М. Камероном в 1976 г. Решетка изображена при взгляде на нее сверху вдоль вертикальной кристаллографической оси *c* (рис. 121).

На рис. 121 четко видны большие полости, обрамляемые восьмерками тетраэдров, в них размещаются на разной высоте атомы калия. Калий имеет девятерную координацию. Также видны вертикальные каналы, собранные из четверных колец тетраэдров. В этих кольцах тетраэдры ориентированы вершинами вверх и вниз. Если формально оценить симметрию структуры по чертежу на рис. 121, *a*, можно обнаружить горизонтальную ось симметрии *L₂*, вертикальную плоскость симметрии *m* и центр симметрии *C*.

В каждой четверке один из тетраэдров (и только один!) обязательно занят алюминием, отсюда анионный радикал имеет формулу $(AlSi_3O_8)^-$. В 1934 г. Т. Барт предположил, что различия свойств и внешней симметрии санидина, ортоклаза и микроклина обусловлены разным характером расселения в их структуре алюминия.

Расселение алюминия. Тетраэдры обозначены $T_1(m)$, $T_2(m)$, $T_1(0)$, $T_2(0)$. Где же размещается один атом алюминия, в каком из тетраэдров каждого из минералов? Как именно позиция алюминия сказывается на симметрии минерала?

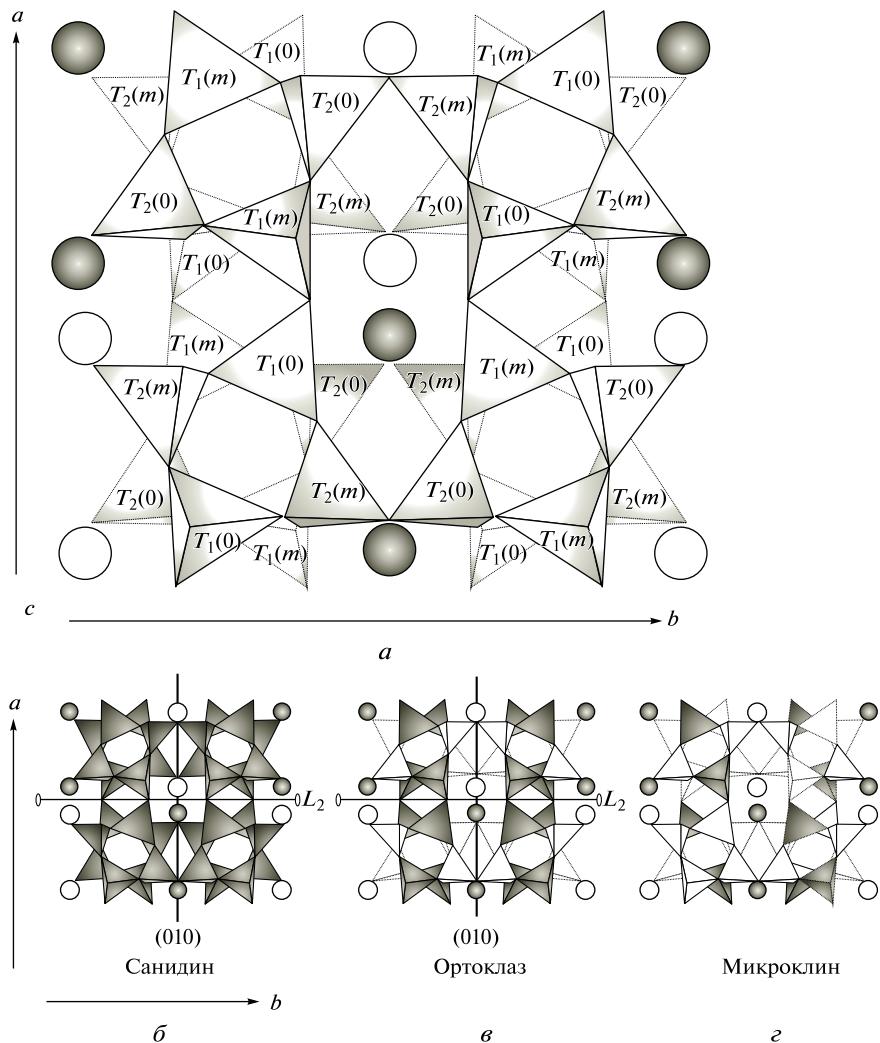


Рис. 121. Структура калиевого полевого шпата (вид сверху вдоль оси c) (a) и характер распределения атомов алюминия в тетраэдрах (b — g):
кружки — K; более темные тетраэдры — здесь может быть Al; (010) — плоскость симметрии

На рис. 121 b , v , g схематически показан характер распределения алюминия в санидине, ортоклазе и микроклине. В санидине один атом алюминия может занять любой из тетраэдров, но в каждой четверке свой, а остальные три тетраэдра заняты кремнием. В целом по структуре алюминий распределен хаотически и все тетраэдры равнозначны. В ортоклазе один атом алюминия располагается в одном из тетраэдров T_1 . В микроклине же в каждом из четырех тетраэдров один атом алюминия занимает только тетраэдр типа $T_1(m)$.

В 1975 г. В. Риббе объяснил разное расселение алюминия тем, что атомы кислорода, соединяющие тетраэдры, несколько различаются по своей позиции. Итак, в идеальном санидине распределение алюминия случайное, полностью неупорядоченное, в ортоклазе оно частично упорядочено, а в идеальном микроклине — полностью упорядоченное (та-

кой идеальный микроклин иногда называют максимальным микроклином). Между ними возможны взаимные переходы.

Симметрия структуры. При сравнении схем структуры каждого из трех полевых шпатов видно (см. рис. 121, б—г), что в санидине и ортоклазе можно мысленно провести плоскость симметрии; влево и вправо от нее будет статистически одинаковое число атомов алюминия. В микроклине такая плоскость невозможна. Внешне в морфологии кристаллов это проявляется в том, что у ортоклаза они моноклинные с набором элементов симметрии L_2PC , у микроклина — триклиновые, только с центром симметрии C . В санидине плоскость симметрии обусловлена статистически равновероятным нахождением алюминия в любой позиции, его кристаллы тоже моноклинные (L_2PC).

Альбит. Идеальная формула $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$. Структура изучена В. Тэйлором в 1934 г. Она подобна санидину. Известны три модификации (структурные разновидности минерала). Две являются триклиновыми (обе относятся к пространственной группе $C\bar{1}$, но несколько различаются метрикой решетки). В петрографической литературе их называют низким и высоким альбитом. Одна разновидность моноклинная ($C2/m$). Ее называют мональбитом. Все три структурные разновидности альбита характеризуются разной степенью упорядоченности в расположении алюминия в тетраэдрах, они образуются при разных температурах и режимах кристаллизации.

Анортит. Идеальная формула $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$. Известны две структурные разновидности минерала, обе триклиновой сингонии, но относятся к разным пространственным группам симметрии — примитивной $P\bar{1}$ и объемно-центрированной $I\bar{1}$.

Калиево-натриевые полевые шпаты $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ — $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$. Их также называют щелочными полевыми шпатами. Из-за разницы в размерах катиона K^+ (0,155 нм, по Р. Шенону и К. Прюиту, для координационного числа 9) и катиона Na^+ (0,124 нм) изоморфизм проявляется наиболее полно только при высоких температурах (рис. 122).

Полнота смесимости миналов $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ и $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ зависит от температуры. Выделяют три ряда минералов: санидин, ортоклаз и микроклина (рис. 123).

Ряд санидина. Это гомогенные калиево-натриевые полевые шпаты моноклинной сингонии. Они кристаллизовались при температурах более 800 °С, но при остывании сохранили свое структурное состояние без изменений. Состав с содержанием натриевого компонента около 63 мол. % является критическим. При меньшем содержании натриевого минала минерал кристаллизуется в моноклинной сингонии, при большем — в триклиновой. Полевые шпаты, содержащие 63—90 % $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, называются анортоклазами. Отрезок от 90 до 100 % $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ отвечает альбиту (высокотемпературному, или «высокому»). Отрезок от 50 до 63 % соответствует санидину (точнее — так называемому натриевому санидину).

Ряд ортоклаза. Представлен калиево-натриевыми полевыми шпатами, образовавшимися при более низких температурах (< 800 °С). В этом ряду сохраняется та же точка 63 %, разграничающая составы, изначально кристаллизовавшиеся в моноклинной или триклиновой сингониях. Возникнув при высокой температуре, твердые растворы средней части ряда при понижении температуры распадаются на две полевошпатовые фазы. Их срастания друг с другом называют *пертитами*. В криптопериттах толщина пластин менее 5 мкм, в микропертитах — 5—50, в макропертитах — более 50 мкм. Слева от точки 63 % они состоят из ортоклаза и альбита, справа от нее — из анортоклаза и альбита.

Ряд микроклина. Это изначально низкотемпературные (< 600—650 °С) триклиновые калиево-натриевые полевые шпаты. Смесимость отсутствует в средней части ряда. Кри-

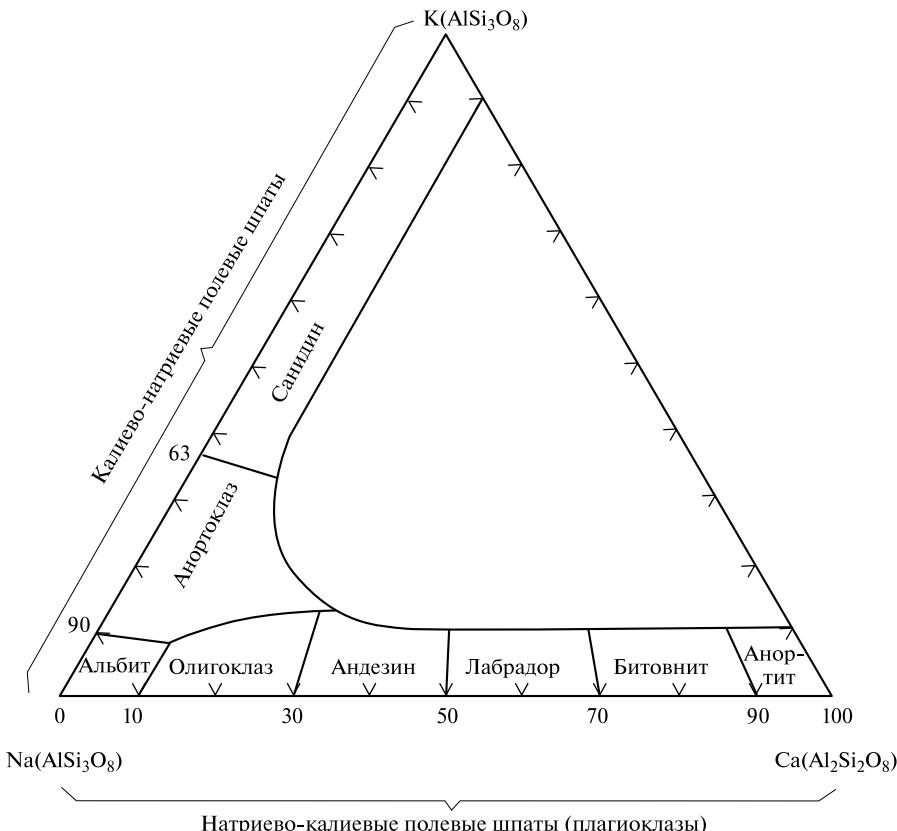


Рис. 122. Составы полевых шпатов при температурах выше 300 °С

сталлы в области разрыва смесимости сложены перититовыми сростками микроклина и альбита.

Калиево-натриевые полевые шпаты ряда санидина гомогенны и образуются только при высоких температурах. Они могут сохраняться в виде однородного твердого раствора лишь при условии быстрого охлаждения (закалки) минерала. Такие условия создаются только в стекловатых эфузивных горных породах. Санидины обычно насыщены натрием (они удерживают его в своей структуре), микроклины — наименее. Кроме того, в санидине почти нет перититов, в ортоклазе их больше, а в микроклине их много и они более крупные, иногда толщиной до 1—1,5 мм (см. рис. 123).

Морфологически кристаллы санидина, ортоклаза, микроклина и промежуточных разновидностей почти неотличимы друг от друга. Чаще всего наиболее простые кристаллы характерны для ортоклаза. Они имеют близкое к изометрическому развитие и образованы доминирующими гранями второго и третьего пинакоидов (*b*, *c* на рис. 124, *a*), ромбической призмы (*m* на рис. 124, *б*) и другими, обычно мелкими гранями; первый пинакоид вовсе отсутствует. Угол β между гранями второго и третьего пинакоидов составляет 90° , поэтому в кристалле есть вертикальная плоскость симметрии; весь набор элементов симметрии — L_2PC . Точно такие же кристаллы у санидина. У микроклина угол между вторым и третьим пинакоидами

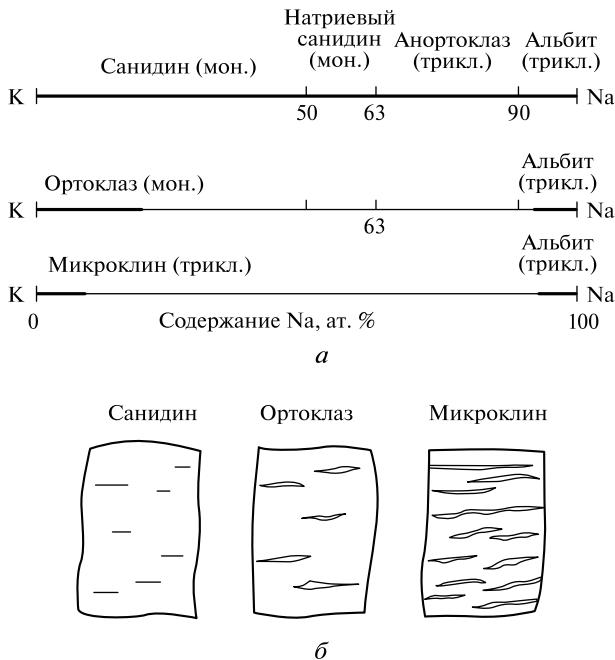


Рис. 123. Пределы изоморфизма (а) и структуры распада твердых растворов в калиевых полевых шпатах (б)

чуть отличается от 90° (от $90^\circ 41'$ до 90°). Из-за этого «ничтожного перекоса» граней третьего пинакоида исчезает вертикальная плоскость симметрии и минерал оказывается триклиническим с единственным элементом симметрии C . Угол «скоса» от 0° до $41'$ отражает «степень триклиничности» структуры, т. е. порядок — беспорядок расселения алюминия в структуре минерала.

У калиево-натриевых полевых шпатов также бывают несколько удлиненные кристаллы призматического габитуса (см. рис. 124, б), иногда они водяно-прозрачные. Калиево-натриевый полевой шпат в таких кристаллах получил особое название — «адуляр».

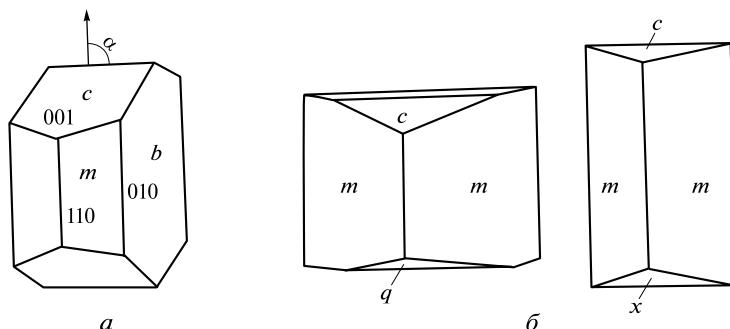


Рис. 124. Кристаллы ортоклаза (а) и адуляра (б)

Общая особенность калиево-натриевых полевых шпатов — образование простых двойников срастания и прорастания, этим они отличаются от плагиоклазов, у которых двойники полисинтетические. Разновидностей двойников у калиевых полевых шпатов много (рис. 125). Наиболее просты и легко узнаваемы карлсбадские двойники ортоклаза: в них один кристалл развернут относительно другого на 180° вокруг вертикальной оси, сросток часто оказывается четырехглавым (по две головки кристалла сверху и снизу).

Цвет минералов белый, серый, розовый (от вrostков гематита), серо-зеленый (от вrostков эгирина или других цветных минералов), зеленый. Красивые разновидности минералов изумрудно-зеленого цвета называют амазонитами (судя по степени триклинистости, чаще это микроклин). Причина амазонитовой окраски до конца не выяснена. По предположениям, она обусловлена появлением центров окраски за счет искажений в структуре минерала при изоморфизме по схемам $K^+ + Si^{4+} \leftarrow Pb^{2+} + Al^{3+}$, $K^+ + K^+ \leftarrow Pb^{2+} + \square$ или $K^+ \leftarrow Pb^+$.

Блеск стеклянный на спайности и хороших гранях, в изломе жирный, матовый. Имеются ортоклазы с красивым мерцающим блеском и перламутровым переливом из-за наличия в них криптолептидов альбита. Их называют лунным камнем и

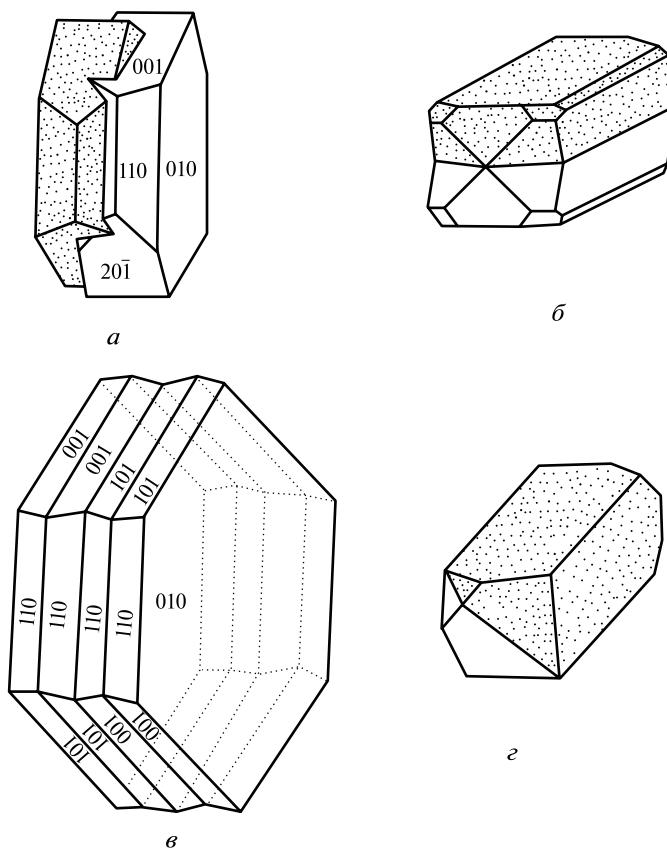


Рис. 125. Некоторые двойники полевых шпатов:

a — карлсбадский; *б* — манебахский; *в* — альбитовый; *г* — бавенский

ценят как поделочный материал. Анортоклаз из сиенитов из-под Ларвика в Норвегии испускает изнутри яркое голубое свечение. Этот сиенит является дорогим декоративным камнем.

Спайность проходит в двух направлениях под углом от 90° до $90^\circ 41'$ — параллельно третьему пинакоиду (совершенная) и второму пинакоиду (несколько менее совершенная) (рис. 126). *Излом неровный. Твердость 6* (ортоклаз — эталон этой твердости в шкале Мооса).

Генезис. Калиево-натриевые полевые шпаты образуют магматическим путем, в гидротермальных условиях, при процессах метаморфизма и других явлениях. Это главные породообразующие минералы гранитов и их пегматитов. В последних часто встречаются графические структуры — закономерные вrostки кварца в полевом шпата. Они образуются при совместной кристаллизации этих двух минералов (см. рис. 48). Калиево-натриевые полевые шпаты входят также в состав сиенитов, нефелиновых сиенитов и других магматических горных пород (см. табл. 16). Они образуют вкрапленники в кислых эфузивных горных породах.

В гидротермальных условиях появляются чаще всего в высоко- и среднетемпературных рудных жилах или в ореолах метасоматического изменения окружающих их горных пород. В метаморфических горных породах (гнейсах, гранитогнейсах и др.) эти минералы образуются на стадиях максимального глубинного преобразования исходных горных пород. Кристаллы адуляра образуются в пустотах кварцевых жил в гнейсах и кристаллических сланцах. Калиево-натриевые полевые шпаты образуются в виде мельчайших зерен и кристаллов на стадии диагенеза при формировании песчаников, алевролитов, глинистых сланцев, известняков.

Типоструктурные особенности. В характере распределения алюминия по структурным позициям Т подмечена геологическая закономерность. В молодых (мезо- и кайнозойских) эфузивах калиевый полевой шпат вкрапленников наиболее часто представлен санидином с хаотическим, неупорядоченным распределением алюминия по всем возможным его структурным позициям. В древних (протерозойских и архейских) гранитах, пегматитах, гнейсах он чаще является микроклином, в нем порядок распределения максимальный (весь алюминий занимает только тетраэдры одной разновидности), реже здесь бывает ортоклаз. Выявлено, что в более высокотемпературных и быстро кристаллизовавшихся калиевых полевых шпатах степень упорядочения в распределении алюминия обычно

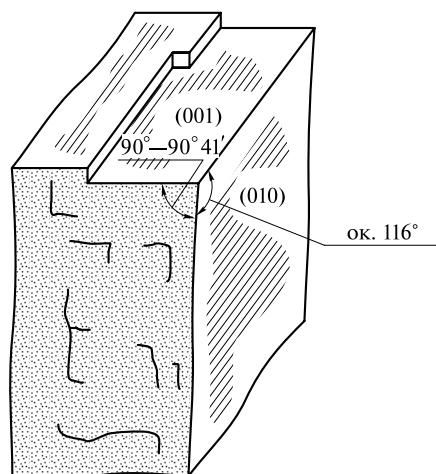
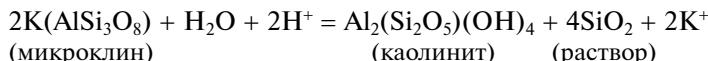
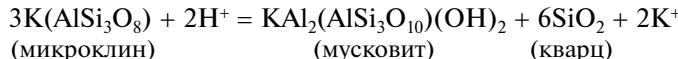


Рис. 126. Спайный выколок полевого шпата

меньше, чем в низкотемпературных. Здесь встречаются промежуточные по упорядоченности микроклины и ортоклаз. Также установлено, что изоморфные примеси рубидия, цезия препятствуют упорядочиванию структуры калиевого полевого шпата. Взяв за эталон хорошо установленные геологические факты и закономерности распределения алюминия, можно выявить типоструктурные особенности полевого шпата и использовать их в качестве минералогических индикаторных признаков. Они будут указывать на условия и химическую обстановку образования такого полевого шпата в других местах его находления.

Калиево-натриевые полевые шпаты подвергаются разным изменениям (табл. 36). Наиболее часто это грейзенизация и мусковитизация (сериицитизация) — при высокотемпературных преобразованиях минералов, каолинизация — при выветривании:



Калиевые полевые шпаты *используются* как сырье для керамической промышленности: фарфор, электротехническую, бытовую керамику готовят путем обжига их смеси с каолином и кварцем. Для добычи полевого шпата наиболее ценные гранитные пегматиты, но качественных месторождений такого типа недостаточно, поэтому приходится разрабатывать также некоторые граниты с высоким

Таблица 36. Продукты изменения полевых шпатов

Тип процесса	Исходные минералы		Конечные минералы
	Плагиоклаз	Калиевый полевой шпат	
Скарновый	+	—	Скаполит
	+	—	Гроссуляр-андрадит
Грейзеновый	+	+	Мусковит + кварц + топаз
Гидротермальный	+	+	Альбит
	+	+	Мусковит + кварц
	+	—	Цоизит + кальцит + хлорит (соссюрит)
	+	—	Эпидот
	+	—	Пренит
	+	+	Цеолиты
Выветривания	+	+	Каолинит
	+	+	Гидроксиды алюминия

содержанием микроклина и ортоклаза. Декоративным облицовочным камнем является анортоклазовый сиенит ларвикит.

Диагностика осуществляется визуально по цвету, блеску, спайности, эталонной твердости (6). Друг от друга внешне почти неотличимы. Санидин чаще бывает серого цвета. Микроклин нередко розовый или изумрудно-голубоватый (амазонит), содержит явно заметные пертиты. Ортоклаз из некоторых месторождений имеет кремово-желтый, коричневато-желтый цвет и содержит очень мелкие пертитовые вростки. Эти минералы часто называют просто калиевым полевым шпатом, оставляя точное определение до выполнения оптических исследований в шлифе под микроскопом. В настоящее время широко используются методы рентгеновской диагностики калиевых полевых шпатов.

Кальциево-натриевые полевые шпаты $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8) - \text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$. Природный ряд минералов, меняющих состав от альбита до анортита. Все вместе называются плагиоклазами. Они связаны друг с другом гетеровалентным изоморфизмом по схеме $\text{Na}^+ + [\text{Si}^{4+}] \leftarrow \text{Ca}^{2+} + [\text{Al}^{3+}]$.

Состав плагиоклазов принято обозначать номером, который указывает на процентное содержание анортита в смеси. Всего имеется 101 номер плагиоклазов, их условно разделяют на кислые (номера от 0 до 30), средние (30—70) и основные (70—100) по содержанию в них SiO_2 (оно уменьшается с возрастанием номера). Весь ряд (см. рис. 122) условно разбит на альбит (№ 0—10), олигоклаз (11—30), андезин (31—50), лабрадор (51—70), битовнит (71—90), анортит (91—100). Эти внутривидовые названия минералов удобны и широко используются в геологической литературе.

Плагиоклазы являются триклиническими минералами. Альбит, анортит и промежуточные члены ряда имеют по несколько структурных модификаций (разновидностей), близких друг другу, но все же различающихся между собой метрикой и симметрией решетки (выявлены примитивная, центрированная, переходная элементарные ячейки, ординарные и удвоенные). Поэтому *изоморфизм* в плагиоклазах проявлен неодинаково при разных температурах.

Гомогенные плагиоклазы непрерывного ряда альбит — анортит возможны только при высоких температурах (рис. 127). При понижении температуры в плагиоклазах происходят структурные превращения с образованием нескольких структурных разновидностей. Плагиоклаз валового состава № 5—25 состоит из двух полевых шпатов (альбит_0 и олигоклаз_{20-35}). Они образуют тончайшие пластинчатые срастания друг с другом (см. рис. 47). Такие структуры называются перистеритами. Их наличие внешне проявляется в голубом внутреннем свечении минерала — его



Рис. 127. Ряды плагиоклазов при разных температурах:

0—100 — номера плагиоклазов

иризации. Двухфазное строение имеет плахиоклаз лабрадорового состава. Здесь выявлены тончайшие срастания плахиоклаза₄₅ и плахиоклаза_{50–60}. Их называют срастаниями Бёгильда. Плахиоклаз такого строения и состава ярко переливается изнутри павлиньими цветами. Срастания Гуттенлошера сложены тончайшими пластинками плахиоклаза₆₅ и аортита структурного типа I.

Сингония всех структурных разновидностей плахиоклаза триклинная. *Морфология* кристаллов в принципе такая же, как у калиевых полевых шпатов. Очень типично для плахиоклазов образование многократно повторяющихся (полисинтетических) двойников, так что каждый «моноクリсталл» состоит из множества пластинчатых индивидов толщиной в сотые—десятые доли миллиметра. Этим они отличаются от калиевых полевых шпатов, у которых двойники простые. Наиболее обычны двойники, образованные по альбитовому закону (см. рис. 125, 2), в них соседние кристаллиты срастаются по плоскости второго пинакоида — она является для них зеркальной плоскостью симметрии.

Цвет плахиоклазов белый, зеленый, серо-черный (от вростков других минералов), серо-сиреневый. У олигоклаза и лабрадора на плоскостях спайности отмечаются радужные переливы разных цветов. Они вызваны интерференцией света при его прохождении через срастания пластинок двух фаз, из которых состоят эти плахиоклазы (см. ранее).

Спайность, совершенная в двух направлениях (параллельно второму и третьему пинакоидам), под углом около 86°. *Твердость* 6–6,5.

Блеск стеклянный на спайности, в изломе жирный, матовый. На плоскостях спайности (на одной или реже — на обеих) видна тонкая штриховка — след полисинтетического двойникования кристаллов.

Плахиоклазы можно узнать по спайности и штриховке на ней, блеску, минеральной ассоциации, а олигоклаз и лабрадор — по радужным переливам на плоскостях спайности.

Генезис. Плахиоклазы образуются путем магматической кристаллизации, в гидротермальных условиях, при метаморфизме.

В магматических горных породах они являются главными породообразующими минералами кислых, средних, основных и щелочных горных пород — гранитов (и их пегматитов), диоритов, габбро, сиенитов, нефелиновых сиенитов (см. табл. 16), а также их эфузивных и дайковых аналогов. Наиболее крупные, гигантские выделения плахиоклаза (олигоклаза) наблюдаются в гранитных пегматитах.

Типохимизм плахиоклазов магматических горных пород известен давно и прост. Он выражается в том, что в кислых породах встречаются кислые плахиоклазы, в средних — средние, в основных — основные. Эта закономерность столь четка, что может служить хорошим индикаторным минералогическим признаком: только по составу обнаруженного плахиоклаза можно делать прогнозы о возможной с ним ассоциации минералов (например, кварц и мусковит возможны вместе с олигоклазом, но недопустимы вместе с битовитом).

Собственно альбит встречается в грейзенах и особых породах — альбититах. Они образуются в гидротермальных условиях. В них альбит разъедает своими сахаровидными массами более ранние минералы гранитов, сиенитов, пегматитов и нередко представлен агрегатами пластинчатых кристаллов, замещающими эти минералы, щетками, стебельчатыми агрегатами в открытых трещинах и занорышах. Характерно, что альбититам сопутствуют рудные минералы Zr, Ta, TR, Be и др.

В метаморфических горных породах плагиоклазы присутствуют в гнейсах, амфиболитах и др.

В осадочных горных породах плагиоклазы содержатся в аркозовых песчаниках как обломочный материал. На стадиях диагенетического преобразования первичного материала осадков образуется альбит, он нарастает в виде тончайших прозрачных бесцветных каемок на обломочные зерна полевых шпатов, а также метасоматически замещает детритовый материал. Известен случай замещения альбитом вещества раковин брахиопод. Альбит образуется вместе с анальцизом при подводных диагенетических преобразованиях туфов.

Характерные продукты гидротермального изменения плагиоклазов — мусковит (серизит), скаполит, эпидот и др. (см. табл. 36). При выветривании плагиоклазы замещаются каолинитом.

Из всех плагиоклазов широкое *применение* находит лабрадор. Он используется как облицовочный камень.

Другие минералы

Данбурит $\text{Ca}(\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$. По составу данбурит представляет собой аналог анортита, в котором вместо алюминия в тетраэдрах размещен бор. В кристаллической структуре так же, как и в полевых шпатах, имеются четверки тетраэдров, из которых собрана вся структура. Образует удлиненно-призматические кристаллы ромбической сингонии с грубой штриховкой вдоль их удлинения. Бесцветный, иногда винно-желтый, прозрачный. Твердость 7—7,5. Блеск стеклянный. Встречается редко в некоторых скарнах, гранитных пегматитах и в составе ангидритовых осадочных толщ. Является компонентом промышленных руд бора.

Лейцит $\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$. Лейцит образует кристаллы (нередко идеально развитые) в виде тетрагон-триоктаэдров. Они состоят из тончайших сдвойниковых пластинок тетрагональной сингонии, возникших при распаде первичного кристалла. Эти кристаллы встречаются в виде порфировых вкрапленников в богатых калием основных лавах действующих и древних вулканов, некоторых дайковых горных породах, алмазоносных лампроитах. Они полупрозрачные, бесцветные, со стеклянным блеском. Твердость 5,5—6.

При остывании расплава в особых условиях может происходить реакция взаимодействия лейцита с магмой, при этом его кристаллы замещаются смесью двух фаз: нефелина и калиевого полевого шпата. Такие псевдоморфозы называют псевдолейцитом. Под воздействием остаточных щелочных растворов в незастывшей горной породе кристаллы лейцита нередко замещаются агрегатом микроклина, мусковита, цеолитов и др. Эти псевдоморфозы называют эпилейцитом. Наконец, при выветривании лейцит легко замещается анальцизом, затем каолинитом, облагораживая почвы удаляющимся из него калием.

Лейцит узнается по форме кристаллов и приуроченности к эффузивам. Запрещенная ассоциация — лейцит + кварц, так как при их реакции образуется микроклин.

Нефелин $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$, точнее $\text{Na}_3\text{K}(\text{AlSiO}_4)_4$. Специфический главный породообразующий минерал щелочных горных пород. На и К занимают «полые» пространства в структуре минерала (рис. 128). Нефелин внешне узнается по трем признакам. Во-первых, на поверхностях выветривания на месте нефелина (он

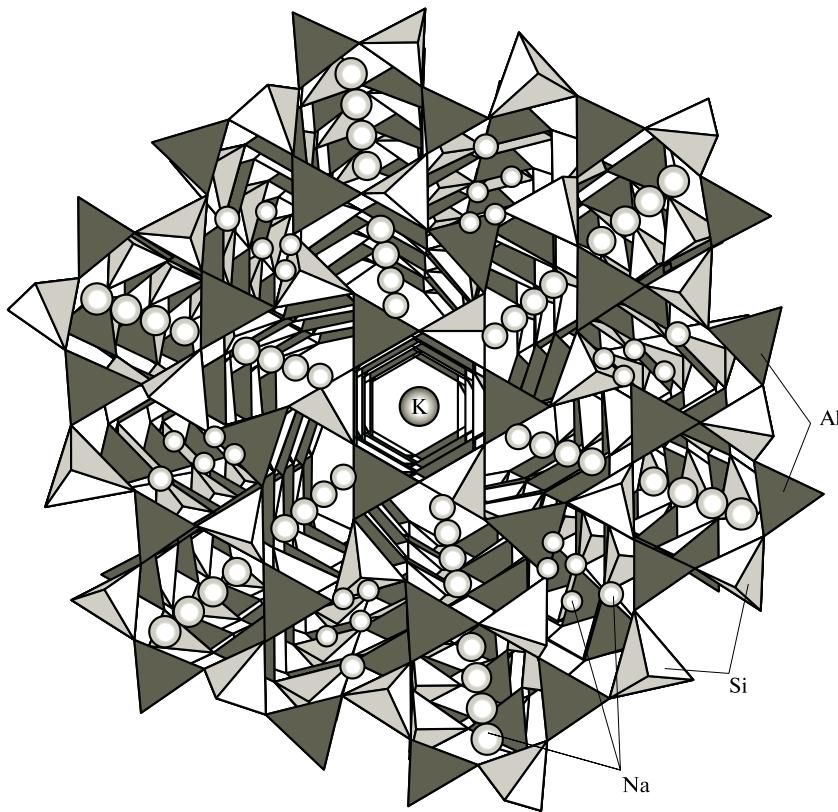


Рис. 128. Структура нефелина (вид вдоль оси L_6)

легко разрушается) образуются углубления, каверны по форме его зерен, сам нефелин чуть покрыт пленкой порошковатых масс вторичных минералов. Во-вторых, в свежих сколах он имеет особенный мясо-красный, зеленый цвет и жирный блеск (его так и называют — мясной, жирный камень), и в нем нет спайности. Твердость 5,5—6. В-третьих, вместе с нефелином часто (но не обязательно) встречаются яркие, хорошо приметные минералы: сахаровидный апатит, розовый, малиново-красный эвдиалит, коричневые титанит и астрофиллит. Зерна и выделения нефелина бесформенные, но в некоторых щелочных эфузивах и в сиенитах можно обнаружить его хорошие кристаллы четырех- и шестиугольного сечения.

Нефелин — главный минерал нефелиновых сиенитов, ийолитов (см. табл. 16) и их пегматитов, используется как руда для получения алюминия. Его легко поначалу спутать с кварцем. Последний тверже, не выветривается, не бывает вместе с эвдиалитом. Нефелин и кварц — минералы-антагонисты, где есть один, другого быть не может. Это объясняют такой условной схемой реакции: нефелин + кварц = = альбит, или $\text{Na}(\text{AlSiO}_4) + 2\text{SiO}_2 = \text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$.

Иногда нефелин путают с зеленым полевым шпатом, они отличаются по спайности.

Скаполит. Это серия минералов сложного состава. Упрощая, их можно трактовать как минералы непрерывного изоморфного ряда $\text{Na}_4(\text{AlSi}_3\text{O}_8)_3\text{Cl}$ —

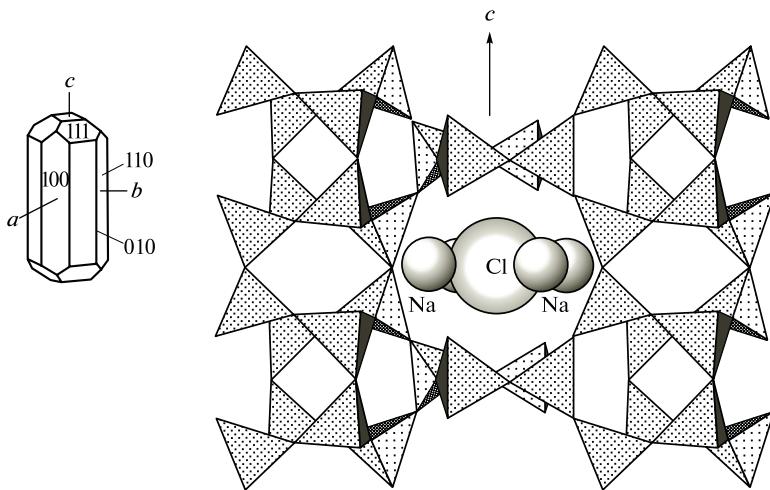


Рис. 129. Структура скаполита (J. Papike, M. Cameron, 1976)

$\text{—Ca}_4(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)_3(\text{CO}_3)$. По составу они как бы аналоги плахиоклазов с дополнительными анионами Cl^- и $(\text{CO}_3)^{2-}$, несколько сходны и их кристаллические структуры — у скаполитов тоже четверные кольца тетраэдров собраны в каркас с полостями двух типов (рис. 129). Кристаллы тетрагонально-призматические, шестоватые, столбчатые (отсюда происходит и название «скаполит» — столбчатый камень). Цвет белый, зеленоватый, салатный, розовый. Блеск стеклянный. Твердость 5,5—6. Плохая спайность вдоль удлинения параллельно граням тетрагональной призмы, т. е. пересекающаяся под углом 90°. Образуется в скарнах за счет изменения плахиоклазов, в метаморфических горных породах, обогащенных кальцием.

Канкринит $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{AlSiO}_4)_6(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Минерал щелочных (нефелиновых) горных пород и щелочных пегматитов, часто дает полные и частичные псевдоморфозы по нефелину, но может кристаллизоваться и независимо от него. Образует длиннопризматические выделения с явной спайностью параллельно граням гексагональной призмы. Цвет молочно-белый, розовато-белый, желто-коричневый. Блеск на спайности стеклянный, в агрегатах жирный. Твердость 5—5,5. На поверхности легко выветривается, покрываясь порошковатыми пленками вторичных минералов. От нефелина отличается по своей отчетливой спайности, от полевого шпата — по углу спайности.

Содалит $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$. Образует серо-синие, чернильно-синие пятна и жилки в нефелиновых сиенитах. Является в них вторичным минералом. Используется как декоративный камень.

Лазурит $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}_2, \text{S}_3)_2$. Встречается в виде густо-синих, лазурно-синих пятен, гнезд, жилок, вкраплений в мраморах. Образуется в метаморфических горных породах как реакционный минерал по контакту мраморов с жилами гранитных пегматитов. Используется как декоративный камень и для изготовления синей краски. Твердость 5—5,5.

Цеолиты. К семейству цеолитов относятся минералы нескольких групп. Формулы даны в табл. 35. Эти каркасные алюмосиликаты (их около 40) характеризуются особо «рыхлой» структурой — до 50 % ее объема занято большими полостя-

ми и «каналами» (рис. 130). Они заселены крупными катионами (Ca , Na , K), способными к ионному обмену с окружающими растворами, и молекулами воды. Вода кристаллизационная, но в цеолитах, в отличие от кристаллогидратов с плотной кристаллической структурой, она может удаляться из полостей без нарушения каркасного остова структуры цеолитов. Это происходит при медленном нагревании минералов или при их выветривании в жарком сухом климате. При смене условий вода может вновь поглотиться минералом. За свои особые свойства эта разновидность кристаллизационной воды называется цеолитной. Обезвоженные цеолиты подобно губке обладают высокой сорбционной способностью. Они используются для очистки питьевой воды и понижения жёсткости технических вод, для разделения органических молекул в химическом производстве (как молекулярные сита, поглощающие молекулы одного размера и не пропускающие молекулы другого размера, большего, чем пустоты в минерале). Обезвоженные цеолиты применяются также для отгонки азота от кислорода, очистки природного газа перед его транспортировкой по газопроводам. Они являются прекрасными катализаторами в ряде химических производств и используются как добавка к корму животных для лучшего усвоения и переваривания пищи.

Цеолиты — низкотемпературные минералы. Они образуются либо гидротермальным путем (например, за счет переработки нефелина в щелочных горных породах или отложения из растворов в пустотах, миндалинах базальтовых и других лав), либо в ходе диагенеза в осадочных, туфогенно-осадочных горных породах и

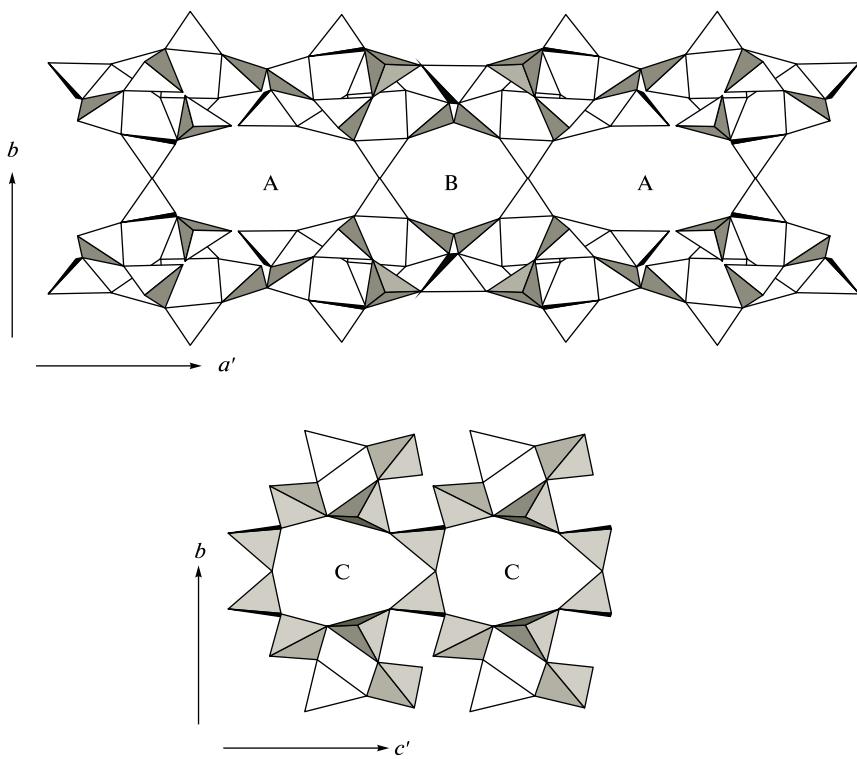


Рис. 130. Схема строения каналов в структуре некоторых цеолитов

туфах (как продукт разложения полевых шпатов, вулканического стекла и как цемент), либо в почвах.

Цеолиты легко узнаются в щелочных горных породах, базальтах в пустотах и трещинах, где они обычно образуют крупные выделения — одиночные кристаллы, их щетки, радиально-лучистые, пластиначатые агрегаты. Все они в чистом виде белые, со стеклянным блеском, легкие (плотность 2,1—2,2 г/см³), не очень твердые (3,5—5). Из них стильбит характеризуется расщепленными пластиначатыми кристаллами с совершенной спайностью параллельно таблитчатости, плотными щетковидными агрегатами, перламутровым блеском на плоскостях спайности. У натролита кристаллы призматические (квадратного сечения), шестоватые, с совершенной спайностью вдоль удлинения (параллельно граням двух ромбических призм, т.е. в четырех направлениях под углом около 45°, см. рис. 38), обычны сноповидные, радиально-лучистые сростки кристаллов. Анальцим характеризуется идеально развитыми кристаллами в форме тетрагон-триоктаэдров. Шабазит легко запоминается по форме кристаллов — это как бы чуть сдавленные по одной из осей «кубики» (ромбоэдры).

В осадочных горных породах, туфах, почвах цеолиты неузнаваемы. Здесь из-за своей тонкой зернистости они неотличимы от других составных частей этих горных пород и имеют окраску, общую с горной породой. Но для промышленных целей важны именно эти цеолиты, среди них особенно ценны скопления клиноптилолита. Разрабатывается и используется вся горная масса, обогащенная цеолитом. В осадочных горных породах также широко распространены ломонтит и филипсит, последний характерен для океанических осадков.

Поллуцит $\text{Cs}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Формально его относят к цеолитам. Он занимает особое генетическое положение по отношению к другим цеолитам. Это очень редкий специфический минерал сподуменовых гранитных пегматитов, которые легко узнаются по присутствию в них розового турмалина (рубеллита) и розовых литиевых слюд (лепидолита и др.). Сам поллуцит малоприметен, очень похож на кварц, но несколько отличается от него окраской, белесо-серой, как у разбавленного водой молока. Он отличается от кварца также несколько большей плотностью. Твердость 6,5. Служит рудой для получения цезия.

Глава 23

СОЛИ КИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ

Общие сведения

Для большей простоты изложения материала в этой главе объединены минералы, которые могут быть названы природными солями кислородных кислот. Например, минерал барит $\text{Ba}(\text{SO}_4)$ является по своей химической сущности солью серной кислоты, с точки зрения химика — это природный сульфат бария.

Здесь охарактеризованы карбонаты, бораты, фосфаты, арсенаты, сульфаты, вольфраматы, хроматы, нитраты. Для всех этих соединений характерно наличие в их структуре комплексных анионов с ковалентной связью внутри аниона по донорно-акцепторному механизму. Классические примеры таких анионов — группы $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{BO}_3)^{3-}$. Они участвуют в структурах минералов как самостоятельные компактные группировки атомов. В формулах этих минералов кислотные радикалы (комплексные ионы) выделяют скобками: $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ (кальцит и арагонит), $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ (котоит), $\text{Ce}(\text{PO}_4)$ (монацит), $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (эритрин), $\text{Ba}(\text{SO}_4)$ (барит), $\text{Ca}(\text{WO}_4)$ (шеелит), $\text{Pb}(\text{CrO}_4)$ (крокoit), $\text{K}(\text{NO}_3)$ (калиевая селитра).

Ортосиликаты и метасиликаты имеют формулы, подобные приведенным выше. По написанию формул их можно также условно считать солями гипотетических природных кремниевых кислот H_4SiO_4 и $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_6$. По сущности они имеют совершенно иную кристаллохимическую природу и описаны ранее среди силикатов.

Как и в химии, среди природных солей кислородных кислот различают три типа соединений. Во-первых, это кислые соли (с ионами водорода), например $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ — монетит. Возможно иное написание формулы — $\text{Ca}(\text{PO}_3\text{OH})$. Во-вторых, это средние (нормальные) соли — кальцит $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, ангидрит $\text{Ca}(\text{SO}_4)$. В-третьих, это основные соли (с ионами гидроксила) — малахит $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, апатит состава $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. В некоторых из них вместо гидроксильной группы может присутствовать анион F^- , Cl^- , O^{2-} . Например, в серии апатита имеются минералы состава $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ и $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. В минералогии основные соли называются солями с дополнительными анионами.

Кроме того, одни и те же соли могут быть водными и безводными, т. е. с молекулами кристаллизационной воды или без них. Примеры — ангидрит $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ и гипс $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В химии и минералогии такие, как гипс, вещества называют кристаллогидратами. Они наиболее часто образуются, когда в минерал входят несоразмерные друг с другом структурные единицы. В эритрине $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ это маленькие катионы (радиус Co^{2+} примерно 0,070 нм, по Шенону и Прюиту) и крупные анионные группировки $(\text{AsO}_4)^{3-}$ (условный радиус составляет примерно 0,3 нм). Молекулы кристаллизационной воды гидратируют кобальт, так образуется крупный комплексный катион $(\text{Co}^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O})^{2+}$, соразмерный с анионом. Поэтому формулу минерала можно написать так: $(\text{Co}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O})(\text{AsO}_4)_2$ или $\text{Co}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$.

Наконец, как и в общей химии, минералы могут быть простыми, двойными и сложными солями. Простые соли — это, например, магнезит $Mg(CO_3)$ и кальцит $Ca(CO_3)$. Двойная соль — доломит $CaMg(CO_3)_2$, в ней кальций и магний занимают в структуре вещества свои самостоятельные и неравнозначные позиции. Двойной (и в то же время основной) солью является, например, алунист $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, сложной — полигалит $K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$.

Фосфаты, арсенаты, ванадаты

В кристаллических структурах минералов этого класса присутствуют тетраэдры — сложные анионы $(PO_4)^{3-}$, $(AsO_4)^{3-}$, $(VO_4)^{3-}$ (табл. 37). Кроме того, у ванадатов известны анионы $(VO_5)^{5-}$, $(VO_6)^{7-}$, $(V_2O_8)^{6-}$ и более сложные. Во многих минералах присутствуют дополнительные ионы OH^- , F^- , Cl^- , а также молекулы кристаллизационной воды. Из катионов наиболее представлены Ca , Al , Fe , Cu , Co , Ni ; в урановые слюдки входит катион шестивалентного урана $(UO_2)^{2+}$.

Общее число фосфатов — более 400, арсенатов — более 250, ванадатов — около 100, в сумме — более 800, т. е. по числу минеральных видов они занимают второе после силикатов место. Однако по роли в составе земной коры фосфаты и их аналоги принадлежат к довольно редким минералам.

Примечательно другое — некоторые фосфаты являются биогенными минералами и входят в ткани человека и животных (табл. 38).

Монацит Ce(PO₄). Помимо церия в минерал входят и другие редкоземельные элементы. Устанавливаются изоморфные примеси тория (изоморфизм по схемам $Ce^{3+} + Ce^{3+} \leftarrow Ca^{2+} + Th^{4+}$ и $Ce^{3+} + P^{5+} \leftarrow Th^{4+} + Si^{4+}$) в количестве до 32 вес. % ThO_2 , урана (до 7 вес. % UO_2) и др.

Встречается в толстотаблитчатых и изометрических коричневых одиночных редких кристаллах в гранитных пегматитах. Здесь они похожи на гранат, но отличаются наличием спайности и меньшей твердостью (5,5). Монацит в виде одиночных зерен и кристаллов отмечен в грейзенах и гнейсах. Наибольшие концентрации образует в россыпях (речных и морских), где наблюдается в песке в виде мельчайших коричневых зерен. Отсюда он добывается как руда для получения тория и церия.

Ксенотит Y(PO₄). В качестве примесей в минерале присутствуют Th, Ce, U. Сингония тетрагональная. Встречается в призматических кристаллах; иногда образует сростки с цирконом. Желтый, красный, коричневый, иногда зеленоватый. Часто радиоактивен. Аксессорный минерал в кислых и щелочных породах и их пегматитах; накапливается в россыпях. Источник редкоземельных элементов и иттрия.

Группа апатита. В группу входят минералы серии апатита с формулами $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, $Ca_5(PO_4)_3F$, $Ca_5(PO_4)_3Cl$ и другие, и изоструктурные с ними пироморфит $Pb_5(PO_4)_3Cl$, ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$ и миметезит (миметит) $Pb_5(AsO_4)_3Cl$. В апатитах отмечаются примеси Sr (до 44 вес. % SrO), Ce (до 12 вес. % Ce_2O_3) и др. Сингония гексагональная.

Апатит часто образует хорошо ограненные бесцветные, зеленые, голубые кристаллы призматического облика с гранями пинакоида по концам кристаллов (рис. 131). Встречается в виде зеленоватых, бесцветных, голубых, черных, про-

Таблица 37. Минералы класса фосфатов, арсенатов, ванадатов

Группа	Минерал	Формула	Сингония
Монацитита	Монацит-(Ce)	Ce(PO ₄)	Тетр.
Ксенотима	Ксенотим-(Y)	Y(PO ₄)	Мон.
Апатита	Апатит-(CaF), фторапатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	Гекс.
	Апатит-(CaCl), хлорапатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl	Гекс.
	Апатит-(CaOH), гидроксилапатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	Гекс.
	Пироморфит	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	Гекс.
	Ванадинит	Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl	Гекс.
	Миметезит	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl	Гекс.
Вивианита	Вивианит	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Мон.
	Эритрин	Co ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Мон.
	Аннабергит	Ni ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Мон.
Скородита	Скородит	Fe(AsO ₄)·2H ₂ O	Ромб.
Урановых слюдок	Торбернит	Cu(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·(8—12)H ₂ O	Тетр.
	Отенит	Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Тетр.
	Тюямунит	Ca(UO ₂) ₂ (V ₂ O ₈)·8H ₂ O	Ромб.
	Карнотит	K ₂ (UO ₂) ₂ (V ₂ O ₈)·3H ₂ O	Ромб.
Бирюзы	Бирюза	CuAl ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₈ ·4H ₂ O	Трикл.

зрачных и полупрозрачных зерен. Блеск от стеклянного до жирного. Твердость эталонная — 5.

Апатиты — широко распространенные минералы, обнаруживаются почти во всех типах горных пород и месторождений, но в виде одиночных кристаллов и зерен, обычно очень мелких (1—2 мм). Наиболее крупные и совершенные кристаллы наблюдаются в гранитных пегматитах, мраморах, но практического значения они не имеют — их слишком мало.

В промышленных концентрациях апатит встречается в щелочных (с нефелином), осадочных и метаморфических горных породах. В щелочных горных породах он образует частую вкрапленность зерен и их почти сплошные жилки, линзы, гнезда, мощные и протяженные залежи, где содержание апатита достигает 80 об. %.

В месторождениях в осадочных горных породах апатит слагает конкреции тонкоигольчатого строения, желваки, почки. Такие горные породы называются фосфоритами, их генезис химический, биогенный или биохимический. Другой вид фосфоритов — осадочные породы с многочисленными обломками ракушек,

Таблица 38. Фосфаты в тканях человека (по Le Geros, 1984)

Вещество	Формула	Местонахождение
Аналог апатита	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{K})_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3\text{OH})_6(\text{OH}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$	Эмаль, дентин, кости, камни слюнных желез, зубной и мочевые камни, обызвествление мягких тканей в опухолях и суставах
Аналог витлокита	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Камни слюнных желез и зубные, обызвествление легких и других тканей при туберкулезе, хрящевой в межпозвонковых дисках и трахее
Октаfosфат кальция	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Зубной и мочевые камни
Аналог брушита	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Зубной камень, затвердения в костях старых людей, окостенелых хрящах
Пирофосфат кальция	$\text{Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Больные суставы при подагре
Аналог струвита	$\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Мочевые камни
Аналог ньюберита	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Мочевые камни
Аморфный фосфат кальция	Переменный состав	Невнутренние обызвествления, клапаны в аорте

костей и другими органическими остатками, сложенными апатитом. Биогенный исходный фосфат в них имеет состав, близкий к $\text{Ca}_5((\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3\text{OH}))(\text{OH})_2$. В виде мельчайших кристаллов, обволакиваемых белковым веществом коллагеном, он слагает волокна твердых тканей костей. В ходе преобразований первичного материала костей и раковин образуется зернистый агрегат апатита, а органическая составляющая твердых тканей исчезает (но бывают случаи, когда она надолго остается в составе фосфорита). Наконец, имеются карстовые фосфориты — это натёчные, фарфоровидные массы, образующиеся химическим путем в поверхностных условиях. Во всех фосфоритах апатит имеет почти идеальный химический состав $\text{Ca}_5(\text{FO}_4)_3(\text{OH})$ с крайне незначительным содержанием других примесей.

Месторождения апатита в метаморфических горных породах — это пластины доломитов с апатитом среди гнейсов и кристаллических сланцев.

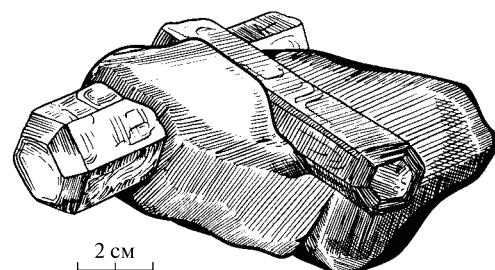


Рис. 131. Кристаллы апатита в мраморе

Из апатита получают ортофосфорную кислоту для производства суперфосфата, фосфора и других химических веществ.

Пироморфит $Pb_5(PO_4)_3Cl$. Минерал зоны окисления галенитовых руд. Образует кристаллические корочки, мелкозернистые массы. Кристаллы апатитоподобные. Цвет зеленый разных оттенков, иногда желтый, фиолетово-бурый. Блеск алмазный. Твердость 3,5—4.

Миметезит (миметит) $Pb_5(AsO_4)_3Cl$. Встречается в виде призматических, бочонковидных и игольчатых кристаллов, образует друзы, корочки, натёчные массы, почковидные агрегаты. Окраска желтая, буро-зеленая. Блеск алмазный, жирный. Твердость 3,5. Характерен чесночный запах при нагревании. Встречается в зоне окисления.

Ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$. Образует призматические до игольчатых кристаллы, полые призмы (футляровидные скелетные кристаллы) и их сростки, а также гроздевидные, почковидные, шестоватые и волокнистые агрегаты, корки. Рубиново-красный, оранжево-красный, коричневый, желтый. Блеск бледно-смолистый до алмазного. Твердость 3. Встречается в зоне окисления свинцовых руд в ассоциации с пироморфитом, вульфенитом и другими минералами.

Группа вивианита. В группу объединены три гипергенных минерала: вивианит $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, эритрин $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, аннабергит $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

Вивианит обычно образуется в торфяниках, озерных органоминеральных отложениях (сапропелях), болотных и озерных бурых железняках и формируется в ранние этапы диагенеза первичных осадков в восстановительной обстановке. Он также встречается в пустотах захороненных ракушек. Обычно это землистые порошковатые массы голубовато-синего цвета, реже — таблитчатые кристаллы с хорошей спайностью и перламутровым блеском, а также радиально-лучистые сростки таких кристаллов. В свежеизвлеченном состоянии он бесцветный, а в атмосферных условиях быстро, на глазах, изменяет окраску на голубую, синюю, бурую, коричневую, черную за счет постепенного окисления железа. Твердость 1,5—2,5.

Эритрин образуется в зоне окисления скуттерудита и других минералов кобальт-мышьяковых руд в виде порошковатых налетов и масс ярко-розового цвета. Иногда отмечаются его лучистые кристаллы и их споновидные сростки. Яркая окраска эритрина служит хорошим поисковым признаком месторождений кобальт-мышьяковых руд и урановых с кобальтом и мышьяком руд.

Аннабергит встречается в зоне окисления никелина и других минералов никель-мышьяковых руд в виде ярко-зеленых налетов, пленок. Яркий зеленый цвет аннабергита — хороший поисковый признак арсенидов никеля.

Скородит $Fe(AsO_4) \cdot 2H_2O$. Встречается в виде дипирамидальных, призматических кристаллов, в плотных массах, натёчных и порошковатых агрегатах. Цвет зеленовато-белый, зеленый, бурый от включений гидроксидов железа, буровато-красный. Твердость 3,5. Развивается в зоне окисления по арсенопириту.

Урановые слюдки. Такие минералы, как торбернит $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, отенит $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, карнотит $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, тюяминит $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 8H_2O$ относятся к урановым слюдкам. Они образуются в зоне окисления урановых месторождений в виде землистых, порошковатых масс или хороших пластинчатых слюдоподобных кристаллов. Характерны яркие окраски (желтая, желтовато-зеленая, зеленая), слюдоподобная спайность и перламутровый блеск на ней. Сильно радиоактивны.

Бирюза $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Образует скрытокристаллические массы, тонкозернистые, грядевидные и массивные агрегаты, корочки, примазки, вкрапленность, прожилки. Цвет голубой, голубовато-зеленый, зеленый (при изоморфной примеси Fe). Блеск восковой. Излом раковистый. Твердость 5—6. Хрупкая. Гипергенный минерал; иногда образуется за счет ископаемых костей и зубов животных. Используется как ювелирный камень.

Сульфаты

Сульфаты — природные соли серной кислоты. Известно около 300 таких минералов. Самые распространенные — гипс, ангидрит, барит, тенардит, мирабилит. Почти все сульфаты — это экзогенные минералы; исключение составляют барит, алунит и некоторые другие.

Группа барита. В группу барита входят три изоструктурных минерала — барит $\text{Ba}(\text{SO}_4)$, целестин $\text{Sr}(\text{SO}_4)$ и англезит $\text{Pb}(\text{SO}_4)$. Кристаллы барита и целестина ромбо-призматического облика (рис. 132) или таблитчатые, часто прозрачные. Цвет белый, желтый, коричневый (от включений лимонита), голубой. Блеск стеклянный, жирный. Хорошо заметна (по трещинкам и ступенчатым сколам) совершенная спайность в трех направлениях (параллельно двум граням призмы и пинакоиду). Твердость у барита и целестина 3—3,5, у англезита 2,5—3. Высокая плотность: у барита около 4,5, у целестина около 4, у англезита около 6,2 г/см³.

Кроме одиночных кристаллов барит и целестин встречаются в щетках, друзах и зернистых массах. Барит образуется в гидротермальных средне- и низкотемпературных месторождениях, целестин встречается в виде секреций в осадочных горных породах.

Барит и целестин узнаются по высокой плотности, спайности. Друг от друга отличаются по условиям нахождения в природе.

Барит используется для изготовления красок, в химической, резиновой, бумажной промышленности, для утяжеления бурового раствора в целях увеличения его давления на нефтегазоносные пласты и затруднения выбросов нефти и газа при бурении скважин. Целестин применяется при производстве сахара, в пиroteхнике, химической промышленности и фармацевтике.

Англезит — распространенный продукт окисления галенита. Образует плотные зернистые и натёчные агрегаты, друзы, кристаллические корки. Кристаллы призматически-таблитчатые. Бесцветный, белый, серый.

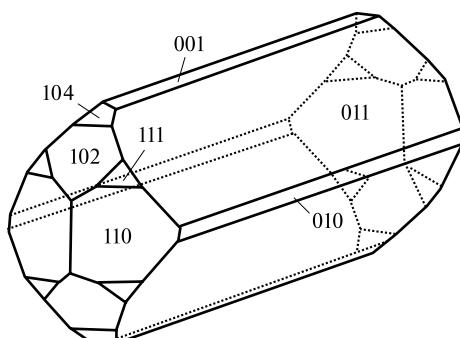


Рис. 132. Форма кристаллов барита

Ангидрит $\text{Ca}(\text{SO}_4)$. Типичный минерал хемогенных осадков (эвапоритов).

Слагает в толще осадочных горных пород зернистые сплошные мраморовидные (но не вскипающие от соляной кислоты) прослои разной мощности (иногда до 1000 м), ассоциирует в них с гипсом. Обнаружен во многих гидротермальных среднетемпературных месторождениях сульфидных руд в виде крупных зерен и кристаллов белого, серого, сиреневого цвета с хорошей спайностью параллельно трем взаимно-перпендикулярным пинакоидам. Твердость 3—3,5. Также обнаружен в некоторых метаморфических горных породах. Используется как сырье для изготовления цемента и как поделочный камень.

Гипс $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Образует уплощенные и призматические кристаллы явно выраженной моноклинной сингонии. Часты и характерны по виду двойники, так называемые ласточкины хвосты (рис. 133). Кристаллы бесцветные, прозрачные. Блеск стеклянный и перламутровый. Совершенная спайность параллельно пинакоиду (010) (рис. 134), благодаря этому кристаллы легко подвергаются природной пластической деформации. В агрегатах белый, полупрозрачный, непрозрачный. Твердость в кристаллах 1,5—2.

Гипс образуется как низкотемпературный гидротермальный минерал, кристаллизуется из подземных вод в песчаниках и глинах, но чаще всего выпадает в виде гидрохимических осадков (пластов, чередующихся со слоями ангидрита и каменной соли) на дне усыхающих водоемов. По мере пересыхания раствора сначала осаждается гипс, затем ангидрит, потом галит. Осадочные гипсы — это мелкозернистые массивные горные породы. В них в ходе перекристаллизации образуются жилы, гнезда, жеоды хороших кристаллов гипса и его жилки параллельно-волокнистого строения.

Гипс может вырастать и на поверхности усыхающих, растрескивающихся глин в виде хорошо оформленных кристаллов (их можно собирать, как грибы), при своем росте они отталкивают, приподнимают глину, а сами вырастают чистыми. Гипс используется для производства цемента, в медицине, как скульптурный камень (алебастр). Легко узнается по форме кристаллов и их двойников, спайности, мягкости.

Мирабилит $\text{Na}_2(\text{SO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Типичный минерал в составе осадков, выпадающих зимой из усыхающих морских лагун и озер и вновь частично растворяю-

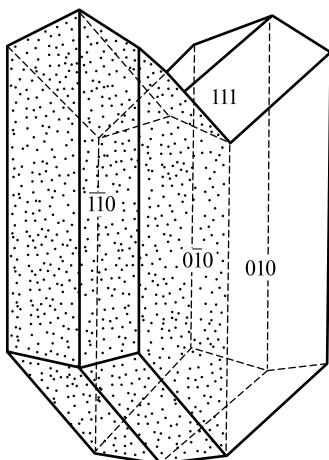


Рис. 133. Двойник гипса («ласточкин хвост»)

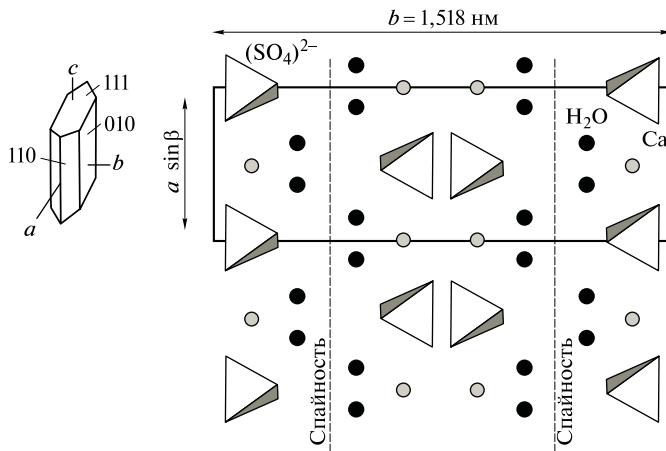


Рис. 134. Структура гипса и положение в ней плоскостей спайности

ряющихся летом. Образует землистые, порошковатые массы, налеты слабого горько-соленого вкуса, бесцветные, желтоватые, зеленоватые. Легкий — удельный вес около $1,5 \text{ г}/\text{см}^3$.

Алунит $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Встречается как продукт гидротермальной переработки кислых эфузивов. Его образование объясняют воздействием на эфузивы гидротермальных сернокислых растворов. Полевые шпаты, например, переходят в алунит:



Алунит встречается в виде сплошных плотных халцедоновидных масс пестрой окраски (желтые, бежевые пятна алунита в буро-красной массе других минералов), рыхлых гипсоподобных масс, замещающих эфузивы. Твердость этих агрегатов разная — от 7 до 3. Разрабатывается как алюминиевая руда и для попутного получения поташа.

Ярозит $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Минерал зоны окисления сульфидов железа. Встречается в сплошных, порошковатых, зернистых массах охристо-желтого цвета. Твердость 2,5—3. На ощупь более жирный, чем лимонит, в этом его отличие.

Хроматы, вольфраматы и молибдаты

К этим классам относится около 65 минералов. Среди этих минералов (хроматы, вольфраматы и молибдаты) есть типичные соли с тетраэдрами $(\text{CrO}_4)^{2-}$, $(\text{WO}_4)^{2-}$ (рис. 135) и $(\text{MoO}_4)^{2-}$. Главные из них относятся к группе шеелита: это сам шеелит $\text{Ca}(\text{WO}_4)$, вульфенит $\text{Pb}(\text{MoO}_4)$ и повеллит $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$.

Крокоит $\text{Pb}(\text{CrO}_4)$. Крокоит образуется в зоне окисления свинцовых руд, извлекая хром из вмещающих руд горных пород. Встречается в виде сверкающих алмазным блеском ярких оранжево-красных призматических кристаллов с продольной штриховкой, а также в виде примазок по трещинкам в рудах и окружающих горных породах. Твердость 2—3.

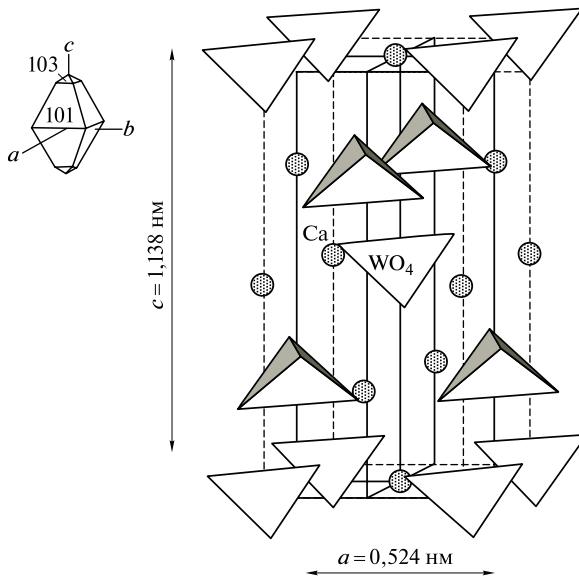


Рис. 135. Структура шеелита

Шеелит $\text{Ca}(\text{WO}_4)$. В минерале отмечается изоморфная примесь Mo. Сингония тетрагональная, кристаллы дипирамидального облика, округлые зерна, неправильные выделения в кварце, кальците, диопсиде. Цвет белый, кремово-желтый, зеленоватый. Блеск жирный. Твердость 4,5. Спайность есть, но обычно заметна плохо. Большая плотность — около 6 г/см³.

Минерал образуется в высокотемпературных кварцевых жилах и скарнах. Разрабатывается как руда для получения вольфрама. Узнается с трудом. Можно спутать с кварцем по жирному блеску и цвету, но шеелит мягче и имеет спайность. От кальцита отличается по жирному блеску, худшей спайности и отсутствию реакции с соляной кислотой. Диагностировать шеелит помогает его свойство светиться в ультрафиолетовых лучах. Именно так его выявляют рудничные геологи в стенках горных выработок при эксплуатационном контроле качества руды.

Вульфенит $\text{Pb}(\text{MoO}_4)$. Характеризуется квадратными в сечении таблитчатыми кристаллами. Цвет оранжевый до желтого. Яркий блеск (алмазный). Твердость 3.

Вульфенит встречается в зоне окисления с другими вторичными минералами свинца, особенно церусситом, ванадинитом и пироморфитом. Образует псевдоморфозы по англезиту и церусситу. Второстепенный источник молибдена.

Повеллит $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$. Встречается в мелких таблитчатых и дипирамидальных кристаллах. Обычны псевдоморфозы по молибдениту. Цвет бледно-желтый, серовато-белый, реже желтовато-зеленый. Блеск алмазный, жирный, в землистых агрегатах тусклый, матовый.

Твердость 3,5. В ультрафиолетовых лучах люминесцирует кремово-желтым до желтого цветом. Встречается в зоне окисления молибденсодержащих месторождений.

Бораты

К классу боратов относится около 150 минералов разнообразных структур, но почти всегда сходного валового состава. Это главным образом кальциевые, магниевые, натриевые соли (кислые, средние; водные и безводные) различных борных кислот: H_3BO_3 , HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Бор — один из самых малых по размеру атомов, радиус иона B^{3-} составляет всего лишь около 0,02 нм. Поэтому он образует треугольные комплексы $(\text{BO}_3)^{3-}$, но при малом радиусе и высокой валентности также легко способен образовать тетраэдры $(\text{BO}_4)^{5-}$.

По разнообразию структур бораты во многом близки к силикатам, но в отличие от кремния у бора в боратах не один, а два типа исходных комплексных анионов: треугольные группы $(\text{BO}_3)^{3-}$ и тетраэдры $(\text{BO}_4)^{5-}$, а кислород в них может замещаться гидроксилом OH^- с образованием треугольных комплексов $(\text{BO}_2\text{OH})^{2-}$ и тетраэдрических $(\text{BO}_3\text{OH})^{4-}$, $(\text{BO}_2(\text{OH})_2)^{3-}$, $(\text{BO}(\text{OH})_3)^{2-}$. Эти комплексы могут соединяться в сложные группировки (рис. 136, 137).

Структуры боратов подобно структурам силикатов могут быть островными, цепочечными, ленточными, кольцевыми, слоистыми и каркасными. Их разнообразие велико (табл. 39). Особое место занимает сассолин H_3BO_3 , или $\text{B}(\text{OH})_3$. Это словно бы кристаллическая борная кислота. Он имеет молекулярную структуру (по А.А.Годовикову, 1983): плоские молекулы $\text{B}(\text{OH})_3$ связаны друг с другом водородными связями в слои.

Минералы бора чаще всего белые или бесцветные. Колеманит образует шестивальные полупрозрачные кристаллы со спайностью вдоль удлинения и стеклянным блеском. Твердость 5. Гидроборакит обычен в виде радиально-лучистых агрегатов, улексит образует игольчатые массы. Твердость 2. Прайсейт и ссайбелиит встречаются в виде белых тонкозернистых плотных (прайсейт) или порошковатых (ссайбелиит) агрегатов. Твердость 3. Иньоит часто образует полупрозрачные ромбоэдрические кристаллы, в изломе похожие на лимонную кислоту. Твердость 2. Все эти минералы обычно встречаются совместно.

Людвигит имеет черный цвет, образует радиально-лучистые агрегаты, часто чуть припорошенные белым порошком вторичного ссайбелиита. Твердость 5.

В природе наиболее распространены бораты кальция, магния, натрия: иньоит, ссайбелиит, колеманит, прайсейт, гидроборакит, улексит. Они образуются при

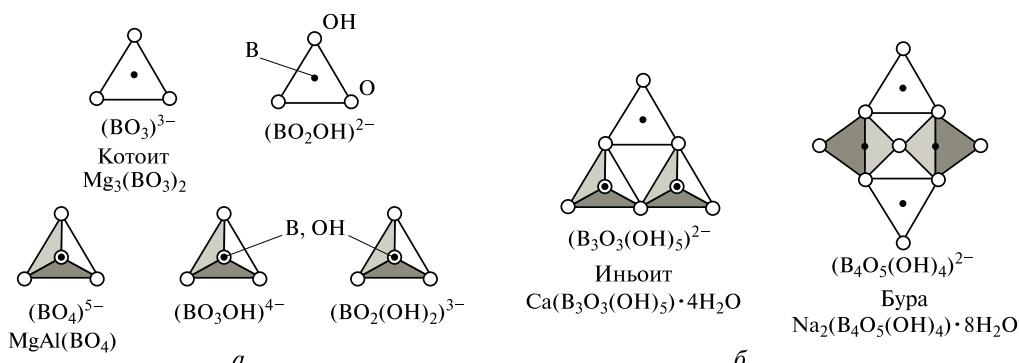


Рис. 136. Примеры островных (а) и кольцевых (б) анионных группировок в боратах

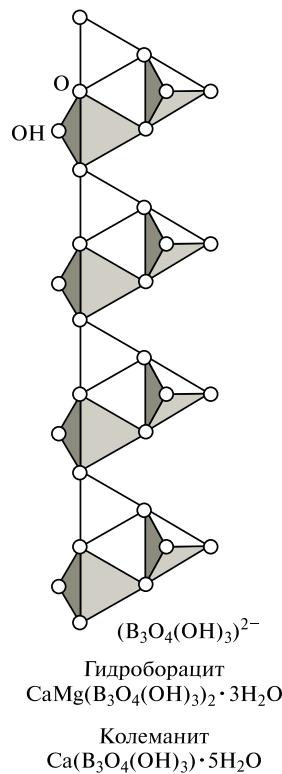


Рис. 137. Пример ленточной анионной группировки в боратах

Таблица 39. Примеры боратов разных структур

Минерал	Формула	Сингония
<i>Островной структуры</i>		
Котоит	$Mg_3(BO_3)_2$	Ромб.
Гамбергит	$Be_2(BO_3)(OH)$	Ромб.
Людвигит	$Mg_2Fe(BO_3)O_2$	Ромб.
Ссайбелиит	$Mg_2(B_2O_4(OH))(OH)$	Ромб.
Синхалит	$MgAl(BO_4)$	Ромб.
<i>Кольцевой структуры</i>		
Иньоит	$Ca(B_3O_3(OH)_5) \cdot 4H_2O$	Мон.
Бура (боракс)	$Na_2(B_4O_5(OH)_4) \cdot 8H_2O$	Мон.
Улексит	$CaNa_2(B_5O_6(OH)_6) \cdot 5H_2O$	Трикл.
Прайсит	$Ca_2(B_5O_7(OH)_5) \cdot H_2O$	Трикл.

Минерал	Формула	Сингония
<i>Ленточной структуры</i>		
Гидроборацит	$\text{CaMg}(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Мон.
Колеманит	$\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Мон.
<i>Каркасной структуры</i>		
Борацит	$\text{Mg}_3(\text{B}_7\text{O}_{12})\text{OCl}$	Ромб.

усыхании озер и в лагунах как гидрохимические (эвапоритовые) осадки в составе гипсоносных и ангидритовых толщ. При выветривании этих толщ, растворении и выносе из них каменной соли и гипса минералы бора накапливаются и образуют промышленные месторождения. Известны, кроме того, эндогенные минералы бора, образующиеся в скарнах (людвигит) и вулканических возгонах (сассолин).

Бор, борная кислота и соли борных кислот находят широкое применение в промышленности и сельском хозяйстве, в медицине для изготовления моющих средств, как флюс, в ракетном топливе, как поглотитель нейтронов в атомных реакторах и др.

Карбонаты

К минералам класса карбонатов относятся соли угольной кислоты, чаще всего это соли кальция, магния, натрия, меди. Всего в этом классе известно более 200 минералов. Некоторые из них очень широко распространены в природе, например кальцит и доломит.

В структурах всех карбонатов четко выделяется обособленный треугольный радикал $(\text{CO}_3)^{2-}$, известны также минералы с добавочными анионами OH^- , F^- , Cl^- , O^{2-} . Особыми соединениями являются минералы смешанного состава (карбонато-сульфаты, карбонатофосфаты), например тихит $\text{Na}_6\text{Mg}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_4$.

Многие из широко распространенных карбонатов, особенно кальцит, магнезит, сидерит, доломит, имеют сходные черты морфологии кристаллов, близкие физические свойства и встречаются в одинаковых агрегатах. Поэтому бывает трудно, а порой невозможно различить их по внешним признакам, твердости, спайности. Издавна используется простой прием диагностики карбонатов по характеру их реакции с соляной кислотой. Для этого наносят каплю разбавленной кислоты (1:10) на зерно карбоната. Кальцит реагирует активно, и капля раствора вскипает от выделяющихся пузырьков CO_2 , доломит реагирует слабо, только в порошке, а магнезит — при нагревании. Надежные результаты дают следующие лабораторные исследования: точное определение показателей преломления; проведение микрохимических реакций на отполированных пластинках пород с реактивами, красящими разные минералы в различные цвета; термический анализ (определение температуры разложения минерала, у каждого карбоната она своя); рентгеновские исследования.

Кальцит $\text{Ca}(\text{CO}_3)$. Изоморфные примеси Mg, Fe, Mn. Поэтому более полная формула $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)$. Сингония минерала тригональная. Главные особенности кристаллической структуры можно изобразить на модели в виде ромбоэдра — сжатого по оси L_3 куба (рис. 138). В вершинах и центрах граней размещается кальций, посередине ребер и в центре ромбоэдра — плоские радикалы $(\text{CO}_3)^{2-}$. Все анионные группировки ориентированы параллельно друг другу, обусловливая резкую анизотропию строения кристаллической решетки минерала и его оптических свойств. Проходя через такую структуру перпендикулярно оси L_3 , свет максимально поляризуется и распадается на два луча с разной скоростью распространения в кристалле и, значит, с разным показателем преломления. По сравнению с другими минералами это свойство выражено в кальците наиболее сильно, так что даже его тонкие пластинки отчетливо раздваивают изображение (см. рис. 35). Но есть одно направление в кристалле кальцита — его оптическая ось, вдоль которой не происходит двойного лучепреломления. Это ось L_3 .

Кальцит встречается в друzech и одиночных кристаллах разной формы — ромбодрических, скаленоэдрических, призматических, пластинчатых и более сложных (рис. 139). Он обычен и в сплошных массивных зернистых массах, в виде зернистых прожилков, гнезд и отдельных бесформенных вкраплений. Кристаллы и зерна прозрачные, полупрозрачные. Цвет белый, изредка розоватый (от изоморфных примесей марганца), голубоватый (от изоморфных примесей стронция), а при загрязнении другими минералами — серый, ржавый, черный и т. п. Совершенная спайность в трех направлениях (параллельно граням ромбоэдра, см. рис. 38). Блеск стеклянный, матовый, иногда (на плоскостях спайности) перламутровый. Твердость эталонная — 3.

Главные массы кальцита образуются в известняках хемогенным или биогенным путем. Иногда хемогенный кальцит, выпавший в теплых морях, является магнезиальным. Нередко таким же высокомагнезиальным веществом является карбонат

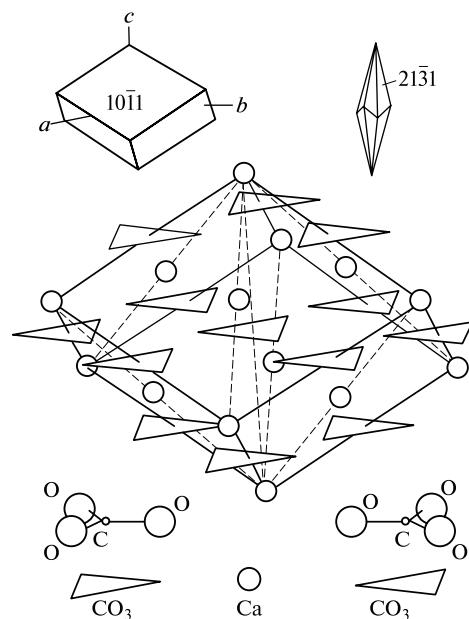


Рис. 138. Схема структуры кальцита

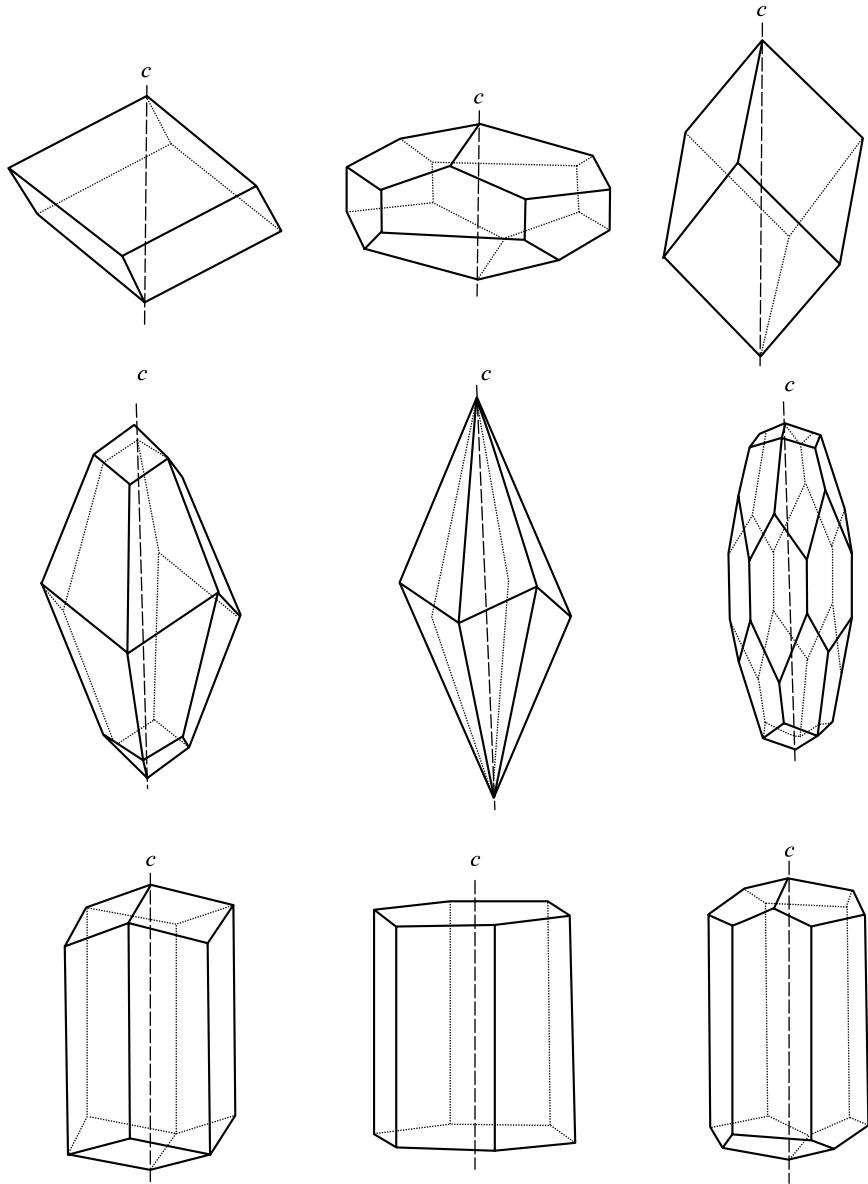


Рис. 139. Кристаллы кальцита

кальция в твердой ткани некоторых организмов; при диагенетическом преобразовании и эпигенезе оно превращается в магнезиальный кальцит. Как видно, кальцит в известняках может быть разным по составу. При региональном метаморфизме известняк превращается в мрамор. Кроме того, кальцит образуется в скарнах, в средне- и низкотемпературных гидротермальных месторождениях.

Известняки и мраморы используются как строительный материал, для известкования почв, получения извести, как статуарный камень. Прозрачные кристаллы кальцита (исландский шпат) представляют собой ценнейшее оптическое сырье.

Родохрозит Mn(CO₃). Обычно встречается в зернистых массах и сферолитовых агрегатах, изредка — в ромбоэдрических кристаллах. Диагностируется по светло-розовому цвету, но нередко имеет белый, серый, зеленовато-серый цвет и тогда трудно отличим от кальцита и доломита. Твердость 3,5—4,5. Образуется как минерал осадочных месторождений марганца и некоторых гидротермальных месторождений. Известны зональные родохрозитовые сталактиты. Они являются декоративным камнем.

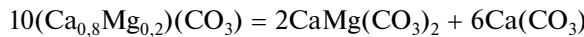
Магнезит Mg(CO₃). Встречается в перекристаллизованных, переработанных гидротермальными растворами доломитах в виде сплошных масс зернистого сложения с пятнистой бело-серой окраской. Также образуется в гнездах и прожилках в серпентинитах в виде белых плотных фарфоровидных масс. Твердость 4. Используется как руда для получения магния и как огнеупорный материал. Узнается с трудом. Нужен навык для верной диагностики.

Сидерит Fe(CO₃). Встречается в виде коричнево-бурых ромбоэдрических (чечевицеобразных) кристаллов с сильным стеклянным (металловидным) блеском и в виде зернистых масс в гидротермальных среднетемпературных месторождениях. Основная масса сидерита образуется хемогенным путем в осадочных породах; на стадиях позднего эпигенеза сидерит перекристаллизовывается с образованием конкреций. Служит рудой для получения железа. Легко узнается по ржавому цвету (но неокисленные зерна и кристаллы белые), плотности. Твердость 3,5—4,5.

Смитсонит Zn(CO₃). Вторичный минерал, продукт окисления сфалеритовых руд. Встречается в натёчных, почковидных землистых массах, реже в кристаллах. Цвет белый, зеленоватый, бурый. Твердость 4,5—5.

Доломит CaMg(CO₃)₂. Двойная соль кальция и магния с изоморфной примесью железа в позициях магния, вплоть до образования минерала анкерита CaFe(CO₃)₂. Структура доломита подобна структуре кальцита, в которой перпендикулярно оси с чередуются слои ионов Ca и Mg. Встречается в виде ромбоэдрических, иногда искривленных кристаллов и сплошных зернистых масс. Цвет белый, коричневато-серый, ржавый. Твердость 3,5—4. Спайность и блеск, как у кальцита.

Образуется в средне- и низкотемпературных гидротермальных месторождениях, в осадочных толщах. В осадочных породах является первичным минералом лишь в редких случаях его кристаллизации из высокосоленых (более 15 %) вод в лагунных водоемах. Чаще образуется за счет поздней эпигенетической перекристаллизации магнезиального кальцита с распадом его на две фазы: доломит и кальцит, например по схеме

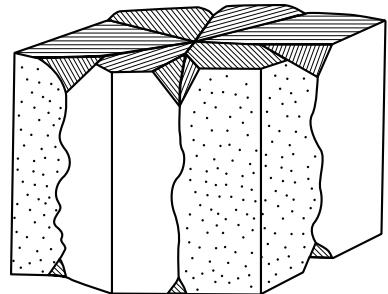


Узнается с трудом. Даже при большом навыке часто его невозможно визуально отличить от кальцита, магнезита, сидерита. В этих случаях выполняются специальные лабораторные исследования.

Доломитовые породы используются как флюс, огнеупорный материал, строительный камень и в сельском хозяйстве для известкования кислых почв доломитовой мукой.

Арагонит Ca(CO₃). Сингония минерала ромбическая. Одиночные кристаллы таблитчатые или призматические, но они почти всегда образуют тройниковые сростки правильных шестиугольных очертаний с входящими углами и свилями по стыкам кристаллов (рис. 140). Встречается также в виде оолитов (гороховый,

Рис. 140. Миметический (с более высокой суммарной симметрией) тройник арагонита



икряной камень), стеблевидных агрегатов (железные цветы), натёчных масс, в виде тончайших пластинок в составе перламутра. Цвет белый, желтовато-белый, серый. Блеск стеклянный, жирный. Твердость 3,5—4.

Образуется в отложениях минеральных источников, зоне окисления сульфидных руд и корах выветривания, морских хемогенных осадках и карстовых пещерах. Наиболее часто связан с биогенными процессами и входит в состав раковин многих моллюсков, костей ряда животных. В перламутре слои арагонита чередуются со слоями кальцита и органического вещества — конхиолина.

Стронцианит $\text{Sr}(\text{CO}_3)$. Кристаллы обычно игольчатые, радиальные. Агрегаты волокнистые, зернистые. Цвет белый, серый, желтый, зеленый. Низкотемпературный гидротермальный минерал, встречающийся в ассоциации с баритом, целестином и кальцитом. Источник стронция.

Стронций используют в пиротехнике, а также при очистке сахара от мелассы и приготовлении различных соединений стронция.

Витерит $\text{Ba}(\text{CO}_3)$. Кристаллы всегда сдвойникованы по {110}, образуя псевдолегкаональные бипирамиды. Бывает также гроздевидным, шаровидным, столбчатым или зернистым. Цвет белый, серый бывает бесцветен. Твердость 3—3,5. Витерит характеризуется высокой плотностью. Встречается в гидротермальных жилах в ассоциации с галенитом. Второстепенное сырье для получения бария.

Церуссит $\text{Pb}(\text{CO}_3)$. Вторичный минерал, продукт окисления свинцовых руд. Образует тонкозернистые, плотные, тяжелые массы серого, полосчатого-серого цвета, а также встречается в виде отдельных кристаллов и их двойниковых сростков. Кристаллы полупрозрачные, серовато-белые, с алмазным блеском на гранях и жирным в изломе. Твердость 3—3,5. Излом обычно неровный или раковистый. Руда для получения свинца.

Малахит $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$. Минерал зоны окисления халькопирита и других сульфидов меди вблизи мраморов. Образует натёчные, почковидные, радиально-лучистые, гроздевидные и более сложные агрегаты, пленки, примазки по трещинам и в пустотах. Часто встречается в псевдоморфозах по самородной меди, куприту, азуриту. Цвет ярко-зеленый, в почковидных массах характерно чередование более светлых и более темных зеленых зон и голубых прослоев хризоколлы. Блеск стеклянный, матовый, шелковистый. Твердость 3,5—4.

Используется как краска и как ценный (и в настоящее время очень редкий) декоративный и поделочный камень. Входит в состав медных руд.

Азурит $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Встречается вместе с малахитом в виде зернистых, кристаллических агрегатов и потёков темно-синего и голубого цвета. Твердость 3,5—4. Используется как синяя краска. Является компонентом медных руд.

Нитраты

Минералы этого класса структурно родственны карбонатам, так как у них есть плоские треугольные группы $(NO_3)^-$, похожие на группы $(CO_3)^{2-}$. Группы $(NO_3)^-$ соединяются с одновалентными катионами с образованием структур, которые подобны структурам карбонатов. Так, нитратин $Na(NO_3)$ изоструктурен с кальцитом и одинаков с ним по облику кристаллов и характеру спайности. Вместе с тем в связи с меньшими зарядами катиона и анионной группы нитратин мягче кальцита и плавится при более низкой температуре, а в связи с меньшей атомной массой катиона имеет более низкую плотность. Калиевая селитра KNO_3 — структурный аналог арагонита. Нитратин имеет вторую — ромбическую полиморфную модификацию, изоструктурную с калиевой селитрой. Нитраты используются как взрывчатка и как удобрение.

Нитратин $Na(NO_3)$ (натриевая селитра). Редко встречается в ромбоэдрических кристаллах. Обычно образует массивные агрегаты и корки. Минерал бесцветный или белый, красновато-коричневый, серый, желтый. Твердость 1,5 — 2. Распознается по холодящему вкусу и гигроскопичности. Поскольку нитратин хорошо растворяется в воде, его находят только в засушливых и пустынных районах. В Чили он встречается на огромных площадях в виде пластов, переслаивающихся с песком, слоями галита, гипса.

Селитра $K(NO_3)$ (калиевая селитра). Обычно встречается в виде тонких корочек или шелковистых игольчатых кристаллов. Цвет белый. Твердость 2. Легко растворима в воде. Характерен охлаждающий вкус. Негигроскопична. Калиевую селитру находят в виде тоненьких корочек, выцветов на поверхностях почвы, стен, камней и пр. Она входит как составная часть в некоторые почвы, в частности в рыхлые почвы известковых пещер. Не столь распространена, как натриевая селитра, однако иногда добывается в промышленном масштабе.

Глава 24

ГАЛОГЕННЫЕ И ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Общая характеристика галогенных соединений

К типу галогенных соединений относится более 150 минералов. Это соли кислот HF, HCl, HBr, HI, например: NaF (виллиомит), NaCl (галит), AgBr (бромаргирит), AgI (иодаргирит). Состав этих веществ очень разнообразен. Имеются двойные и тройные соли типа K_2PbCl_4 (псевдокотуннит) или $K_3NaFeCl_6$ (риннеит). Бывают минералы-кристаллогидраты, например, такого состава: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (бишофит), $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ (карналлит). Особый тип соединений — оксигалогенные и гидроксигалогенные вещества. Таковы минералы состава $Cu_2Cl(OH)_3$ (атакамит), $PbCl(OH)$ (лаурионит) и др.

В структурном отношении все минералы этого типа являются существенно ионными соединениями и чаще всего кристаллизуются в кубической сингонии. Особо нужно выделить структуры фторидов кремния типа Na_2SiF_6 (малладрит). В них кремний занимает позицию в центре октаэдров $(SiF_6)^{2-}$, т. е. имеет редкое для него координационное число 6.

Тип галогенных соединений разбит на пять классов: фториды, хлориды, бромиды, иодиды, оксигалогенные соединения. К фторидам относятся минералы групп виллиомита NaF и др., флюорита CaF_2 и др., криолита Na_3AlF_6 и др., селлита MgF_2 и др. Среди хлоридов выделяют группы нашатыря NH_4Cl , галита ($NaCl$ — галит и KCl — сильвин), хлораргирита $AgCl$ и др., бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, атакамита $Cu_2Cl(OH)_3$, карналлита $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ и др.

Характеристика галогенных минералов

Сильвин KCl. Кристаллы в виде куба. Встречается в составе соляных отложений в сплошных зернистых скоплениях грязно-бурого, красного цвета (за счет механических примесей). Твердость 2. От галита отличается по горько-соленому вкусу. Образуется в тех же условиях, что и галит. При усыхании озер выпадает в осадок последним.

Используется как сырье для получения калийных удобрений и различных калийных препаратов для медицины, парфюмерии, фотографии.

Галит NaCl. Сингония кубическая. Структура образована почти плотнейшей упаковкой хлора с натрием в октаэдрических пустотах (см. рис. 1). Кристаллы в виде кубов и кубооктаэдров (от прозрачных до полупрозрачных) встречаются на стенках промоин в соляных отложениях, стенках, деревянной крепи соляных шахт, стенках кратеров вулканов, в отложениях самоосадочной соли. Обычно же образует зернистые массивные и слоистые агрегаты, слагающие пропласты в осадочных горных породах. Цвет белый, иногда пятнами чернильно-синий (за счет центров окраски при вхождении в позиции Na^+ атомов Na^0). Блеск стеклянный,

жирный. Твердость 2. Совершенная спайность параллельно граням куба (см. рис. 38).

Является хемогенным осадком замкнутых заливов морей и озер. Такие осадочные горные породы называются каменной солью. В незначительных количествах галит образуется как продукт вулканических возгонов.

Значение соли в жизни человека общеизвестно. В химической промышленности из нее получают соду, соляную кислоту, металлический натрий, едкий натр, хлор. Она широко применяется в металлургии, электротехнике.

Карналлит $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$. Встречается в сплошных зернистых массах. Белый, бесцветный, иногда розовый. Твердость 2 – 3. Очень гигроскопичен. Имеет особый горько-соленый вкус. Образуется в составе толщ осадочных солей. Служит важной рудой для получения калия и магния и сырьем для производства калийных удобрений.

Флюорит CaF_2 . Структура флюорита образована по принципу плотнейшей упаковки ионов Ca^{2+} и F^- (рис. 141). Минерал часто содержит изоморфные примеси редких земель (Ce , Y и др.), входящих в минерал по сложным схемам изоморфизма: $Ca^{2+} \leftarrow Y^{3+} + F^-$ (фтор размещается в межузельном пространстве, в пределе возможно вещество YF_3) и $2Ca^{2+} \leftarrow Ce^{3+} + Na^+$ (минерал $Ce_{0,5}Na_{0,5}F_2$). Кристаллы в виде октаэдров, кубооктаэдров, кубов, от прозрачных до непрозрачных. Часто флюорит образует сростки, друзы, радиально-шестоватые, зернистые агрегаты, пленки по трещинам, вкрапления отдельных зерен. Цвет белый или чернильно-синий, зеленый, фиолетовый (от примесей редких земель, атомы которых становятся центрами окраски). Блеск на гранях стеклянный, в изломе и агрегатах жирный. Твердость эталонная — 4. Спайность совершенная по октаэдру, параллельно четырем плоскостям (см. рис. 38). На сколах больших кристаллов часто видны трещины спайности, пересекающиеся под углом 60° .

Минерал обычен в виде вкраплений и небольших кристаллов в грейзенах и высокотемпературных гидротермальных месторождениях. Особенно большие скопления, сплошные зернистые и радиально-лучистые агрегаты образуются в некоторых средне- и низкотемпературных гидротермальных месторождениях, из которых флюорит добывается в качестве флюса и сырья для химической промышленности. Известны месторождения прозрачных крупных однородных кристаллов флюорита в виде скоплений и друз в пустотах гранитных пегматитов. Такие кри-

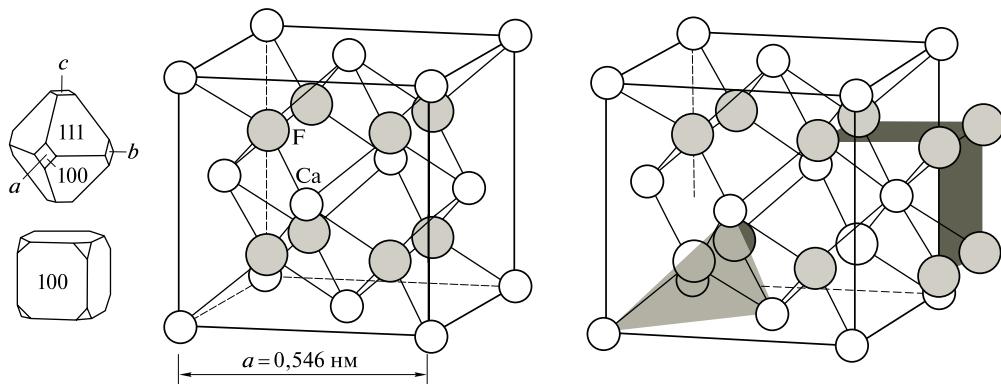


Рис. 141. Структура флюорита

сталлы являются ценным оптическим сырьем. Встречается в небольшом количестве в известняках и мраморах.

Легко узнается по форме кристаллов, спайности, разнообразной окраске. Иногда — в шестоватых агрегатах — поначалу его принимают за кальцит, но у флюорита более жирный блеск, более «мокрый» вид. Тонкозернистые фарфоровидные (халцедоновидные) массы белого флюорита по блеску можно случайно спутать с кварцем, но они резко отличаются от кварца по твердости.

Органические минералы

Природные органические соединения кристаллической структуры образуются по трещинам в углях, торфах, песках и битуминозных сланцах, в составе гуano и в других гипергенных образованиях.

Характеристика и систематика органических соединений — один из наиболее слабо разработанных разделов минералогии. К настоящему времени известно около 40 минералов этого типа (табл. 40). Десять из них представлены природными кристаллическими углеводородами, причем для пяти определены кристаллические структуры. Больше всего минералов — около 20 — это соли органических кислот (оксалаты и др.). Два минерала являются оксинитроорганическими соединениями.

Важнейшая причина, тормозящая развитие минералогии органических соединений, заключается в специфике их строения, состава, фазового и агрегатного состояния. Как правило, они представляют собой дисперсные смеси, что затрудняет их идентификацию и соответственно препятствует выявлению среди них минералов. Этим можно объяснить скучность и противоречивость данных об органических минералах в справочной литературе.

Таблица 40. Минералы типа органических соединений

Группа	Минерал	Формула	Сингония
Подтип 1. Соли органических кислот			
КЛАСС 1. ОКСАЛАТЫ			
Уэвеллита	Уэвеллит	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Мон.
КЛАСС 2. АЦЕТАТЫ			
Хоганита	Хоганит	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Мон.
КЛАСС 3. ФОРМИАТЫ			
Дашкованита	Дашкованит	$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Мон.
КЛАСС 4. ЦИАНАТЫ			
Кафегидроцианита	Кафегидроцианит	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
КЛАСС 5. БЕНЗОЛЬНЫЕ СОЛИ			
Меллита	Меллит	$\text{Al}_2\text{C}_6(\text{COO})_6 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Тетр.

Группа	Минерал	Формула	Сингония
Подтип 2. Углеводороды			
КЛАСС 1. ПРОСТЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ			
Карпатита	Карпатит	$C_{24}H_{12}$	Мон.
КЛАСС 2. НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ			
Эвенкита	Эвенкит	$C_{23}H_{48}$	Ромб.
Подтип 3. Окси- и нитроорганические соединения			
Гуанина	Гуанин	$C_5H_3(NH_2)N_4O$	Мон.
Абелсонита	Абелсонит	$NiC_{31}H_{32}N_4$	Трикл.

Нельзя не коснуться двух больших минералогических проблем. Первая — янтарь. Это традиционный объект «старой» минералогии. Но кристаллическое строение в нем не выявлено. Вторая — природные парафины. Они типичны для природных восков, асфальтов, озокерита. В них выявляются признаки молекулярных кристаллов. Такие вещества имеют регулярные пространственные кристаллические постройки, собранные из молекул. Геометрическую модель молекулярного кристалла предложили А. И. Китайгородский (1955) и П. М. Зоркий (2001). Будущее за полным познанием атомарно-молекулярной природы этих веществ и их геохимической судьбы.

ЧАСТЬ IV

МЕТОДЫ И НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В СОВРЕМЕННОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Глава 25

ЦЕЛИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Области приложения минералогии

Минералог прежде всего является геологом. Но он может быть занят в других работах и исследованиях: техническом синтезе кристаллов, ювелирного сырья, минеральных пигментов, минеральных удобрений; производстве керамики и цемента. Он может вместе с биологами и медиками исследовать кристаллические и аморфные фазы в тканях человека, животных и растений. Областей приложения минералогических знаний много. Приемы и методы исследований всецело определяются задачами выполняемых работ.

Минералогические методы в геологических работах

В ходе поисковых работ главные цели минералога — экспресс-диагностика минералов и выявление тех индикаторных минеральных ассоциаций и парагенезисов и типоморфных особенностей минералов, которые могут ориентировать геологов в поиске месторождений.

При геологической разведке уже обнаруженных месторождений цели минералога становятся иными. Главными целями оказываются: установление полного минерального состава сырья во всем объеме месторождения; выявление и детальное изучение полезных и вредных особенностей состава и свойств минералов по разновидностям руд также во всем объеме месторождения.

При разработке технологии обогащения минерального сырья минералог исследует поведение минералов в техническом процессе. Он определяет минеральный состав исходных, промежуточных и конечных продуктов обогащения сырья, выявляет изменения свойств минералов в ходе обработки сырья в целях лучшего извлечения полезных компонентов из первичной горной массы.

Генетические исследования начинаются с составления геолого-минералогических карт и схем, подробных минералого-генетических зарисовок и фотодокументации геологических объектов. Затем выполняются лабораторные исследования собранных образцов и проб минералов.

Лабораторные исследования

Лабораторные минералогические исследования проводятся в целях объективной и точной диагностики минералов, детального изучения их морфологии, химического состава, кристаллической структуры и физических свойств. Особая область лабораторных исследований — изучение включений в минералах, захваченных растущим кристаллом. Принципиально важный метод минералогии — физико-химический эксперимент.

Изучение кристаллов — их огранки и морфологии, выполняется визуально и с помощью гониометров. В срезах кристаллов, наблюдая их визуально или под микроскопом, исследуют зональность, секториальность, блочность и другие элементы внутреннего строения кристаллов. По этим признакам реставрируют эволюцию формы кристаллов во времени как отражение изменения условий их образования.

Химический состав минералов изучается в лабораториях разными методами аналитической химии и физики (табл. 41). Все более совершенствуются локальные физические (рентгеноспектральный и др.) методы. Они позволяют определить состав минерала в точке диаметром от 1 до 10 мкм. Правда, здесь все очевиднее проявляется противоречие: состав минерала в точке никогда не отвечает среднему

Таблица 41. Лабораторные методы исследования химического состава минералов

Метод	Цели метода
Прокаливание, химические тесты, взвешивание	Определение содержаний H_2O , CO_2
Разложение проб, химические тесты	Раздельное определение FeO и Fe_2O_3
Эмиссионный спектральный анализ	Определение содержаний всех элементов
Пламенная фотометрия	Определение содержаний К, Na и др.
Атомная абсорбция	Полный количественный анализ состава минерала, частные определения
Рентгеноспектральный (квантометрия, микрозонд)	
Рентгенофлуоресцентный	
Радиометрия	Определение содержания радиоактивных элементов
Резонансная спектроскопия (ЯМР, ЭПР, Мёссбауэрский метод)	Выявление paramагнитных ионов переходных химических элементов
Инфракрасная спектроскопия	Выявление и определение позиции H_2O , $(\text{CO}_3)^{2-}$ и др.
Люминесцентный анализ	Выявление особенностей состава минерала и дефектов в его структуре

составу его зерна или кристалла, т. е. из результатов точечного анализа почти невозможно узнать состав кристалла в целом. Тем более сложно определить этими методами средний состав минерала в месторождении в целом и в его генерациях и зарождениях, а это важно в общегенетических построениях, для оценки качества руды и подсчета ее запасов.

Исследование кристаллической структуры минерала — это особая область кристаллографии, физики и химии. Современная минералогия немыслима без знания кристаллических структур минералов.

Методы изучения физических свойств минералов — это различные приемы измерения удельного веса (плотности) минерала (пикнометрия, гидростатическое взвешивание, термоградиентные определения), установление его твердости на склерометрах разной конструкции, съемка на спектрофотометрах спектров поглощения и отражения минералов, измерение магнитной восприимчивости, электропроводности и других свойств минералов.

Физико-химический эксперимент заключается, во-первых, в попытках моделирования тех условий, в которых происходит образование минералов в природе, и, во-вторых, в выработке рациональных приемов технического синтеза кристаллосыря. Очевидны большие возможности таких исследований, но необходима осторожность в перенесении их результатов на толкование сущности природных процессов.

Глава 26

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРИКЛАДНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

Теоретическая и прикладная минералогия

Минералогия — одна из старейших наук о веществе (минералах). Предметом научных интересов и исследований минералогов все более становятся разные по своей природе объекты.

В современной минералогии можно выделить несколько основных направлений, иногда они самостоятельны, иногда перекрывают друг друга, часто неотделимы от смежных наук. Часть исследований удобно объединить под названием «теоретическая минералогия», часть отнести к прикладной минералогии.

Основными направлениями теоретической минералогии в настоящее время являются изучение конституции и свойств минералов; топоминералогия; генетическая минералогия; экспериментальная минералогия; физика минералов; биоминералогия; органическая минералогия; наноминералогия; космическая минералогия; минералогия мантии; минералогия дна океанов. Время постоянно рождает новые задачи и направления исследований. Минералог всегда кооперируется в своих работах с представителями других наук. Более того, минералы постоянно оказываются в центре исследований не собственно минералогов, а других специалистов.

Топоминералогия (от греч. *topos* — место, местность), или региональная минералогия, занимается обобщением результатов минералогического изучения определенных территорий и рудных провинций для установления закономерностей распределения минералов и их ассоциаций в связи с историей геологического развития региона.

Биоминералогия — это громадная быстро развивающаяся область знаний о биогенных минералах и биокосных («живое — мертвое») явлениях. Изучаются взаимосвязи и взаимодействия живого мира с минералами, роль живых организмов в процессах образования минеральных месторождений и их выветривания. Особое явление — это симбиоз живого и неживого в обстановке минералогенезиса, например в постройках черных и белых курильщиков на дне океанов.

Органическая минералогия — один из наиболее слабо развитых разделов минералогии. К настоящему времени известно около 40 органических минералов. Между тем органические химические соединения широко распространены в разных геосферах. Трудности их изучения кроются в тонкой дисперсности многих из них и в их принадлежности к веществам, традиционно считающимся аморфными. Органическая минералогия в сочетании с биоминералогией и наноминералогией открывает новый путь к изучению геохимии углерода, а также фосфора и азота и выявлению форм их существования в живой и неживой природе.

Наноминералогия изучает минералогические явления наномира (см. гл 5). В поле зрения наноминералогии входит широкий круг природных объектов: от

молекулярных комплексов и атомных группировок в растворах и кристаллах до нанотрубок (как в хризотиле), нанокомпозитов (как в перламутре) и трехмерных упорядоченных архитектурных построек из наночастиц (как в опалах). Наноминералогия ведет к открытию новых свойств вещества, созданию новых материалов и разработке новых технологий их получения и работы с ними.

Прикладная минералогия решает задачи практического использования минералогических знаний: применение минералогических критерии для поисков и оценки месторождений полезных ископаемых; вовлечение в промышленное использование новых минералов; рациональное использование свойств минералов для применения их в той или иной отрасли техники и промышленности; проведение минералогических исследований, направленных на более полное комплексное использование минерального сырья и повышение уровня извлечения его полезных компонентов; минералогическое картирование месторождений в целях выделения технологических сортов руд; изучение зависимости технологических свойств минералов от их состава и структуры; поведение минералов в процессе обогащения руд и химико-технологической переработки концентратов; использование минералогических методов в экологии и др. Главными направлениями прикладной минералогии являются поисковая, технологическая, техническая минералогия, минералогическое материаловедение. Наука и практика постоянно рождают новые направления прикладной минералогии. Значительна роль минералов и минералогических методов в геммологии и некоторых областях медицины.

Поисковая минералогия включает в себя разработку минералогических методов поисков и разведки месторождений полезных ископаемых.

Минералогические признаки руд издревле были главными при их поисках, совершенство знания этих признаков рудознатцами удивительно. В настоящее время поисковые работы обязательно включают в себя комплексное использование геологических, геофизических, geoхимических и минералогических методов. Выделяют следующие минералогические поисковые признаки: устойчивые ассоциации минералов; «запрещенные» сочетания минералов; минералы-индикаторы полезных ископаемых; индикаторные свойства минералов (см. гл. 10, Приложение).

Технологическая минералогия изучает зависимость технологических свойств минералов от особенностей их химического состава и физических свойств в целях построения рациональных схем обогащения и переработки сложных по составу руд. Без минералогических исследований невозможно разработать технологию обогащения минерального сырья и извлечения из него полезных компонентов.

Техническая минералогия — это обширная область исследования техногенных веществ — аналогов минералов (в осадках на стенках труб и резервуаров, продуктах раскристаллизации стекол, продуктах преобразования отходов промышленного производства и отвалах пустой породы, агломератах и шлаках).

Минералогическое материаловедение — это исследование разных веществ методами минералогии.

Минералогическая геммология — направление минералогии, связанное с диагностикой драгоценных камней и исследованием их физических свойств, природных процессов их генезиса. Собственно геммология (от лат. *gemma* — драгоценный камень и греч. *logos* — учение, слово) — особая наука о драгоценных камнях: их роли в истории и культуре человеческого общества, местах добычи,

торговых путях и связях между этносами прошлого, художественно-эстетической роли камня в духовном мире человека, драгоценных и поделочных камнях в произведениях искусства. В практические задачи геммолога, занятого в сфере торговли, входят диагностика драгоценных камней в сырье и изделиях, изучение эволюции мирового рынка и маркетинга. Специалисты-минералоги и геммологи участвуют в разработке методов и приемов облагораживания драгоценных камней и синтеза их заменителей и имитаций. Минералогия и геммология — разные науки, но соприкасающиеся друг с другом.

«Археоминералогия» — термин, введенный в 1985 г. Р.Д. Митчеллом. В 2004 г. в Берлине на английском языке издана монография Джорджа Р. Раппа (George R. Rapp) «Archaeomineralogy». В ней обобщены минералогические методы диагностики материалов древних находок и описана история использования минералов в предметах труда, быта, искусства людей древних цивилизаций и культур, очерчены области применения минералогических методов и знаний в археологии.

Минералогия окружающей среды объединяет различные направления исследований. Полная картина приповерхностных минералообразующих процессов характеризуется повышенной сложностью, большим разнообразием компонентов и физико-химических условий и в целом еще далека от понимания. В частности, неясны даже простые эмпирические закономерности, связывающие структурные особенности минеральных фаз с их термодинамической устойчивостью. Изучение таких закономерностей возможно только путем объединения исследователей самых разных специальностей. Это — важная потребность обеспечения будущего человечества.

Минералогия и новые науки

В предыдущем подразделе использованы разные термины — «биоминералогия», «наноминералогия», «археоминералогия» и др. Что это — новые зарождающиеся науки или старая минералогия на новых рубежах исследований? Последнее вернее. И второй вопрос: насколько самостоятельны эти новые направления старой минералогии? Здесь лучше придерживаться проверенного временем жизненного правила: всегда очень важно выделить, показать, подчеркнуть новое в каждом начинании. И потому неожиданное новое, пусть временное, название помогает ученому акцентировать внимание всех на его исследованиях. Но всегда важно не отделяться от базисных достижений старых наук и работать в кооперации с другими специалистами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, позади изучение трудного курса минералогии, тренировки с эталонными и рабочими коллекциями, посещение музеев, тяжелые коллоквиумы, заучивание сложных и непривычных формул минералов, запоминание их ассоциаций. Но знание о минералах остается. Без этого знания, владения теоретическим содержанием минералогии и ее методами невозможно решать общие теоретические и прикладные проблемы геологии, вести геохимические и геофизические поиски месторождений рудного и нерудного минерального сырья, разрабатывать технологию его добычи, обогащения, промышленной переработки и использования в разных отраслях хозяйства, а также полноценно обеспечивать охрану среды обитания человека, синтезировать новые материалы на основе минералов.

Между тем умение диагностировать минерал и знать его состав — это лишь одно из профессиональных качеств минералога. Нельзя не знать практической ценности минералов. Например, для изготовления такого простого предмета, как столовый нож, необходима сталь. Разные ее сорта содержат до 10 % никеля и до 20—25 % хрома. Железо для стали извлекают из магнетита, гематита, бурого железняка. Сначала надо получить чугун; металлургический процесс невозможен без марганца. Марганцевых руд в России нет; ближайшие месторождения — в Грузии и Украине. Никель извлекают из пентландита, который добывают на Таймыре. Хрома в России практически нет, ближайшие месторождения — в Казахстане. Другой пример — вольфрам, который требуется для изготовления нитей бытовых электрических лампочек и, что еще важнее, броневых сталей, извлекается из шеелита или вольфрамита. Руды находятся на Чукотке, Дальнем Востоке, в Казахстане, Китае. Для организации этих производств важно определить, откуда выгоднее поставлять необходимое сырье. Таким образом, как говорил известный русский минералог Василий Михайлович Севергин, минералогия — наука экономическая.

Автор надеется, что вы еще не раз обратитесь к этой книге, чтобы сориентироваться и получить общие сведения по разным разделам минералогии как широкой науки. Но учебник есть учебник. О каждом минерале в нем рассказано по-разному. За детальными сведениями о них вам придется обращаться к специальным справочникам, энциклопедиям, техническим руководствам.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Минеральные ассоциации

Таблица П.1. Минералы гранитных пегматитов

Общие минералы	Специфические минералы пегматитов		
	слюдяных и керамических	кварц-берилло-топазовых	альбит-сподуменовых
Калиевый полевой шпат*, олигоклаз, кварц*, турмалин (шерл), мусковит*, биотит, спессартин-альмандин, апатит, берилл	Алланит, монацит, уранинит, циркон (циртолит)	Топаз*, берилл*, фенакит*, флюорит*	Альбит, сподумен*, лепидолит, эльбайт*, колумбит-танталит*, поллуксит*, кассiterит*, микролит*

Таблица П.2. Минералы кальциевых (известковых) скарнов

Минералы-индикаторы	Главные** минералы	Второстепенные** минералы
Гроссуляр-андрадит, диопсид-геденбергит, скаполит, везувиан, эпидот, кальцит	Гроссуляр-андрадит, диопсид-геденбергит, скаполит, везувиан, эпидот, актинолит, волластонит	Золото*, кассiterит*, магнетит*, шеелит*, молибденит*, пирит, кобальтин*, халькопирит*, галенит*, сфalerит*, пирротин, датолит*, данбурит*, флюорит

Таблица П.3. Минералы магнезиальных скарнов

Минералы-индикаторы	Главные минералы	Второстепенные минералы
Форстерит, диопсид, апатит (большие хорошие кристаллы, голубые, зеленые, кирпично-бурые), шпинель (черная и розовая), рыжий хондродит	Форстерит, диопсид, везувиан, актинолит, флогопит*, скаполит, лазурит*, кальцит	Шпинель*, периклаз, магнетит, апатит, актинолит, хондродит, норбергит, клиногумит, лазурит*, людвигит, тельвин

* Добываемые минералы

** По количеству, но не по практической важности

Таблица П.4. Минералы высокотемпературных гидротермальных жил

Индикаторные признаки и минералы-индикаторы	Жильные минералы	Рудные минералы
Околожильные изменения — грейзенизация. Вольфрамит, висмутин, кварц, мусковит	Кварц, флюорит, кальцит, мусковит, циннвальдит, калиевый полевой шпат, кальцит, берилл*	Золото*, вольфрамит*, шеелит*, висмутин*, пирит, арсенопирит, халькопирит, молибденит*, сфалерит

Таблица П.5. Минералы грейзенов

Минералы-индикаторы	Главные минералы	Второстепенные минералы
Мусковит, кварц, топаз, берилл	Кварц, мусковит, циннвальдит, лепидолит, микроклин или ортоклаз, альбит, биотит	Топаз*, берилл*, турмалин, флюорит, шеелит*, вольфрамит*, кассiterит*, молибденит*, висмутин*, халькопирит*, пирит, арсенопирит

Таблица П.6. Минералы среднетемпературных полиметаллических (с золотом) гидротермальных жил

Индикаторные признаки и минералы-индикаторы	Жильные минералы	Рудные минералы
Околожильные изменения — беризитизация, лиственитизация. Пирит, арсенопирит, блёклые руды, кварц	Кварц, кальцит, доломит-анкерит	Золото*, пирит, арсенопирит, халькопирит, пирротин, блёклые руды, сфалерит, галенит

Таблица П.7. Минералы среднетемпературных ураноносных гидротермальных жил

Минералы-индикаторы	Жильные минералы	Рудные минералы
Никелин, скуттерудит, кальцит, эритрин, анна-бергит	Кварц, кальцит, доломит, барит	Уранинит*, скуттерудит*, никелин*, кобальтин, блёклые руды, прустит*, пиаррагирит*, висмут*, серебро*

Таблица П.8. Минералы низкотемпературных мышьяково-сурьмяно-ртутных гидротермальных месторождений

Минералы-индикаторы	Жильные минералы	Рудные минералы
Киноварь, стибнит, флюорит, аурипигмент	Кварц, халцедон, кальцит, флюорит, барит, каолин	Стибнит*, киноварь*, реальгар*, аурипигмент*, марказит

Таблица П.9. Минералы колчеданных месторождений

Индикаторные признаки и минералы	Главные минералы	Второстепенные и акцессорные минералы
Околорудные изменения — серicitизация, хлоритизация. Пирит и халькопирит в виде мелко-тонкозернистых агрегатов массивного и слоистого сложения	Халькопирит*, пирит*, сфалерит*	Золото*, борнит, блёклые руды, галенит*, кварц, барит, флюорит, карбонаты

Таблица П.10. Минералы свинцово-цинковых стратиформных месторождений

Индикаторные минералы и признаки	Главные минералы	Второстепенные минералы
Галенит, сфалерит, доломит, кальцит в виде пластовых залежей, полосчато-слоистых агрегатов, «бурундучных» руд в известняках	Доломит, кальцит, барит, галенит*, сфалерит*	Пирит, марказит, халькопирит, борнит, кварц

Таблица П.11. Минералы меднорудных стратиформных месторождений (медиистых песчаников и сланцев)

Индикаторные минералы и признаки	Главные минералы	Второстепенные минералы
Халькозин, борнит, халькопирит как цементирующая масса сланцев, песчаников и гравийных отложений, линзы и прожилки в них	Халькозин*, борнит*, халькопирит*	Пирит, ковеллин, блёклые руды*, сфалерит, галенит*, гематит, кварц, кальцит

Таблица П.12. Минералы вулканических возгонов и экскальяций

Минералы-индикаторы	Главные минералы	Второстепенные минералы
Сера в виде хрупких кавернозных мелкозернистых агрегатов, друз, щеток	Сера*	Сассолин*, нашатырь, аурипигмент, реальгар, гематит, киноварь, галит, сильвин, оксихлориды меди

Таблица П.13. Минералы главных регионально-метаморфических пород

Типы горных пород	Главные минералы	Второстепенные минералы
Мраморы, кальцифиры	Кальцит, доломит, кварц	Диопсид, форстерит, гумит-хондродит, шпинель*, флогопит*
Зеленые сланцы	Тальк*, серпентин, хлорит, эпидот-циозит, актинолит, кальцит, доломит	Турмалин, гематит, магнетит, графит
Жилы альпийского типа в сланцах	Кварц (горный хрусталь*), альбит, калиевый полевой шпат, хлориты, клиноциозит, эпидот	Турмалин, гематит, апатит, рутил, анатаз, брукит, аксинит, данбурит, датолит
Кристаллические сланцы	Кварц, калиевый полевой шпат, плагиоклаз, мусковит, биотит	Альмандин, кианит, силлиманит, ставролит, ильменит
Гнейсы	Кварц, плагиоклаз, микроклин, пироксен, роговая обманка, биотит, мусковит	Альмандин*, пироп, кордиерит, магнетит, гематит, апатит, титанит

Таблица П.14. Главные рудные минералы в зоне окисления сульфидных месторождений

Месторождения	Минералы
Медные	Самородная медь*, куприт*, малахит*, азурит*, хризоколла*, ковеллин, гидроксиды железа
Цинковые	Смитсонит*, гемиморфит*
Свинцовые	Церуссит*, англезит*, пироморфит, вульфенит, крокоит
Молибденовые	Повеллит, молибдит, вульфенит

Таблица П.15. Минералы зон вторичного сульфидного обогащения

Месторождения	Главные минералы	Второстепенные минералы
Медные	Халькозин*, ковеллин*, борнит*	Самородная медь, хризоколла, куприт

Таблица П.16. Минералы хемогенных осадочных горных пород

Эвапориты (из истинных растворов)	Коллоидно-химические осадочные горные породы		
	железистые	кремнистые	марганцовистые
Доломит, кальцит*, гипс*, ангидрит*, галит*, сильвин*, карналлит*, гидроборацит, иньоит, мирабилит*, сода	Лимонит*, шамозит*, сидерит*, гидроксиды железа	Опал*, халцедон, кварц, каолин, глауконит, пиролюзит, гидроксиды железа	Псиломелан*, пиролюзит*, рodoхрозит, опал

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Учебники

- Булах А.Г.* Минералогия с основами кристаллографии. — М. : Недра, 1989.
- Булах А.Г.* Общая минералогия / [А.Г. Булах и др.]. — М. : Издательский центр «Академия», 2008.
- Егоров-Тисменко Ю.К.* Кристаллография и кристаллохимия. — М. : Изд-во КДУ, 2005, 2010.
- Егоров-Тисменко Ю.К.* Кристаллография / [Ю.К. Егоров-Тисменко и др.]. — М. : Изд-во МГУ, 1992.
- Лазаренко Е.К.* Курс минералогии. — М.: Высшая школа, 1971.
- Миловский А.В.* Минералогия / [А.В. Миловский и др.]. — М. : Изд-во МГУ, 1982.
- Попов Г.М.* Кристаллография / [Г. М. Попов и др.]. — М. : Высшая школа, 1972.
- Урусов В.С.* Теоретическая кристаллохимия. — М. : Изд-во МГУ, 1987.
- Шаскольская М.П.* Кристаллография. — М. : Высшая школа, 1984.
- Шафрановский И.И.* Краткий курс кристаллографии / [И.И. Шафрановский и др.]. — М. : Высшая школа, 1984.

Учебные пособия

- Барабанов В.Ф.* Физические методы изучения минералов в геохимии / [В. Ф. Барабанов и др.]. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1982.
- Барабанов В.Ф.* Введение в минералогию. — СПб. : Изд-во СПбГУ, 1994.
- Батти Х.* Минералогия для студентов / [Х. Батти и др.]. — М. : Мир, 2001.
- Булах А.Г.* Классификация, формулы и структуры минералов / [А. Г. Булах и др.]. — СПб.: Изд. дом СПбГУ, 2003.
- Булах А.Г.* Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии / [А. Г. Булах и др.]. — СПб. : Изд-во СПбГУ, 1995.
- Годовиков А.А.* Введение в минералогию. — Новосибирск : Наука, 1973.
- Берри Л.* Минералогия. Теоретические основы. Описание минералов. Диагностические таблицы / [Л. Берри и др.]. — М. : Мир, 1987.
- Бетехтин А.Г.* Курс минералогии — М. : Изд-во КДУ, 2008, 2010.
- Доливо-Добровольский В.В.* Кристаллохимия. — СПб. : Изд-во СПбГИ, 1999.
- Доливо-Добровольский В.В.* Физическая химия геологических процессов. Методы физико-химических расчетов процессов минералообразования / [В. В. Доливо-Добровольский и др.]. — СПб. : Изд-во СПбГИ, 2002.
- Ильинский Г.А.* Физические свойства минералов. — СПб. : Изд-во СПбГУ, 1992.
- Конеев Р.И.* Микроминералогия — предмет, методы, применение / [Р. И. Конеев и др.]. — Ташкент : Университет, 1994.
- Кривовичев В.Г.* Химический состав минералов и графические способы его изображения / [В. Г. Кривовичев и др.]. — СПб. : Изд-во СПбГУ, 2002.
- Изоитко В.М.* Технологическая минералогия и оценка руд. — СПб. : Наука, 1997.
- Перепелицын В.А.* Основы технической минералогии и петрографии. — М. : Недра, 1988.

Петров С.В. Промышленные минералы / [С. В. Петров и др.]. — СПб. : Изд-во СПбГУ, 2010.

Пущаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. — М. : Геоинформарк, 2000.

Станкеев Е.А. Генетическая минералогия. — М. : Недра, 1986.

Хёрлбат К. Минералогия по системе Дэна / [К. Хёрлбат и др.]. — М. : Недра, 1982.

Эшкун В.Ю. Поисковая минералогия и минералогическое картирование. — Л. : Изд-во ЛГИ, 1989.

Определители минералов

Вертушков Г.Н. Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам / [Г. Н. Вертушков и др.]. — М. : Недра, 1992.

Золотарёв А.А. Определитель минералов для студентов / [А. А. Золотарёв и др.]. — СПб. : Изд-во СПбГУ, 1996.

Справочная литература

Буканов В. В. Цветные камни. Энциклопедия. — СПб. : Гранит—Прага, 2008.

Дэна Дж.Д. Система минералогии. Т. 1 и 2. / [Дж.Д.Дэна и др.]. — М. : Изд-во ИЛ, 1951.

Дир У.А. Породообразующие минералы. Т. 1—5. / [У.А.Дир и др.]. — М. : Мир, 1965—1966.

Кривовичев В. Г. Минералогический словарь. — СПб. : Изд-во СПбГУ, 2008.

Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея. — Л.: Изд-во Недра, 1985.

Минералы. Справочник. Т. I—V (12 книг) / Под ред. Ф. В. Чухрова и др. — М. : Изд-во АН СССР; Наука, 1960—2003.

Митчелл Р.С. Названия минералов — что они означают. — М. : Мир, 1982.

Петров Т.Г. Р-словарь-каталог химических составов минералов / [Т. Г. Петров и др.]. — СПб. : Наука, 2010.

Рид П.Дж. Геммологический словарь. — Л. : Недра, 1986.

Семенов Е.И. Минералогический словарь / [Е. И. Семенов и др.]. — М. : Просвещитель, 1998.

Флейшер М. Словарь минеральных видов. — М. : Мир, 1990.

Штрунц Х. Минералогические таблицы. — М. : Недра, 1962.

Штрюбель Г. Минералогический словарь / [Г. Штрюбель и др.]. — М. : Недра, 1987.

Научные монографии

Анастасенко Г.Ф. В залах Минералогического музея Санкт-Петербургского государственного университета / Г. Ф. Анастасенко, В. Г. Кривовичев. — М. : Минералогический альманах, 2011.

Барабанов В.Ф. Генетическая минералогия. — Л. : Недра, 1977.

Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. — М. : Недра, 1976.

Брэгг У.Л. Кристаллические структуры минералов / [У.Л. Брэгг и др.]. — М. : Мир, 1967.

Булах А.Г. Расчет минеральных равновесий / [А. Г. Булах и др.]. — Л. : Недра, 1985.

Воробьев Ю.К. Закономерности роста и эволюции кристаллов минералов. — М. : Недра, 1990.

Годовиков А.А. Минералогия. — М. : Недра, 1983.

- Григорьев Д.П.* Онтогенез минералов. Индивиды / [Д. П. Григорьев и др.]. — М : Наука, 1975.
- Джонс М.П.* Прикладная минералогия. — М. : Недра, 1991.
- Жабин А.Г.* Онтогенез минералов. Агрегаты. — М. : Наука, 1979.
- Зуев В.В.* Основно-электронная кристаллохимия и свойства минералов. — СПб. : Наука, 2009.
- Кораго А.А.* Введение в биоминералогию. — СПб. : Недра, 1992.
- Костов И.* Минералогия. — М. : ИЛ, 1971.
- Краснова Н.И.* Генезис минеральных индивидов и агрегатов / [Н. И. Краснова и др.]. — СПб. : Невский курьер, 1995.
- Либау Ф.* Структурная химия силикатов. — М. : Мир, 1988.
- Поваренных А.С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. — Киев : Наукова думка, 1966.
- Пущаровский Д.Ю.* Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. — М. : Недра, 1986.
- Пущаровский Д.Ю.* Структура и свойства кристаллов. — М. : Изд-во МГУ, 1982.
- Юшкин Н.П.* Теория и методы минералогии. — М. : Наука, 1977.
- Юшкин Н.П.* Топоминералогия. — М. : Недра, 1982.

Ресурсы Интернета:

- www.ima-mineralogy.org
www.minsoc.ru
www.clementsmagazine.org
www.webmineral.com
www.mindat.org
www.lapis.de
www.rocksandminerals.org
www.minrec.org
www.minbook.com
www.leregnemineral.fr
www.mineralnews.com
www.gmlmilano.it
www.bocamina.com/esp/home.htm
www.mineralien-welt.de
www.minerapole.com

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абелсонит 40, 254
Авантюрин 148
Авгит 196
Агальматолит 209
Агат 148
Азурит 249
Акантил 125
Аквамарин 185
Акерманит 173
Актинолит 200
Аксинит 58, 185
Алабандин 52, 125
Александрит 79, 137
Алланит 39, 173, 182
Алмаз 111, 116
Алтаит 121
Алунит 240, 241
Альбит 216, 221, 227—229
Альмандин 172, 178
Аметист 148
Амфиболы 198—203
Анальцим 217, 233
Анатаз 138, 151
Ангидрит 52, 240
Англезит 239
Андалузит 172, 179
Андезин 222, 227
Андрадит 178
Анкерит 248
Аннабергит 236, 238
Аннит 211
Анортит 216, 221
Анортоклаз 222, 223
Антигорит 208
Антофиллит 194, 201—203
Апатит 235, 236
Арагонит 248
Аргентит 125
Арсенопирит 127, 135
Арфведсонит 200—203
Асболан 158, 163
Астрофиллит 189
Атакамит 251
Аурипигмент 126, 132
Баддингтонит 219
Барит 239
Бейделлит 210
Берилл 184
Бетафит 155
Бёмыт 158, 159
Биотит 212
Биопирибол 19
Бирюза 236, 239
Битовнит 222, 227
Бишофит 102, 251
Блеклые руды 126
Борашит 245
Борнит 126, 133
Боракс 244
Браунит 138
Бромаргирит 257
Брукит 138, 151
Брусит 158
Брушит 237
Буланжерит 126, 134
Бура (боракс) 244
Валлериит 157
Ванадинит 235, 236, 238
Везувиан 173, 182
Вермикулит 205, 213
Вивианит 236, 238
Виллемит 172
Виллиомит 251
Висмут 111
Висмутин 126, 132
Витерит 244
Витлокит 237
Вишневит 217
Волластонит 189
Вольфрамит 139, 156

- Воробьевит 185
 Вульфенит 242
 Галенит 125, 131
 Галлит 52, 251
 Галуазит 209
 Гамбергит 244
 Ганит 138
 Гарниерит 208
 Гастингсит 200—203
 Гаусманнит 139
 Геденбергит 190—195
 Гейкилит 138
 Гейландит 217
 Гексагидрит 96
 Геленит 173
 Гелиодор 185
 Гельвин 164, 217
 Гематит 138, 141
 Гемиморфит 173, 182
 Герсдорфит 127
 Герцинит 138
 Гётит 158, 161
 Гисцинт 178
 Гиббсит 158, 159
 Гидроборацит 245
 Гидрослюды 212
 Гидроталькит 157
 Гипс 240
 Глауконит 211, 212
 Глаукофан 200—203
 Горсейкит 45
 Гояцит 45
 Гранаты 172, 178
 Графит 111, 116
 Грейгит 126
 Гроссуляр 172, 178
 Гроутит 158
 Грюнерит 200
 Гуанин 254
 Гумит 172, 178
 Гибнерит 139, 156
 Данбурит 216, 229
 Датолит 205, 215
 Дашкованит 253
 Джемсонит 126
 Диаспор 158, 159
 Диккит 209
 Диопсид 185, 190—195
 Диоптаз 185
 Доломит 248
 Дравит 185
 Жадеит 190, 193
 Жедрит 194
 Железо 111, 115
 Жильбергит 211
 Золото 111, 114
 Изоферроплатина 111, 115
 Изумруд 185
 Иллит 211, 212
 Ильменит 138, 151
 Иньоит 244
 Иодаргирит 251
 Иридий 111
 Йохансенит 190
 Каинит 102
 Калаверит 121
 Калиевые полевые шпаты 219—221
 Кальцилит 217
 Кальцит 246
 Канкринит 217, 231
 Каолинит 204, 209
 Карналлит 251, 252
 Карнотит 236, 238
 Карпатит 254
 Кассiterит 138, 151
 Кафергидроцианит 253
 Кеммеририт 213
 Керсугит 213
 Кертицит 63
 Кварц 138, 142
 Кианит 172, 179
 Киноварь 126, 132
 Клаусталит 121
 Кли ногумит 172
 Клиноферросилит 190—195
 Клинохлор 205, 213
 Клиноцизит 173, 182
 Клиноэнстатит 190—195
 Кнорингит 172, 179
 Кобальтин 127, 135
 Ковеллин 126, 133
 Колеманит 245
 Колумбит 139, 155
 Кордиерит 185, 186
 Корунд 138, 140
 Космохлор 191
 Котоит 244
 Коффинит 172, 178
 Кочубеит 213

- Коэсит 138
Криолит 52, 251
Кристобалит 138
Крокидолит 203
Крокоит 149, 241
Ксенотим 235, 236
Кульсонит 153
Куммингтонит 199
Куперит 115
Куприт 137, 139
- Лабрадор 222, 227
Лазурит 217, 231
Лампрофиллит 173, 183
Лаурионит 251
Лейцит 216, 229
Лепидокрокит 158
Лепидолит 212
Лед 37, 38, 62, 63, 137
Лёллингит 127
Лизардит 208
Лонсдейлит 111
Лопарит 139
Луешит 139
Людвигит 244
- Магнезиогорнблендинт 200
Магнезиоферрит 153
Магнезиохромит 138
Магнезит 248
Магнетит 138, 152
Малахит 249
Малладрит 251
Манганит 158
Маргарит 211, 212
Мариалит 217
Марказит 127, 135
Медь 111, 114
Мейонит 217
Меланит 178
Мелилит 173
Меллит 253
Микроклин 216, 219—227
Микролит 139, 155
Миллерит 126
Миметезит 235, 236, 238
Мирабилит 96, 240
Молибденит 126, 132
Мональбит 216—221
Монацит 235, 236
Монетит 234
Монтичеллит 172
Монтмориллонит 210
- Морганит 125
Морион 148
Мусковит 210, 211
Мышьяк 111, 115
- Накрит** 209
Натролит 217, 233
Нашатырь 251
Нефелин 217, 229
Никелин 125, 132
Никельскуттеррудит 127, 135
Нитратин 250
Нитрокальцит 96
Нозеан 217
Нонтронит 205, 210
Норбергит 172
Ньюберит 237
- Оливин** 172, 176
Олигоклаз 222, 227
Омфацит 196
Оникс 148
Опал 149
Ортоклаз 216, 219—227
Осмий 111
Отенит 236, 238
- Палыгорскит** 205, 215, 377
Парагонит 211
Пектолит 189
Пентгландинт 126, 133
Периклаз 138
Перовскит 139, 154
Пижонит 193
Пираргирит 126, 134
Пирит 127, 135
Пиролюзит 138, 151, 163
Пироморфит 235, 236, 238
Пироп 172, 178
Пирофанит 138
Пирофильт 204, 209
Пирохлор 134, 155
Пирохроит 158
Пирротин 125, 131
Плагиоклазы 227—229
Платина 111, 115
Повеллит 242
Полевые шпаты 219—229
Полибазит 126
Полигалит 102, 235
Поликсен 115
Полилитионит 211, 212
Поллуцит 217, 233

- Празем 148
 Прайсит 244
 Пренит 205, 215
 Прустит 126, 134
 Псевдокотуннит 251
 Псиломелан 163
 Пьемонтит 173
- Р**аммельсбергит 127
 Рамделлит 138
 Раухтопаз 148
 Реальгар 126, 132
 Ревдинскит 208
 Рибекит 200 – 202
 Риннеит 251
 Рихтерит 200 – 203
 Роговая обманка 199
 Родонит 189, 190
 Родохрозит 248
 Розицкит 111
 Романешит 139, 156, 163
 Роскоэлит 211
 Рубиклин 219
 Рубин 141
 Рубин компостельский 148
 Рутил 138, 149
- С**амарскит 139
 Санидин 216, 219 – 221
 Сапонит 210
 Сассолин 93, 243
 Селитра 250
 Селлант 251
 Сера 111, 115
 Сердолик 148
 Серебро 111, 114
 Серицит 211
 Серпентин 204, 208
 Сидерит 248
 Сидерофиллит 211
 Силлиманит 172, 179
 Сильвин 102, 251
 Синхалит 244
 Скаполит 217, 230
 Сколецит 217
 Скородит 236, 238
 Скуттерудит 127, 135
 Слюдики урановые 236, 238
 Слюды 210
 Слюды хрупкие 211, 212
 Смектиты 205, 209
 Смитсонит 248
- Содалит 217, 231
 Спериллит 115
 Спессартин 172, 178
 Сподумен 191, 192
 Ссайбелиит 244
 Ставролит 173, 180
 Станнин 126
 Стибнит 126, 132
 Стильбит 217, 233
 Стишовит 138, 142
 Стронцианит 249
 Струвит 237
 Сфалерит 125, 131
- Т**айниолит 211, 212
 Талнахит 126
 Тальк 205, 209
 Танзанит 182
 Танталит-(Fe) 139, 155, 156
 Теннантит 126, 134
 Тенорит 137, 139
 Тетраферрифлогопит 211, 212
 Тетраферроплатина 111
 Тетраэдрит 126, 134
 Тефроит 172
 Титанит 173, 181
 Тихит 245
 Тодорокит 139, 156, 163
 Топаз 173, 180
 Торбернит 236, 238
 Торит 172
 Тортвейтит 171
 Треворит 153
 Тремолит 200 – 203
 Тридимит 138, 149
 Трилитионит 211, 212
 Троилит 37, 125
 Турмалин 185, 187
 Тэнит 115
 Тулит 182
 Тюямунит 236, 238
- У**варовит 172, 178
 Убит 185
 Улексит 244
 Ульвит 153
 Уранинит 138, 142
 Уэвеллит 253
- Ф**ассаит 196
 Фаялит 172, 176
 Фенакит 172, 177

- Ферберит 139, 156
Ферроактинолит 200—203
Феррогорнблендит 200—203
Ферроникельплатина 111
Ферросилит 190—195
Филипсит 233
Флогопит 205, 211, 212
Флюорит 252
Форстерит 172, 176
Фуксит 210
- Халцедон 147
Халькозин 125, 130
Халькопирит 126, 133
Хлораргирит 251
Хлорит 205, 213
Хлоритоид 173
Хоганит 253
Холмквистит 199
Хондродит 172
Хризоберилл 139
Хризоколла 205, 215
Хризолит 177
Хризопраз 148
Хризотил 204, 208
Хромит 138, 154
Хрусталь горный 148
- Целестин 239
Цельзиан 216
Цеолиты 217, 231
- Церуссит 249
Циннвальдит 212
Циркон 172, 177
Цитрин 148
Цоизит 173, 182
- Чермакит 200—203
- Шабазит 217, 233
Шамозит 213
Шеелит 242
Шерл 185, 187
Шорломит 175, 179
Шпинель 138, 152
Штрейберзит 37
- Эвдиалит 185, 188
Эвенкит 254
Эгирин 190, 193—195
Эденит 200
Эльбант 185, 187
Энаргит 126
Энстатит 190—195
Эпидот 173, 182
Эпсомит 96, 102
Эритрин 236, 238
Эшинит 139
- Янтарь 254
Якобсит 153
Ярозит 241

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Часть I МИНЕРАЛ, ЕГО СТРУКТУРА И СОСТАВ	
Глава 1. Развитие минералогии как науки	5
Что такое минерал	5
Этапы развития минералогических знаний.....	6
«Минералы» в биологии, медицине, агрохимии	8
Только ли минералы изучают минералоги?	9
Глава 2. Кристаллическая структура минералов	10
Химическая связь в минералах	10
Типы кристаллических структур минералов.....	13
Водород в кристаллической структуре минералов	14
Координационное число.....	15
Радиусы атомов и ионов в кристаллах	16
Молекулярные кристаллы.....	17
Полиморфизм и политипия.....	18
Фрагментарность строения и блочная сборка структур	18
Квазикристаллы.....	20
Глава 3. Изоморфизм и твердые растворы	21
Определение.....	21
Физико-химические и ростовые факторы изоморфизма	21
Кристаллоструктурные условия изоморфизма и его типы	23
Твердые растворы и смешанные кристаллы.....	25
Распад твердых растворов.....	25
Глава 4. Формулы минералов	26
Идеальные формулы минералов.....	26
Частные формулы минералов	26
Расчет формулы минерала	26
Минальный состав минералов.....	28
Упрощенные формулы минералов	29
Проверка формулы минерала	29

Часть II

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ И ОБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ В ПРИРОДЕ

Глава 5. Многообразие минерального мира	31
Границы между минералами в изоморфных сериях.....	31
Химические, структурные, химико-структурные разновидности минералов	32
Классификация минералов. Минеральные виды	33
Распространенность минералов разного химического состава.....	36
Метамиктные вещества и твердые гели	38
Микро- и нанообъекты минералогии	39
Глава 6. Индивиды минералов и их агрегаты	41
Ограненные и неограненные кристаллы	41
Закономерная ориентировка на субстрате.....	42
Борьба граней, скорость роста	42
Двойниковые сростки кристаллов	43
Пирамиды и зоны роста кристаллов	45
Расщепленные кристаллы.....	46
Скелетные кристаллы и дендриты.....	48
Метасомы и пойкилокристаллы	49
Микрорельеф поверхностей кристаллов.....	50
Включения в минералах	51
Псевдоморфозы	52
Облик и габитус кристаллов	53
Закономерные срастания двух минералов	54
Минеральные агрегаты	54
Глава 7. Физические свойства минералов	59
Вводные замечания	59
Анизотропия физических свойств кристаллов	59
Изменчивость свойств изоморфных смесей.....	59
Оптические свойства минералов.....	60
Люминесценция	62
Плотность	63
Механические свойства	65
Магнитные свойства	68
Электрические свойства.....	70
Глава 8. Цвет минералов	72
История изучения цвета минералов.....	72
Ощущение цвета глазом.....	72
Международная колориметрическая шкала.....	73
Типы окраски минералов.....	73
Спектры поглощения света	73
Переходы электронов и окраска	73
Смена цвета при разном освещении	79
Анизотропия окраски	79
Игра и переливы цвета минералов	80
Чужие окраски минералов	81

Цвет черты минерала	81
Глава 9. Минеральные месторождения и их генезис	82
Генезис, генетическая минералогия.....	82
Минеральные месторождения и их типы	82
Магматические месторождения.....	83
Пегматиты.....	84
Скарновые месторождения	88
Гидротермальные месторождения	89
Грейзены	91
Эксграляционные месторождения	93
Метаморфогенные месторождения.....	94
Вадозные месторождения	95
Криогенные месторождения.....	97
Сублимационные месторождения	97
Месторождения кор и зон выветривания	97
Окисление сульфидов в приповерхностных условиях	99
Седиментогенные месторождения	101
Гидротермально-осадочные месторождения	103
Глава 10. Парагенезисы, генерации, индикаторные минералогические признаки.....	104
Минеральные ассоциации и парагенезисы	104
Генерации минералов.....	104
Индикаторные минералогические признаки.....	104
Методические указания студентам.....	106
Часть III СИСТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МИНЕРАЛОВ	
Глава 11. Банки данных о минералах. Диагностика минералов	107
Справочники и банки данных	107
Визуальное определение минералов.....	108
Инструментальная диагностика минералов	109
Глава 12. Простые вещества	110
Общие сведения.....	110
Кристаллохимические особенности	111
Морфология и физические свойства	113
Особенности условий образования.....	113
Характеристика минералов	114
Глава 13. Сернистые соединения и их аналоги	121
Общие сведения о минералах	121
Кристаллохимические особенности	121
Морфология и физические свойства	127
Условия образования	129
Характеристика минералов	130

Глава 14. Оксиды	137
Общие сведения.....	137
Характеристика минералов.....	139
Глава 15. Гидроксиды	157
Генезис и практическое значение	157
Кристаллохимические особенности.....	157
Морфология и физические свойства	158
Характеристика минералов.....	158
Глава 16. Силикаты и их аналоги	164
Распространенность. Общие особенности состава и структур	164
Структурные типы анионных радикалов	165
Классификация.....	169
Глава 17. Островные силикаты	171
Общие сведения.....	171
Кристаллохимические особенности.....	171
Морфология и физические свойства	173
Особенности условий образования.....	175
Характеристика минералов.....	176
Глава 18. Кольцевые силикаты	184
Общие сведения. Особенности структур	184
Характеристика минералов.....	185
Глава 19. Цепочечные силикаты	189
Общие сведения.....	189
Волластонит и родонит	189
Кристаллохимические особенности пироксенов	190
Минальный состав пироксенов	192
Морфология и свойства пироксенов	194
Генезис и месторождения пироксенов	195
Типохимизм пироксенов.....	196
Глава 20. Ленточные силикаты	198
Структура	198
Изоморфизм и состав амфиболов	199
Морфология и свойства амфиболов	201
Генезис и месторождения	202
Глава 21. Слоистые силикаты и алюмосиликаты	204
Общие сведения.....	204
Кристаллохимические особенности.....	204

Морфология и физические свойства минералов с простыми сетками.....	207
Характеристика минералов с простыми сетками	208
Общие условия образования слоистых силикатов с простыми сетками.	
Использование	213
Характеристика минералов со сложными сетками	215
Глава 22. Каркасные алюмосиликаты и их аналоги	216
Общие сведения.....	216
Кристаллохимические особенности.....	216
Морфология и свойства.....	218
Полевые шпаты	219
Другие минералы	229
Глава 23. Соли кислородных кислот	234
Общие сведения.....	234
Фосфаты, арсенаты, ванадаты.....	235
Сульфаты	239
Хроматы, вольфраматы и молибдаты	241
Бораты.....	243
Карбонаты.....	245
Нитраты	250
Глава 24. Галогенные и органические соединения	251
Общая характеристика галогенных соединений	251
Характеристика галогенных минералов.....	251
Органические минералы	253
Часть IV	
МЕТОДЫ И НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В СОВРЕМЕННОЙ МИНЕРАЛОГИИ	
Глава 25. Цели и методы исследований	255
Области приложения минералогии	255
Минералогические методы в геологических работах.....	255
Лабораторные исследования.....	256
Глава 26. Современная теоретическая и прикладная минералогия	258
Теоретическая и прикладная минералогия.....	258
Минералогия и новые науки	260
Заключение.....	261
Приложение. Минеральные ассоциации	262
Список литературы.....	267
Предметный указатель.....	270

Учебное издание

Булах Андрей Глебович

Минералогия

Учебник

Редактор *И. В. Пирогова*

Технический редактор *О. Н. Крайнова*

Компьютерная верстка: *О. В. Пешкетова, Л. А. Смирнова*

Корректоры *Т. В. Кузьмина, Г. Н. Петрова*

Изд. № 101115858. Подписано в печать 30.04.2011. Формат 70 × 100/16. Гарнитура «Ньютон».

Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 24,05 (в т. ч. цв. вкл. 0,65). Тираж 1200 экз. Заказ №

ООО «Издательский центр «Академия». www.academia-moscow.ru

125252, Москва, ул. Зорге, д. 15, корп. 1, пом. 266.

Адрес для корреспонденции: 129085, Москва, пр-т Мира, 101В, стр. 1, а/я 48.

Тел./факс: (495) 648-0507, 616-00-29.

Санитарно-эпидемиологическое заключение № РОСС RU. AE51. N 14964 от 21.12.2010.

Отпечатано в ОАО «Тверской ордена Трудового Красного Знамени полиграфкомбинат детской литературы им. 50-летия СССР».

170040, г. Тверь, проспект 50 лет Октября, 46.

