

Сложные оксиды

ХРИЗОБЕРИЛЛ

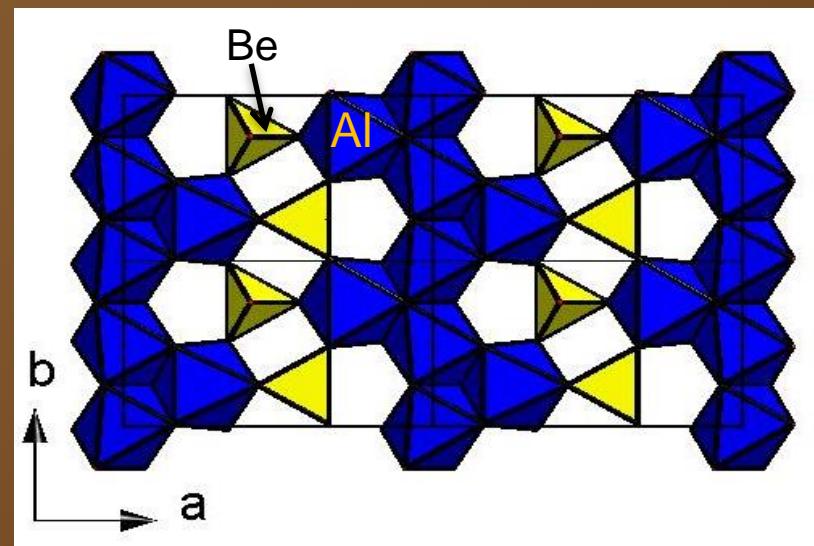
Название от характерного желтого цвета.

Структура можно рассматривать как ГПУ атомов O^{2-} , в которой $1/8$ ТП заняты Be, а $1/2$ ОП – Al. Хризоберилл изоструктурен оливину. Ромбическая сингония.

Состав - $BeAl_2O_4$.

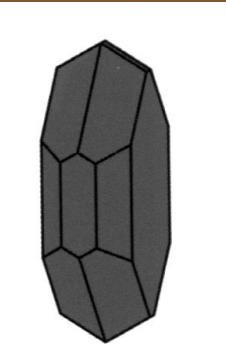
Состав устойчив, фиксируются лишь небольшие примеси Fe или Cr, замещающих Al.

Форма выделения – мелкозернистые агрегаты, кристаллы, двойники и тройники.



Хризоберилл

Формы выделения: кристаллы, по форме часто напоминающие оливиновые.



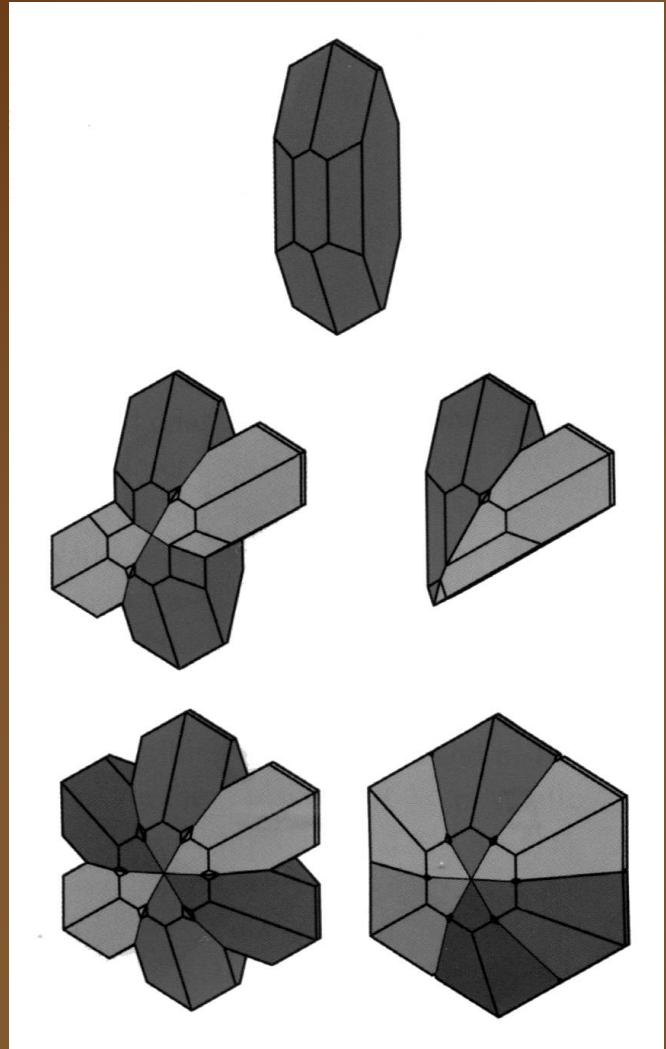
Северо-Светлинское м-е
(россыпь), Южный урал



Сиамба, Мозамбик

Хризоберилл

Формы выделения: двойники и тройники.



Бразилия



Урал



Мадагаскар

«Друза Кочубея»



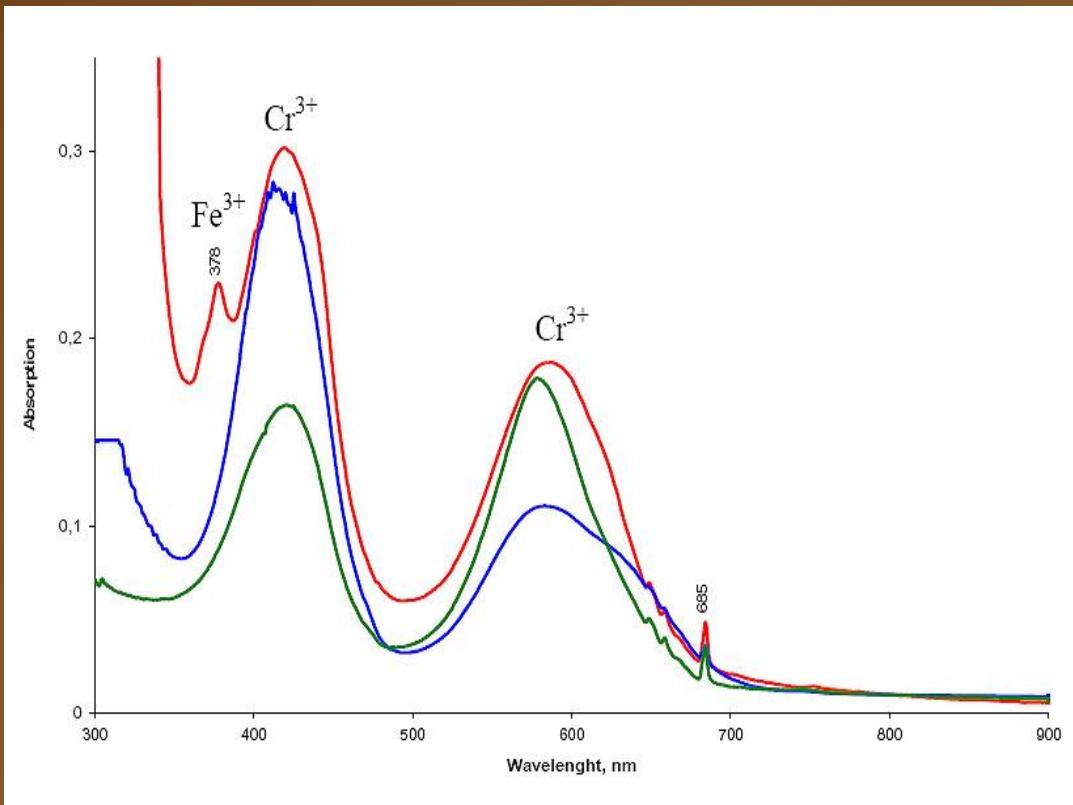
Генезис хризоберилла

- Хризоберилл – индикатор высокой глиноземистости и низкой кремнекислотности среды минералообразования.
Промышленный минерал на Be.
- Важнейшие типы месторождений:
 - гранитные пегматиты (особенно высокоглиноземистые десилицированные)
 - метасоматиты грейзеновой формации по серпентинитам и карбонатным породам.
- Накапливается в россыпях.

Ювелирные разновидности – александрит и цимофан



Александрит – разновидность хризоберилла с эффектом смены цвета. Причина – примесь Cr^{3+}



Добыча аллександриита –
Урал, Шри-Ланка, Бразилия

Мариинскит BeCr_2O_4

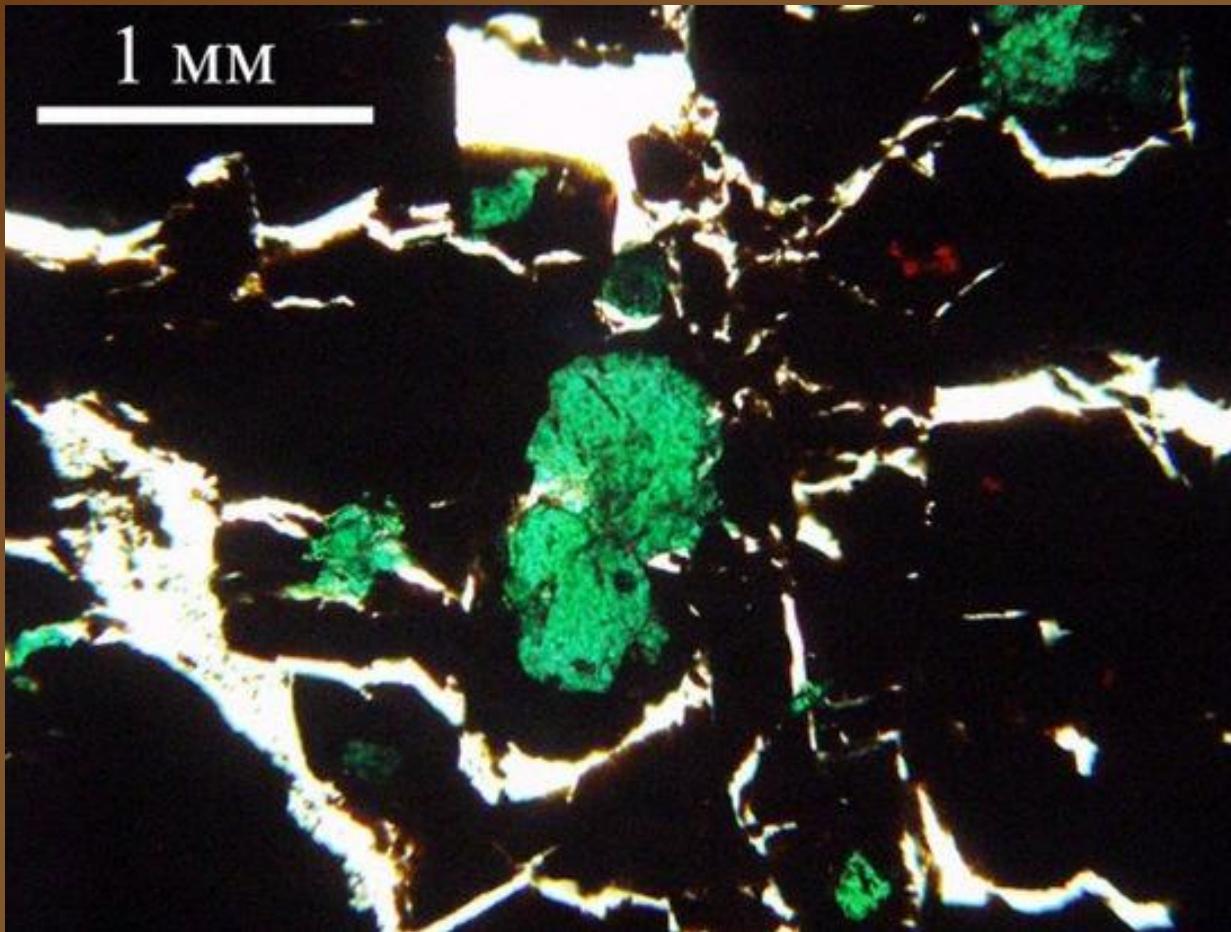


Фото Юрия
Ерохина

Мариинскит - хромовый аналог хризоберилла (BeCr_2O_4), найден на Малышевском (Мариинском) месторождении (район «Изумрудные копи»). Ассоциирует минерал с хромшпинелидами, в котором образует зерна размером до 1 мм.

Надгруппа шпинели



КПУ из X^{2-} , заселены $\frac{1}{8}$ ТП
и $\frac{1}{2}$ ОП.

$X = O^{2-}$ - оксишпинелиды

S^{2-} - тиошпинелиды

Se^{2-} - селеношпинелиды



Благородная шпинель
 $MgAl_2O_4$



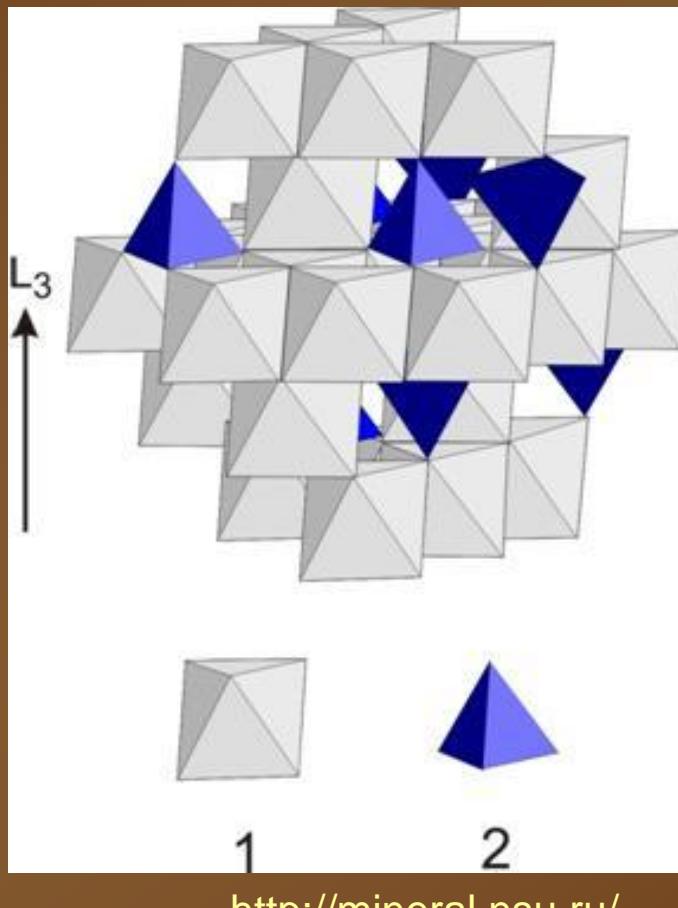
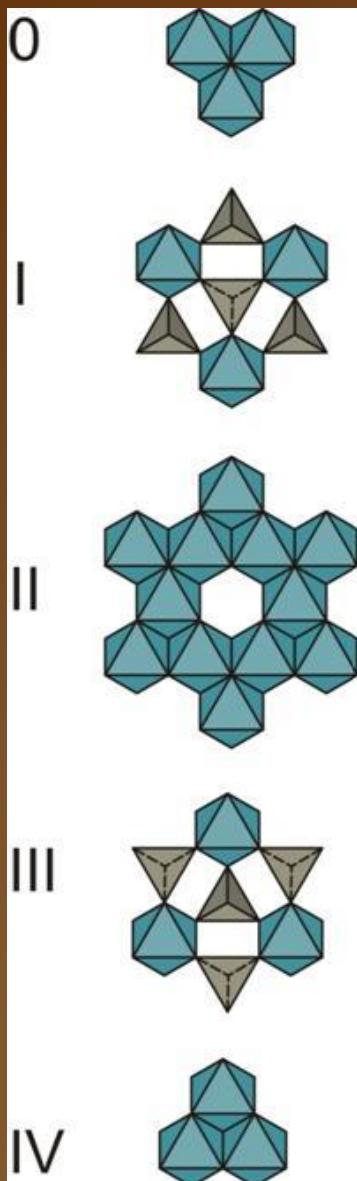
Карролит – $Cu(Co,Ni)_2S_4$

Структура минералов надгруппы шпинели

КПУ из X^{2-} , параллельно (111). В структуре шпинели заселены $\frac{1}{8}$ ТП и $\frac{1}{2}$ ОП.

Октаэдрические слои, заполненные атомами по шпинелевому закону ($\frac{3}{4}$ ОП) чередуются с антишпинелевыми слоями (заселены $\frac{1}{4}$ ОП).

Основанием заполненных ТП антишпинелевого слоя служат грани пустых ОП шпинелевого слоя.



Нормальная шпинелевая структура - Me^{2+} в позиции A, Me^{3+} в позиции B
 $[Me^{2+}]^{\text{IV}}[Me^{3+}]^{\text{VI}}_2O_4$

Обращенная (инверсионная) шпинелевая структура – $\frac{1}{2} Me^{3+}$ в позиции A, в позиции B Me^{2+} и $\frac{1}{2} Me^{3+}$, которые могут распределяться статистически или упорядоченно
 $[Me^{3+}]^{\text{IV}}[Me^{2+}Me^{3+}]^{\text{VI}}O_4$

Группа оксишпинелидов

Кубические оксиды с общей формулой



A – Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Zn, Ni, Co, Cu²⁺

B – Al, Fe³⁺, Fe²⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺, Mn³⁺, V³⁺

Подгруппа ульвошпинели A²⁺B²⁺B⁴⁺O₄

Ульвошпинель – TiFe²⁺₂O₄

Рингвудит Si(Mg, Fe²⁺)₂O₄

Подгруппа шпинели A²⁺B³⁺₂O₄

Минералы подгруппы шпинели

Вуорелайненит – $Mn^{2+}V^{3+}_2O_4$

Галаксит – $Mn^{2+}Al_2O_4$

Ганит – $ZnAl_2O_4$

Герцинит – $Fe^{2+}Al_2O_4$

Кохромит – $CoCr_2O_4$

Кулсонит – FeV_2O_4

Купрошпинель – $CuFe^{3+}_2O_4$

Магнезиокулсонит – MgV_2O_4

Магнезиоферрит – $MgFe^{3+}_2O_4$

Магнезиохромит – $MgCr_2O_4$

Магнетит – $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$

Манганохромит – $Mn^{2+}Cr_2O_4$

Нихромит – $NiCr_2O_4$

Треворит – $NiFe^{3+}_2O_4$

Франклинит – $ZnFe^{3+}_2O_4$

Хромит – $Fe^{2+}Cr_2O_4$

Цинкохромит – $ZnCr_2O_4$

Шпинель – $MgAl_2O_4$

Якобсит – $Mn^{2+}Fe^{3+}_2O_4$

Маггемит (название от магнетит и гематит) - Fe_2O_3 (или $(Fe^{3+}_{0.67}□_{0.33})Fe^{3+}_2O_4$) с дефектной структурой шпинели

Минералы подгруппы шпинели

Для минералов характерны широкие изоморфные замещения. Одновременное замещение в позиции A и B – сложные изоморфные системы.

A=M ²⁺	B=M ³⁺		
	Al ³⁺ алюмошпинели	Cr ³⁺ хромшпинели	Fe ³⁺ ферришпинели
Mg ²⁺	MgAl ₂ O ₄ шпинель	MgCr ₂ O ₄ магнезиохромит	MgFe ₂ O ₄ магнезиоферрит
Fe ²⁺	FeAl ₂ O ₄ герцинит	FeCr ₂ O ₄ хромит	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄ магнетит
Mn ²⁺	MnAl ₂ O ₄ галаксит	MnCr ₂ O ₄ манганохромит	MnFe ₂ O ₄ якобсит
Zn ²⁺	ZnAl ₂ O ₄ ганит	ZnCr ₂ O ₄ цинкохромит	ZnFe ₂ O ₄ франклинит

Алюмошпинели. Шпинель $MgAl_2O_4$



Кристаллы октаэдрического, реже ромбододекаэдрического габитуса.
Двойники срастания по (111) –
шпинелевый закон двойникования.



Алюмошпинели

Шпинель $MgAl_2O_4$

Типичны изоморфные ряды:

шпинель—герцинит $FeAl_2O_4$ (плеонаст)
(непрерывный при $T > 650^0$)

шпинель—ганит $ZnAl_2O_4$

шпинель—магнезиохромит $MgCr_2O_4$

шпинель—галаксит $MnAl_2O_4$

шпинель—ульвошпинель $TiFe^{2+}O_4$ (непрерывный
при $T > 1200^0$)



Окраска:

- Благородная красная шпинель - $Cr^{3+}(O\bar{P})$
- Фиолетовая - Fe^{2+} (ТП)
- Голубая, синяя - $Fe^{2+}(T\bar{P})$ и $Fe^{3+}(O\bar{P})$, иногда Co^{2+}
- Зеленая - $Fe^{3+}(O\bar{P})$
- Черная

УФ-люминесценция: красная (Cr^{3+})

Генезис шпинели

Шпинель образуется в высокотемпературных условиях при дефиците кремния:

- Перидотиты
- Щелочные базальты
- Магнезиальные скарны (в том числе ювелирная)
- Мрамора (в том числе ювелирная)

Накапливается в россыпях.

Месторождение Кухилал, Таджикистан



Кристаллы шпинели в пирротине,
Кухилал, Таджикистан



Кухилал, ЮЗ Памир, Таджикистан, 1986 г, "Экспортсамоцветы".
Кристалл ювелирной шпинели «60 лет ГБАО» весом 5800 гр. - самый крупный в мире кристалл ювелирной шпинели!!! Во время гражданской войны в Таджикистане в 1993-1994гг бесследно пропал.



Комплексные россыпные
месторождения
Ратнапуры, Шри-Ланка.

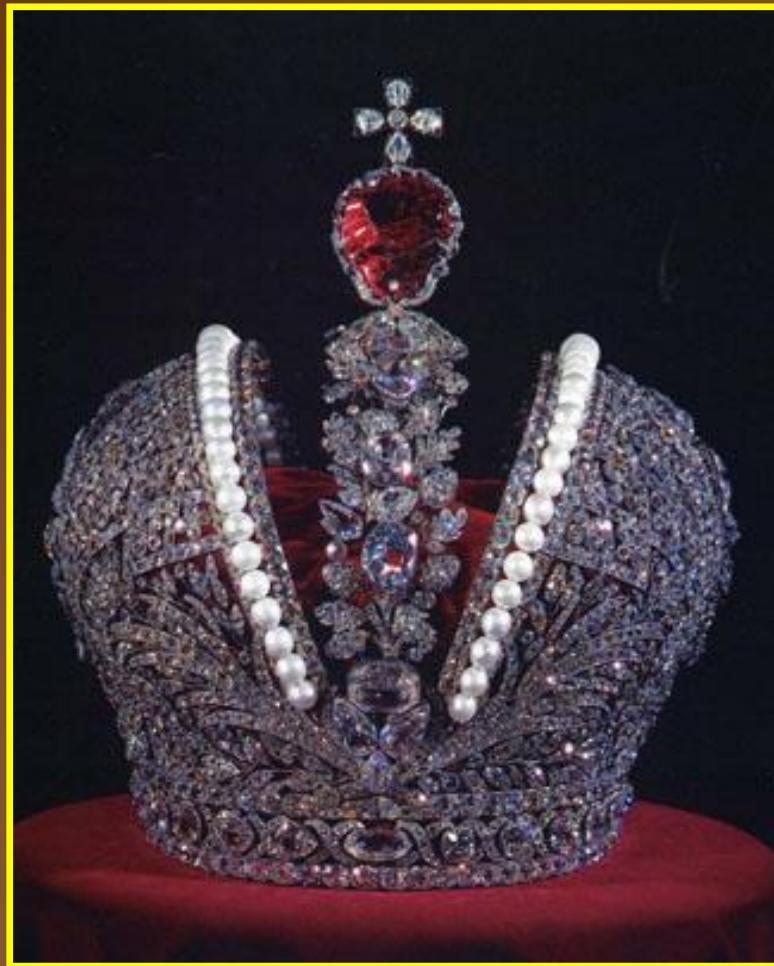


Месторождения шпинели и
рубина района Могок
Мьянма (быв. Бирма).

Месторождения шпинели и рубина района Могок Мьянма (быв. Бирма).



Знаменитые «рубины»



Шпинель, 389,72 карата

Большая императорская корона
1762 год



Рубин «Черный принц»
Бадахшанская шпинель, 140 карат

Императорская корона Великобритании

Хромшпинелиды

Хромшпинелиды - твердые растворы хромита FeCr_2O_4 , магнезиохромита MgCr_2O_4 , шпинели MgAl_2O_4 , магнетита FeFe_2O_4 , ульвошинели Fe_2TiO_4 и др.

Непрерывные ряды твёрдых растворов

Хромит – магнетит

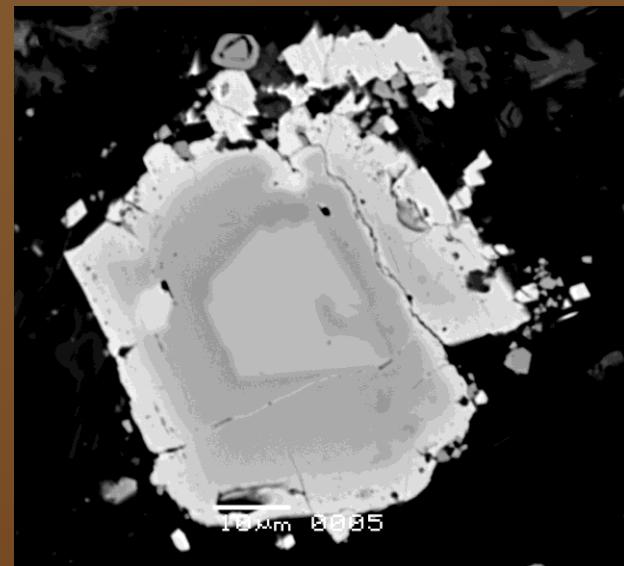
$> 500^\circ\text{C}$

Хромит – герцинит

$> 700^\circ\text{C}$

Магнезиохромит – шпинель –
ульвошинель

$> 1150^\circ\text{C}$



Зональный кристалл
хромшпинелида

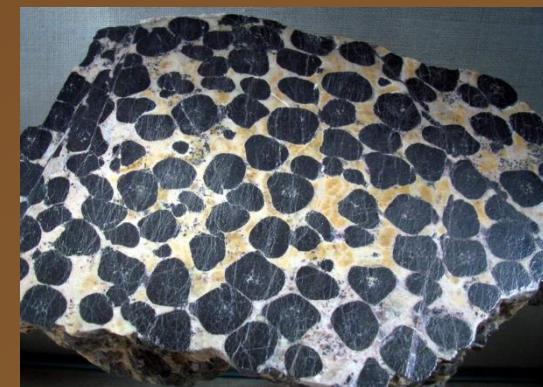
Генезис хромшпинелидов

Растворимость хрома в магматических расплавах резко снижается с ростом их кремнекислотности.

Кларки хрома в ультрабазитах около 2000 г/т, в пикритах около 1000 г/т, в оливиновых базальтах около 500 г/т, в стандартных базальтах около 200 г/т, в андезитах около 50 г/т, в кремнекислых магматитах менее 30 г/т.

Таким образом, магматические хромшпинелиды обычно присутствуют только ультрабазитах и базитах.

Кроме того, хромшпинелиды в магматических породах возникают при твердофазных превращениях богатых хромом оливинов, ортопироксенов и клинопироксенов.



«Рябчиковая руда». Урал.



Массивная хромитовая руда.



Октаэдрические кристаллы хромшпинели.

Генезис хромшпинелидов

Хромшпинелиды – типичные высокотемпературные (700 – 1300 °С) минералы, связанные, главным образом, с ультраосновными и основными породами.

Способы концентрации хромшпинелидов:

1. Гравитационная сегрегация хромшпинелидов (пл. 4,5-4,8) в процессах кристаллизации базит-ультрабазитовых расплавов (Великая дайка Зимбабве – длина 560 км при мощности 3-13 км. Хромитовый горизонт имеет мощность 10-25 см и протяженность 50-300 км).
2. Перекристаллизация ультраосновных пород

Генезис хромшпинелидов

- Типичны для метеоритов; акцессорные минералы базальтов Луны (практически не содержат Fe^{3+} !)
- Кимберлиты
- Акцессорные минералы зональных дунит-клинопироксенит-габбровых и щелочно-ультраосновных комплексов.
- Промышленные скопления в расслоенных комплексах (Бушвельд, ЮАР; Великая Дайка, Зимбабве; Сарановское месторождение, Урал)
- Промышленные скопления в офиолитах (Кемпирсай, Казахстан; Рай-Из, Урал; Албания; Куба)
- Акцессорный минерал пород трапповой формации.

Хромшпинелиды устойчивы в гипергенных условиях.
Промышленный интерес могут представлять коры выветривания, аллювиальные и прибрежно-морские россыпи.

Добыча и использование Cr

Использование Cr основано на его жаропрочности, твердости и устойчивости против коррозии. Больше всего Cr применяют для выплавки хромистых сталей (изготовление стволов огнестрельных орудий, броневых плит, несгораемых шкафов, подводных частей кораблей, корпусов подводных лодок и т.д.). Также из соединений Cr изготавливаются хромистые кирпичи, применяемые в рабочем пространстве металлургических печей.

Типы хромитовых руд: металлургические (высокохромистые), химические (среднехромистые) и огнеупорные (низкохромистые и высокоглиноземистые)

Месторождения Cr России - Сарановское месторождение, Рай-Из. Значительная часть сырья импортируется!

Хромшпинелиды – важные типоморфные минералы

Состав хромшпинелидов зависит от состава магм, фугитивности кислорода (содержания воды в расплавах), Р-Т параметров.

В нормальных средах высоко хромистые хромшпинелиды кристаллизуются при низком Р, а низко хромистые – при высоком Р.

В условиях слабоменяющегося Р на состав хромшпинелидов влияет Т - при снижении Т закономерно снижается хромистость.

Основной тренд магматической эволюции составов шпинелидов от гипербазитов к базитам – **хромшпинелиды → титаномагнетит** (со *снижением* содержаний Cr, Mg, Al, миналов хромитов и шпинелей, величин хромистости Cr# ($\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}+\text{Fe}^{3+})$) и магнезиальности Mg# ($\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$), и *ростом* содержаний Fe, Mn, Ti, V, Zn, миналов магнетита и ульвошпинели).

Хромшпинелиды – важные типоморфные минералы

Комплекс типоморфных признаков хромшпинелидов может быть использован для решения ряда задач:

установление формационной принадлежности основных и ультраосновных пород

определение первичной природы измененных пород, сохранивших реликты хромшпинелидов

прогнозирование типа оруденения (Cr, ЭПГ) и оценка перспективности месторождений (например, алмазоносности кимберлитов)

Хромсодержащие минералы, образующиеся при изменении хромшпинелидов



Ферришпинелиды

Магнетит - Fe₂O₄

Часто имеет обращенную (инверсионную) структуру
- Fe³⁺(Fe³⁺Fe²⁺)O₄

Магнетит – широко распространенный минерал.
Встречается в сплошных массах, часто образует
хорошо оформленные кристаллы. Известны оолиты,
волокнистые и сажистые выделения.

Псевдоморфозы по гематиту – мушкетовит.

Формы выделения магнетита



Октаэдрический кристалл магнетита. Ср. Урал.



Друза кубических кристаллов магнетита на ангидrite. Шт. Нью-Йорк, США.



Друза ромбододекаэдрических кристаллов магнетита. Азербайджан.

Формы выделения магнетита



Магнетитовые оолиты, сцементированные
эпидот-хлорит-магнетитовыми агрегатами.
Коршуновское м-ние, Сибирь, Россия.



Формы выделения магнетита



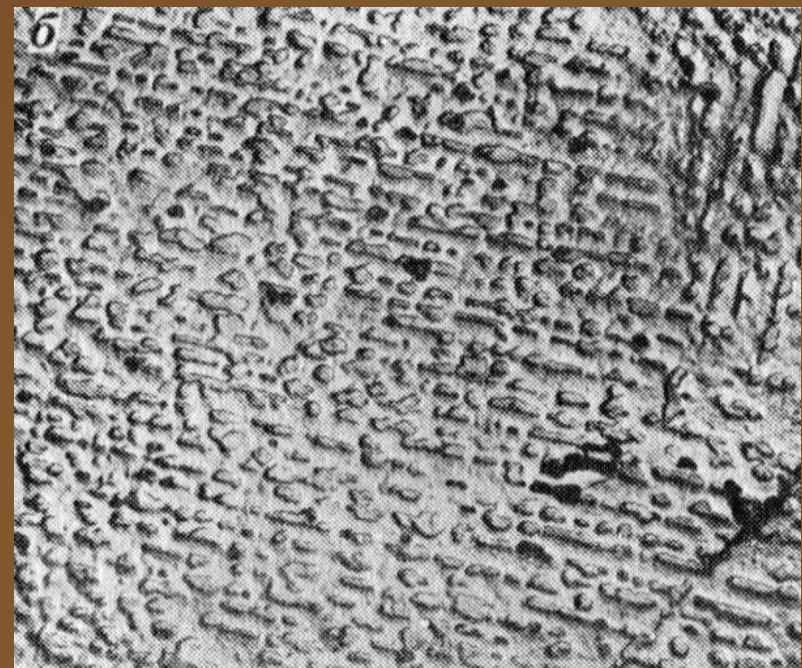
Мушкетовит –
псевдоморфоза
магнетита по
кристаллам
гематита
(Дашкесан,
Азербайджан)

Магнетит - FeFe_2O_4

Магнетит образует твердые растворы с:

- ульвошпинелью (*непрерывный при T более 600°C*)
- герцинитом (*непрерывный при T более 860°C*)
- шпинелью (*непрерывный при T более 800°C*)
- якоситом (*непрерывный при T 1200°C*)
- франклинитом (*непрерывный при T 1200°C*)
- ильменитом (*ограниченный*)
- гематитом (*ограниченный*)
- магнезиоферритом (*ограниченный*)
- кулсонитом (*ограниченный*)
- маггемитом (*ограниченный, образуется при низкотемпературном окислении магнетита*)

Структуры распада твердых растворов



Решетчатые срастания магнетита и ульвошпинели – распад твердого раствора магнетит ($\text{Fe}_3\text{Fe}_2\text{O}_4$) – ульвошпинель (Fe_2TiO_4)

Магнетит обогащенный Ti -
титаномагнетит

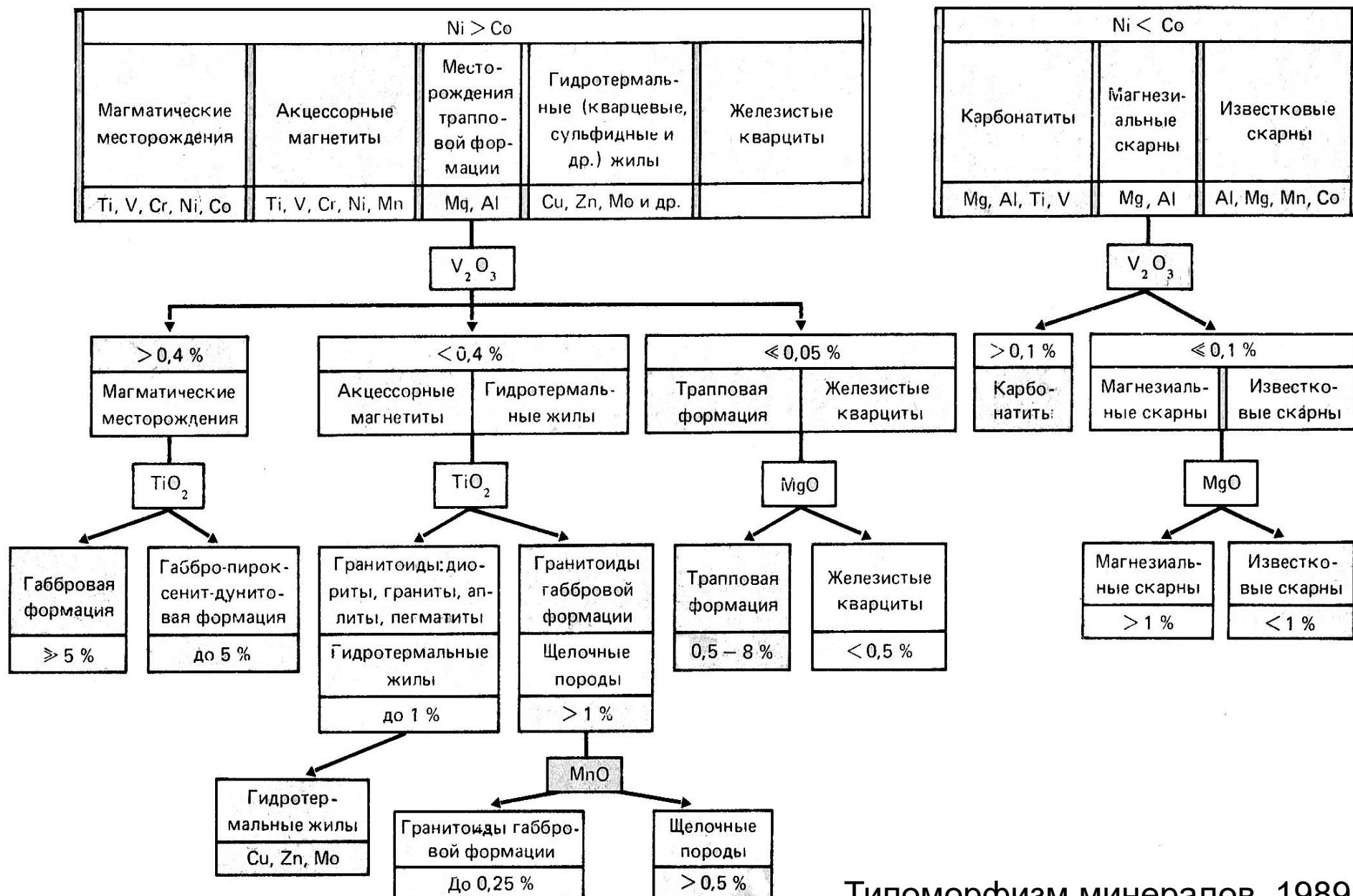
Ориентированные выделения
шпинели в магнетите – распад
твердого раствора магнетит
($\text{Fe}_3\text{Fe}_2\text{O}_4$) – шпинель (MgAl_2O_4)

Значение магнетита

1. Магнетит – широко распространенный минерал.

- Аксессорный минерал магматических пород любого состава.
- Метасоматические породы (карбонатиты, скарны, пропилиты и др.)
- Гидротермалиты
- Метаморфические породы (железистые кварциты)
- Может образовываться в гипергенных процессах (при невысоких значениях окислительного потенциала)
- Накапливается в россыпях

Типоморфизм магнетита



Типоморфизм минералов, 1989

Значение магнетита

2. Магнетит – главный рудный минерал железных руд. Попутно с Fe извлекают Ti и V.

Промышленные месторождения связаны:

с габбро (Качканарское, Гусевогорское, Кусинское, Урал; Бушвельд, ЮАР)

с сиенитами

с щелочными ультраосновными породами и карбонатитами (Ковдор, Кольский п-ов)

со скарнами (Магнитогорское, Урал; Дашкесан, Азербайджан)

Крупнейшие железорудные месторождения –

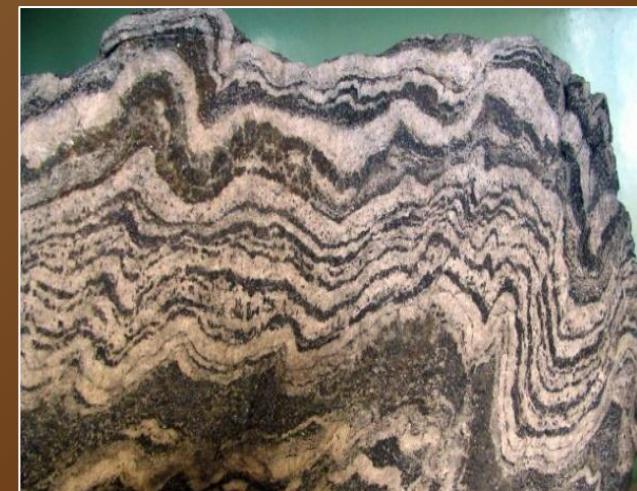
формация железистых кварцитов (Кривой Рог, Украина; КМА; Оленегорское,

Кольский п-ов; Костомукша, Карелия;

Канада; США; Бразилия; Венесуэла;

Австралия; Индия).

Плойчатый магнетитовый кварцит.
Оленегорск, Кольский п-ов.





Значение магнетита

3. Магнетит – главный носитель магнетизма горных пород.



Магнитные свойства минералов

Возникновение магнитных свойств у всех химических элементов определяется движением электронов в атомах.

Магнитный момент электрона создается за счет орбитального механического момента (I) и определяется величиной:

$$\mu_I = \frac{el}{2m}$$

где m и e – масса и заряд электрона.

За счет вращения электронов вокруг своей оси создается спиновый магнитный момент:

$$\mu_s = \frac{eS}{m}$$

Магнитные свойства химических элементов определяются заселенностью их электронных оболочек. В том случае, когда орбитали заполнены, на каждой орбитали есть электрон со спином $+1/2$ и парный электрон со спином $-1/2$. Сумма магнитных моментов в этом случае равна нулю. Если орбитали не заполнены и есть не скомпенсированные спины, то атом (ион) приобретает магнитный момент.

Магнитные свойства минералов

В зависимости от химического состава и кристаллической структуры все кристаллические тела подразделяются на группы:

Диамагнетики

Парамагнетики

Ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики

Вещества

Диамагнетики

Парамагнетики

Магнитоупорядоченные

Ферро-
магнетики

Антиферро-
магнетики

Ферри-
магнетики

Магнитные свойства минералов

Диамагнетики – вещества, в состав которых входят атомы или ионы, содержащие лишь спаренные электроны (обладающие равными и противоположно направленными магнитными моментами, которые компенсируют друг друга), собственный магнитный момент которых равен нулю.

Магнитная проницаемость (величина, характеризующая реакцию среды на воздействие внешнего магнитного поля и определяющая способность материала намагничиваться во внешних полях) $\mu < 1$.

Графит, кварц, шпинель, флюорит, кальцит, барит и др.

Магнитные свойства минералов

Парамагнетики – вещества, в состав которых входят атомы или ионы (с неспаренными электронами), имеющие собственные невзаимодействующие магнитные моменты. Это возможно, когда атомы или ионы с неспаренными электронами в кристалле находятся в низкой концентрации на больших расстояниях друг от друга. Магнитные моменты атомов(ионов) ориентированы хаотично (вещества магнитонеупорядоченные), поэтому в отсутствии магнитного поля минералы не проявляют намагниченности.

Магнитная проницаемость $\mu > 1$. Будучи помещенными во внешнее магнитное поле, намагничиваются (приобретают магнитный момент) в направлении, совпадающем с направлением этого поля.

Fe-сод. корунд, железосодержащие силикаты и др.

Магнитные свойства минералов

Магнитоупорядоченные вещества - ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики – вещества, в которых магнитные моменты атомов(ионов) с неспаренными электронами имеют упорядоченную ориентировку, что обуславливает возникновение намагниченности.

Магнитная проницаемость $\mu >> 1$.

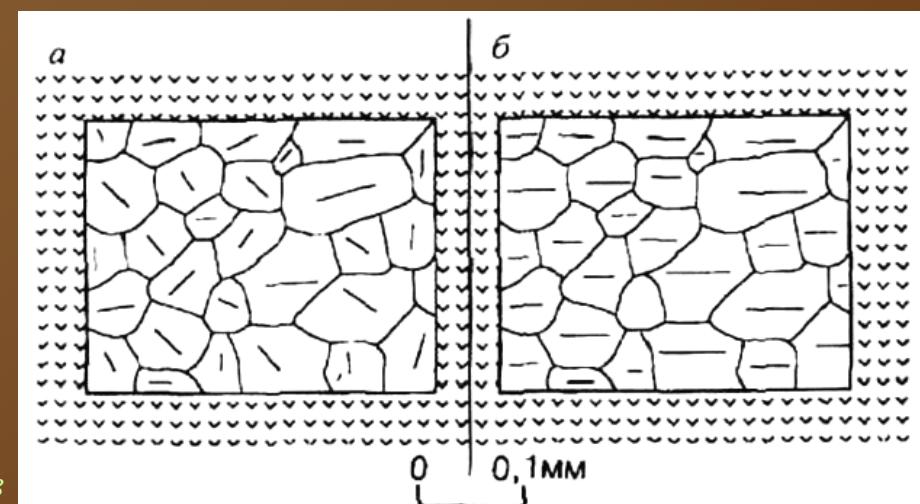
В случае *ферромагнетиков* все спины ориентированы в одном направлении и величины магнитных моментов равны – $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ (*самородное железо, ферроплатина*). В *антиферромагнетиках* величины магнитных моментов одинаковы, но спины направлены противоположно – $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ (*гематит, ильменит, некоторые сульфиды*). В *ферримагнетиках* спины направлены противоположно и магнитные моменты не равны – $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ (*магнетит, пирротин, маггемит*).

Магнитные свойства минералов

К сильномагнитным минералам относятся ферро- и ферримагнетики. Для них характерна доменная структура. Так, магнитные моменты соседних атомов ферромагнетиков ориентированы параллельно, однако в кристалле достаточно большой величины все магнитные моменты не могут быть ориентированы параллельно. **Для снижения энергии системы кристалл разбивается на домены.** Домены имеют размеры от мкм до мм и включают атомы (ионы) с магнитным моментом, ориентированным в одном направлении.

В отсутствии магнитного поля магнитные моменты доменов имеют разную ориентировку и намагниченность вещества не проявляется. В магнитном поле домены ориентируются и **после снятия магнитного поля ориентировка может сохраняться.**

При нагревании происходит разориентация магнитных моментов. Выше некой T – температура Кюри – ферромагнетик полностью превращается в парамагнетик.



Доменное магнитное строение зерна пирротина. а - в нормальном состоянии, б - в магнитном поле (Булах, 1999).

Использование магнитных свойств минералов

Палеомагнитные исследования помогают восстанавливать направление палеомагнитного поля Земли и широко используется для реконструкции положения магнитных полюсов, положения блоков земной коры друг к другу в различные геологические эпохи, при расчленении осадочных и вулканических толщ и т.д.

Магнитная сепарация руд

Разделение минералов - термомагнитная сепарация позволяет разделять минералы с различной *температурой Кюри* (проводя нагрев смеси минералов, заключенной между полюсами электромагнита в специальном держателе, можно подобрать температуру при которой каждая из ферримагнитных фаз будет «выпадать» из полюсов электромагнита при достижении своей температуры Кюри, теряя свои ферримагнитные свойства)

Характеристика состава минералов, дефектности, неоднородности (продукты распада твердых растворов) и т.д.

Магнитные свойства магнетита зависят от состава – с увеличением примесей Mg, Mn, Al, Ti и др. снижается магнитная восприимчивость и температура Кюри

Геологическое картирование, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых. Например, кимберлитовые трубки довольно хорошо выявляются по данным аэромагнитных исследований. Появление магнитных аномалий над кимберлитовыми трубками связывается с присутствием магнетита в кимберлитах. Открытие КМА, Сарбайского м-я Fe руд.

Группа перовскита

Кубические или псевдокубические (ромбические или моноклинные) оксиды с общей формулой ABO_3 , где А – Ca, Ce, Na, Sr; В – Ti, Nb, Fe

Латраппит – $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$

Лопарит – $(\text{Na}, \text{LREE})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$

Луешит – NaNbO_3

Перовскит – CaTiO_3

Таусонит – SrTiO_3

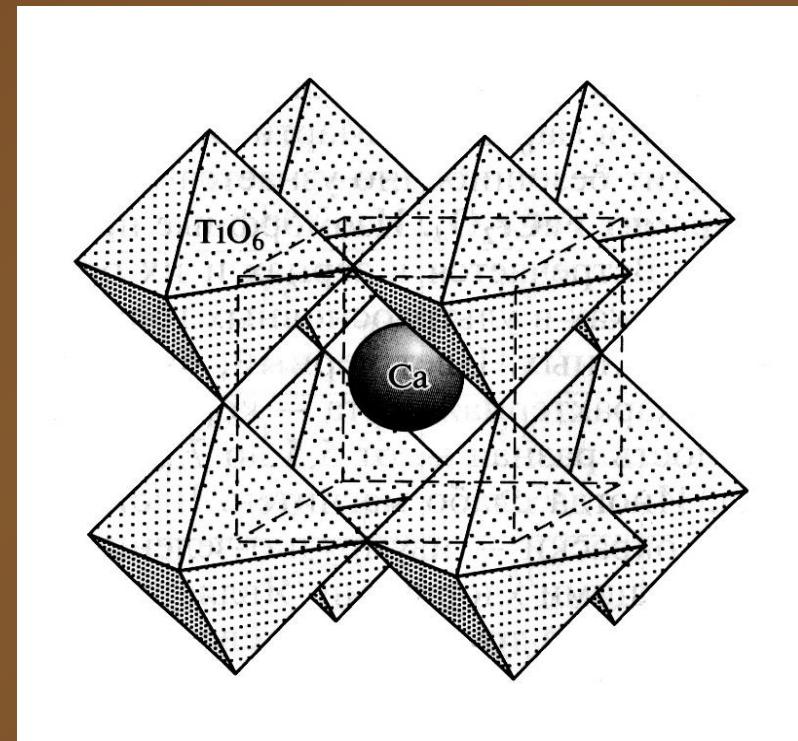
Разновидности перовскита – кнопит (примеси REE), дизаналит (примесь Nb)

Для минералов группы характерен изовалентный изоморфизм в позициях А и В, а также гетеровалентный типа



Структура минералов группы перовскита

Идеализированная структура перовскита представляет каркас TiO_6 -октаэдров, связанных вершинами. В образованных октаэдрами крупных кубооктаэдрических полостях размещается Ca (КЧ 12).



Известны как кубические (лопарит, таусонит, Sr-перовскит), так и псевдокубические минералы (перовскит, луешит, латраппит). Главный фактор определяющий степень искажения кубической структуры – соотношение ионных радиусов катионов (в позициях A и B) и анионов (кислорода).

Морфология выделений минералов группы перовскита

- Кристаллы перовскита – октаэдры, кубооктаэдры, кубы.
- Для перовскита характерно сложное микродвойникование (двойники полиморфного перехода). Встречаются автоэпитаксические сростки.
- Лопарит часто образует двойники прорастания по флюоритовому закону.

Кристаллы перовскита

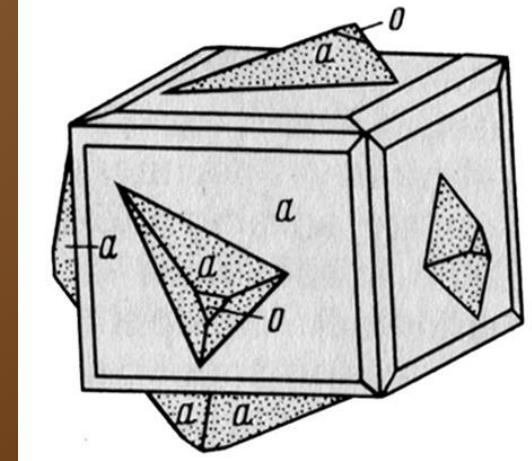
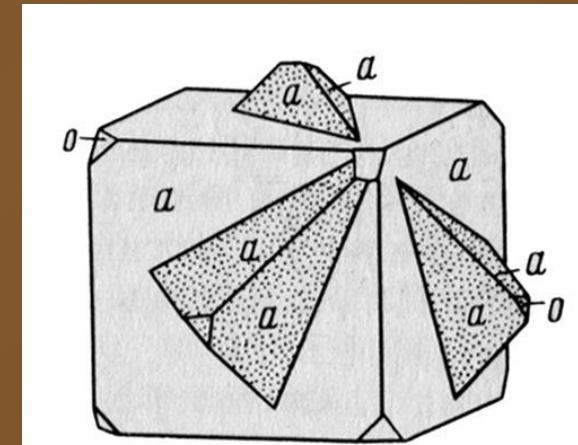


Кубические кристаллы перовскита в голубом кальците. Ахматовская копь, р-н Златоуста (колл. П.А. Кочубея). Образец ММФ.

Кристаллы перовскита



Двойники прорастания лопарита по флюоритовому закону



Лопарит
Ньоркпахк, Хибины, Кольский п-ов

Образование минералов группы перовскита

- Типичны для щелочных магматических пород – кимберлиты, щелочные базальты (перовскит), нефелиновые сиениты и связанные с ними пегматиты и метасоматиты (лопарит)
- Карбонатиты (кнопит и дизаналит, латраппит, луешит)
- Контактово-метасоматические образования (перовскит)

*Перовскит – потенциальная руда на Ti. Лопарит –
важнейший для России источник Nb, Ta, REE, Th.*

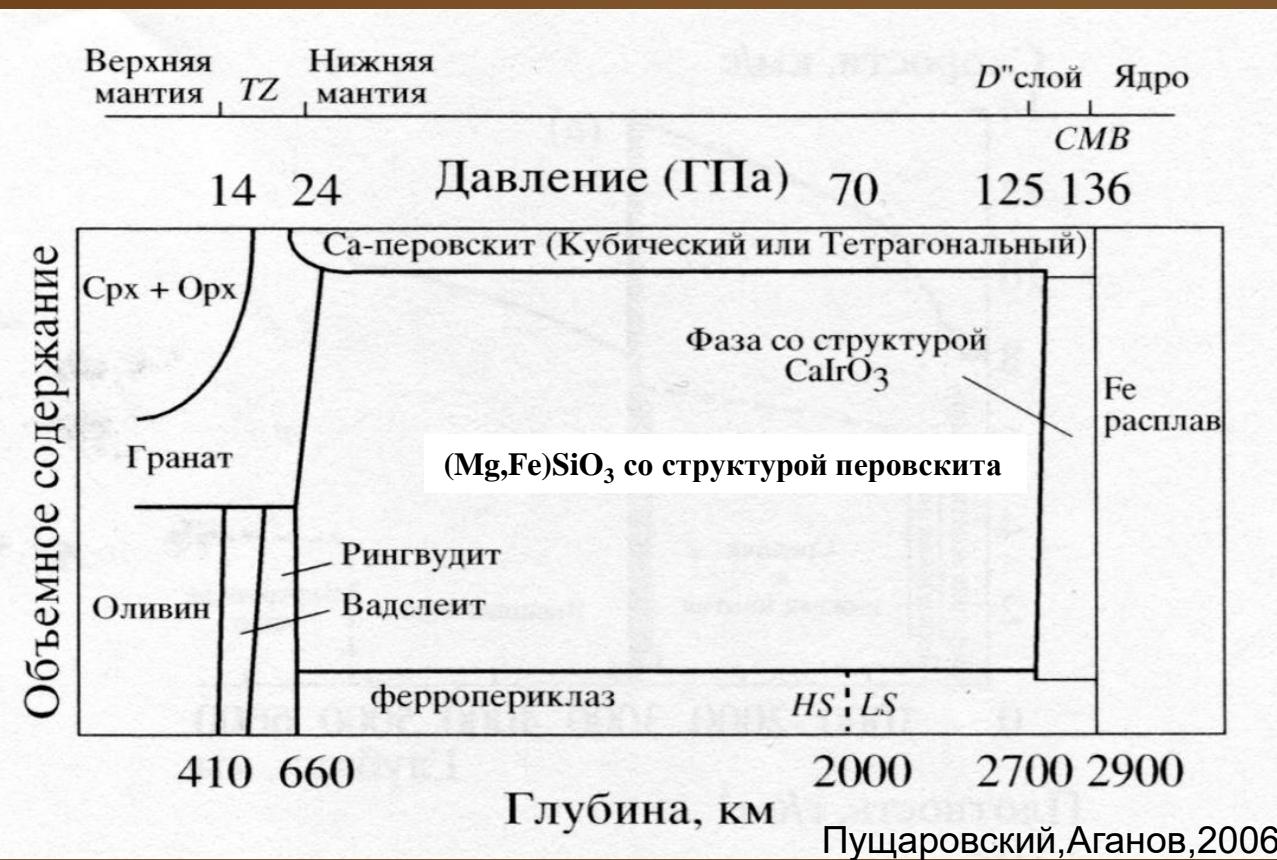
Перовскитоподобные фазы в глубинных оболочках Земли

Структурный тип перовскита характеризуется компактностью структуры. Данний структурный тип является родоначальником группы структур, широко распространенных в глубинных оболочках Земли.

Так, наиболее распространенной фазой нижней мантии является $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ со структурой перовскита.

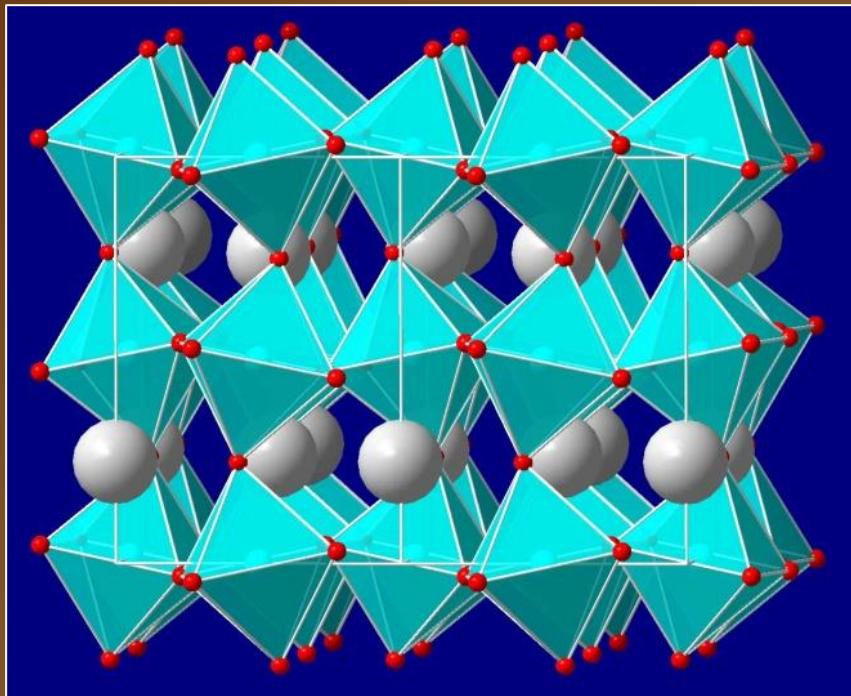
Перовскитоподобные фазы в глубинных оболочках Земли

Минералы переходной мантии (со структурными типами граната, вадслеита и шпинели, а также твердые растворы $(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})\text{O}_3$ со структурой типа ильменита) ниже



глобальной
границы
«670 км»
замещаются
перовскито-
подобными
фазами, на
долю которых
приходится
около 80%
объема нижней
мантии.

Перовскитоподобные фазы в глубинных оболочках Земли



Структура перовскита

Высокобарная фаза
 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ со структурой
перовскита – вероятно
главная фаза нижней
мантии.

«Открыт один из самых распространенных минералов на Земле» (National Geographic, 2014)

Бриджманит - $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ с перовскитоподобной кристаллической структурой.

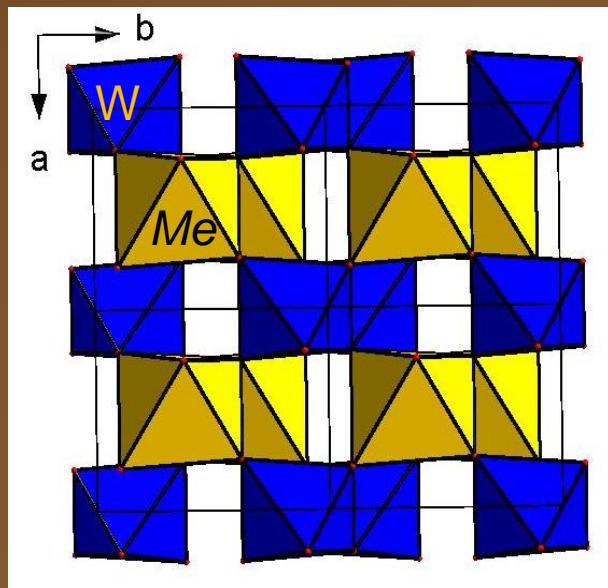
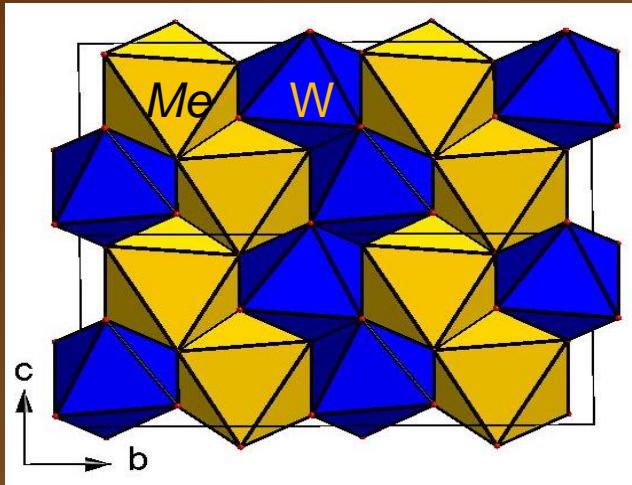
Назван в честь Перси Бриджмана, нобелевского лауреата, внесшего большой вклад в исследование физики высоких давлений.

Открыт в каменном метеорите Тенхам (Квинсленд, Австралии, падение в 1879 г). В нем же установлен рингвудит.



Шлиф из фрагмента метеорита Тенхам; бриджманит находится здесь в темных прожилках в хондритовой матрице.

Группа вольфрамита



$MeAO_4$, мон.

A – Fe, Mn, Mg, Zn, Sc; **B** – W,
Nb, Ta, Ti

гюбнерит $MnWO_4$

ферберит $FeWO_4$

Вольфрамит – от немецкого «волчья пена», т.к. при попадании вольфрамита в оловянную руду при выплавке олова появляется серая пена.

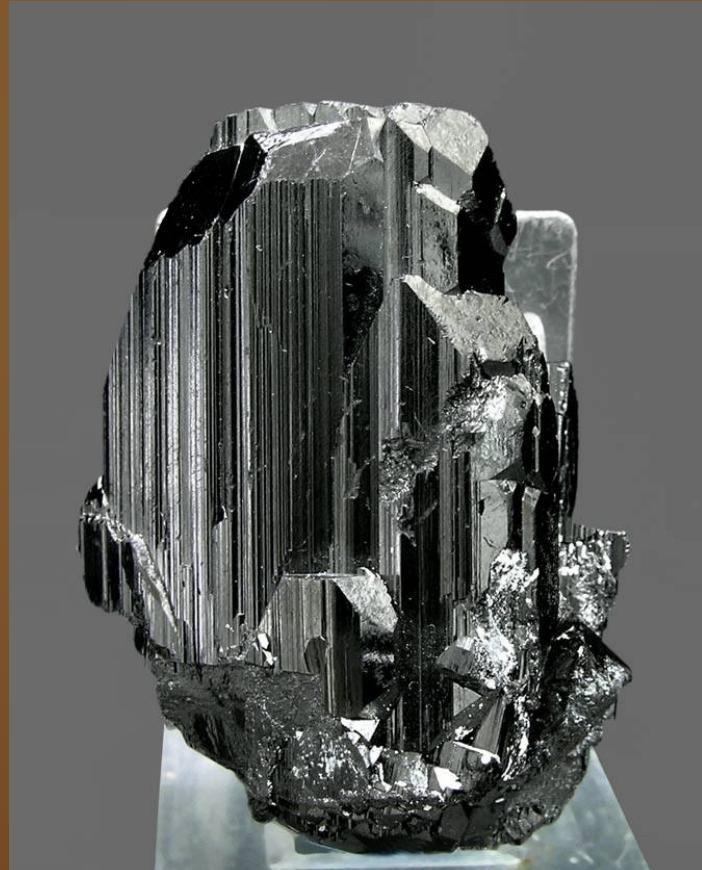
Структура цепочечно-слоистого типа;
выделяются зигзагообразные цепочки
 $(Fe,Mn)O_6$ и WO_6 -октаэдров.

Группа вольфрамита

Характерны призматические или уплощенные кристаллы, двойники, в том числе полисинтетические. Гюбнерит—бурый, на сколах прозрачный, темнокрасный. Ферберит—черный.



Гюбнерит, Перу



Ферберит, Португалия

Группа вольфрамита

Известен преимущественно в грейзеновых и высокотемпературных гидротермальных месторождениях (Забайкалье, Дальний Восток, Казахстан, Китай).

Характерный парагенезис с кассiterитом, висмутовыми сульфосолями, висмутином, самородным висмутом, арсенопиритом, молибденитом, флюоритом, топазом, турмалином, бериллом, мусковитом и др.

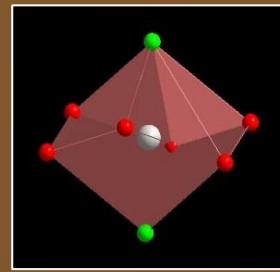
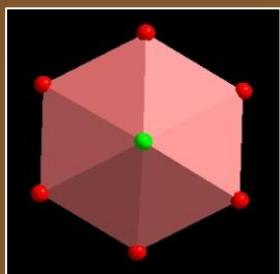
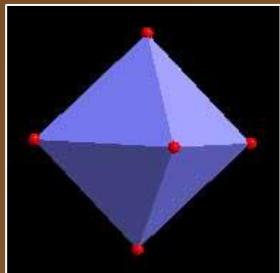
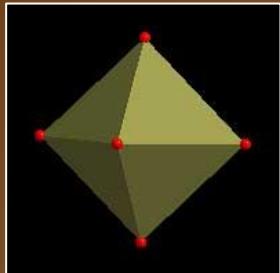
Вольфрамит также обычен на многих вулканогенных месторождениях с кассiterитом, на которых иногда добывается в значительных количествах (Боливия, Япония).

Накапливается в россыпях.

Важнейшая руда на W!

Тантало-ниобаты

В природе известно около 90 собственных минералов Nb и 50 – Ta. Nb и Ta – единственные среди литофильных редких элементов, для которых главной формой концентрации является оксидная. Во многих фазах значительную роль играет Ti.



где A – Fe, Mg, Mn (КЧ=6)
или Ca, REE, U, Th, Na
(КЧ=8);

B – Ta, Nb, Ti (КЧ=6);

X – O, F, OH



Тантало-ниобаты

Широкий изоморфизм:



Комплексные руды на Ta, Nb, Ti, REE, U, Th, Sc

Основа кристаллической структуры – VO_6 -октаэдры.

Мотив структуры определяется соотношением радиусов катионов А и В.

При небольшом радиусе катионов А (КЧ 6) преобладают цепочечные или слоистые структуры. При увеличении радиуса катионов А (КЧ 8) VO_6 -октаэдры выстраиваются вокруг них. Структура меняется на каркасную.

Тантало-ниобаты

Для тантало-ниобатов (кроме группы колумбита) характерно метамиктное состояние. *Самарскит в природе до недавнего времени был известен только в таком состоянии!*

Метамиктное состояние – аморфизованное состояние, развивающиеся как псевдоморфоза по минералам без изменения их внешней формы из-за распада атомов U или Th, изоморфно входящих в структуру минералов.

Метамиктные минералы оптически изотропны, рентгеноаморфны, обладают пониженной плотностью, отсутствием спайности, хрупкостью и часто жирным блеском.

При отжиге минералы могут восстанавливать кристаллическое состояние часто со значительным выделением накопленной энергии.

Группа колумбита $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$

- Манганоколумбит MnNb_2O_6
- Ферроколумбит FeNb_2O_6
- Манганотанталит MnTa_2O_6
- Ферротанталит FeTa_2O_6
- Магноколумбит $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$

Минералы группы колумбита по составу редко отвечают теоретическим формулам. Более характерны промежуточные составы.

Отмечаются изоморфные примеси Ti, W^{6+} , Fe^{3+} , Sn, REE и др. Схемы замещения:



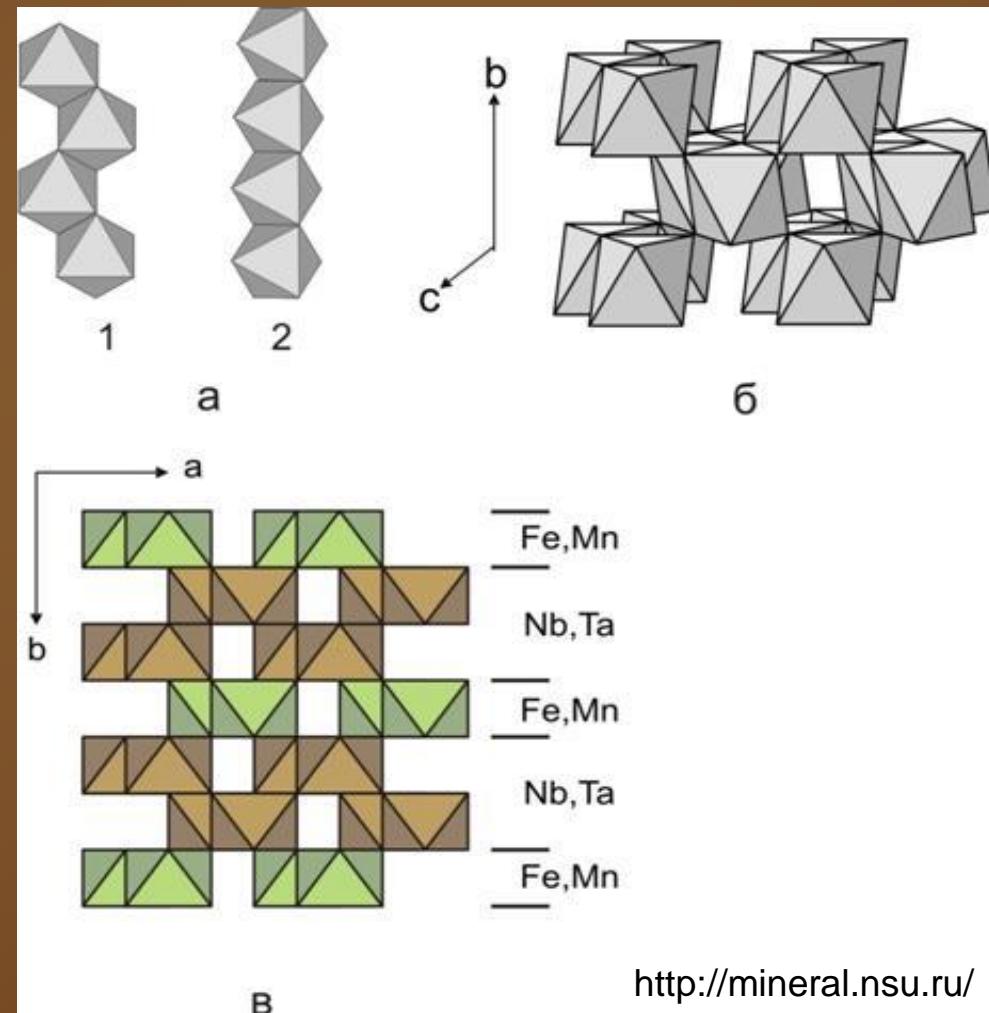
Ромбическая сингония

Структура брукитового типа.

Топазовая ПУ атомов O^{2-} (AB_3C); октаэдры объединяются в зигзагообразные цепочки (1 и 2 – сравнение с рутиловой цепочкой), образуя слои параллельные (010).

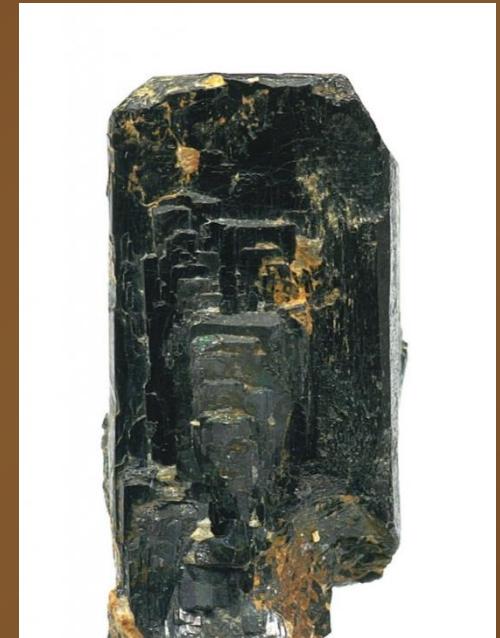
Два слоя с VO_6 -октаэдрами чередуются с одним слоем AO_6 -октаэдров.

У фаз с простым составом и преобладанием одного катиона над другим – упорядоченная структура. При близком содержании Ta, Nb, Fe и Mn возможна полностью разупорядоченная структура (иксиолит – $(Ta, Nb, Sn, Fe, Mn)_4O_8$).



Группа колумбита

Сплошные массы, радиально-лучистые агрегаты. Таблитчатые кристаллы характерны для колумбита, многогранные призматические – для tantalита. *Манганотанталит может быть прозрачным!*



Уплощенный кристалл колумбита, США



Манганотанталит, Мозамбик.

- **Граниты и гранитные пегматиты**
Характерно накопление Ta_2O_5 и MnO к концу процесса минералообразования (общий тренд изменения состава ферроколумбит → манганотанталит)
- Сиениты и сиенитовые пегматиты
- Гидротермальные образования
- Карбонатиты

Россыпи и коры выветривания

Группа самарскита

Назван в честь В.Е. Самарского – начальника корпуса русских горных инженеров.

– Самарсит-(Y) $\text{YFe}^{3+}\text{Nb}_2\text{O}_8$

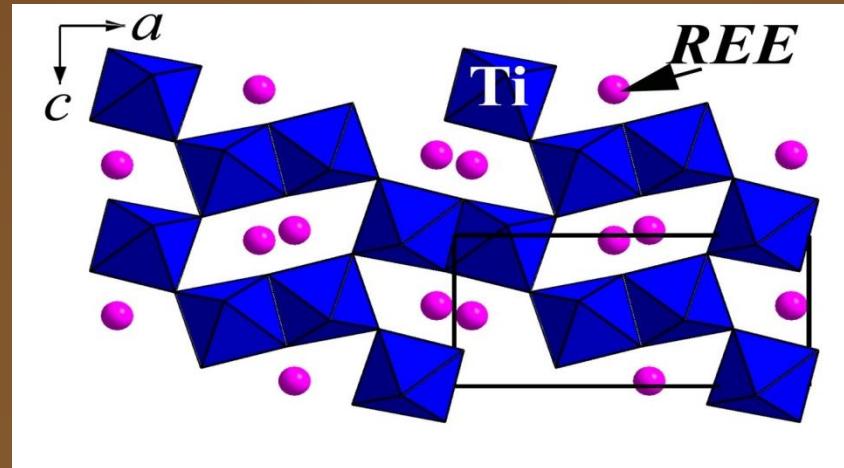
Практически всегда метамиктный и радиоактивный из-за примеси U и/или Th. Структура первоначально исследована на образцах после прокаливания и только в 2018 г. она была уточнена при изучении самарскита-(Y) из молодых пород вулканического района Eifel, Германия. Структура слоистая, близка структуре вольфрамита.

Из самарскита были выделены новые редкоземельные элементы – самарий (1879), гадолиний (1880) и европий (1896).

В 1911-1917 году в Ильменах проводила работы Радиевая экспедиция Академии наук под руководством В.И. Вернадского. Добытые этой экспедицией на Блюмовской копи 17 кг самарскита были отправлены для исследования М. Склодовской-Кюри.

Группа эшинита

От греческого «эсхине» - стыд, т.к. химики долго не могли произвести анализ этого минерала. Структура построена на основе каркаса из лент В-октаэдров, в полостях которого находятся катионы А. Структура переходная от ленточной к каркасной.



Общая формула $(\text{REE}, \text{Ca}, \text{U})(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})_2\text{O}_6$

- Эшинит-(Ce) CeTiNbO_6
- Эшинит-(Nd) NdTiNbO_6
- Эшинит-(Y) YTiNbO_6
- Танталэшинит-(Y) YTiTaO_6

Часто метамиктный. Радиоактивен.

Надгруппа пирохлора

Сложные кубические оксиды с общей формулой

$A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n}$, где

A – $Na, Ca, Sr, Ba, Bi, Pb, Sb^{3+}, Sn, Th, U, REE, Zr, K, Cs;$

B – $Nb, Ta, Ti, Fe, Sb, Sn, W;$

X – $O, (OH); \quad Y - O, OH, F, H_2O$

Известно около 15 минеральных видов.

По преобладающему элементу в позиции B выделяют группы:

Nb – пирохлора (*пирохлор* $NaCaNb_2O_6(F, OH)$)

Ta – микролита (*микролит* $NaCaTa_2O_6(F, OH)$)

Ti – бетафита (*бетафит* $(Ca, Na, U)_2(Ti, Nb, Ta)_2O_6(OH)$)

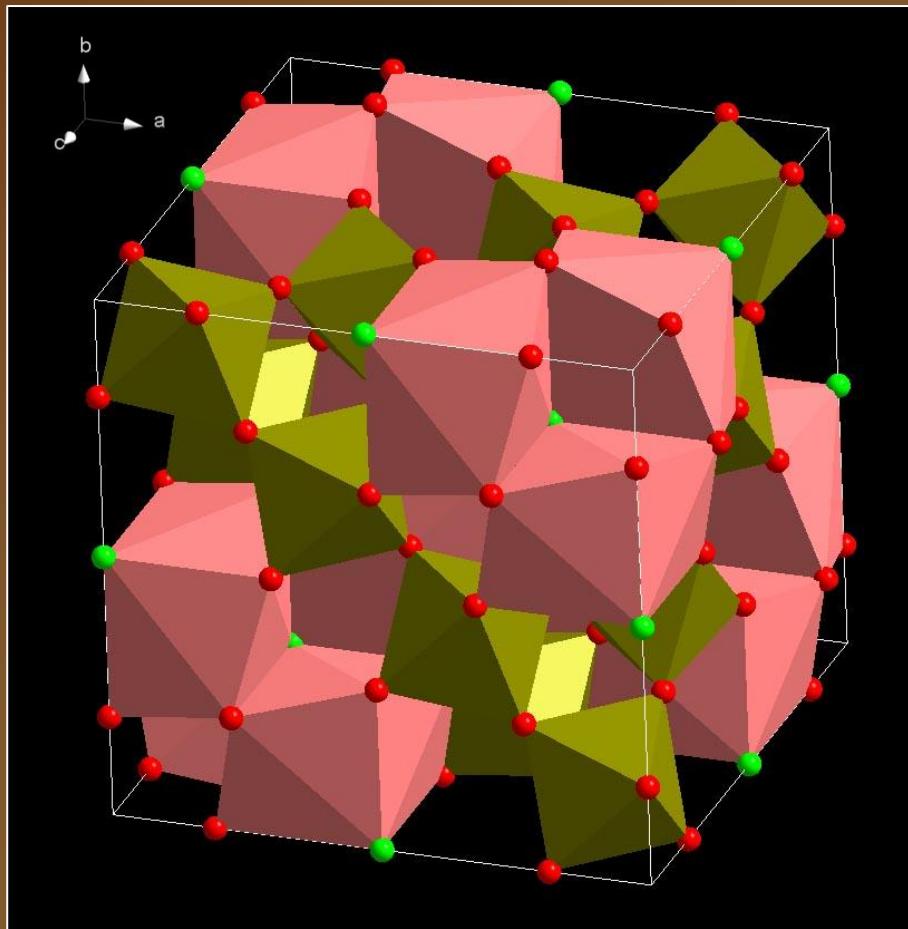
Sb – ромеита

W – эльсмореита

Большинство фаз именуются по химическому составу (например, оксистанномикролит $Sn_2Ta_2O_6O$)

Структура пирохлора

В структуре пирохлора искаженные октаэдры BX_6 образуют каркас с крупными полостями, в которых размещаются группы искаженных восьмивершинников AX_8 .



*Часто метамиктный
(U_3O_8 до 22 %)*



Группа пирохлора

Структура пирохлора цеолитоподобная. За счет этого минералы группы пирохлора обладают очень сильными ионообменными свойствами



Высокотемпературные пирохлор и микролит содержат в качестве A-катионов Ca и Na. Т.е. их формулы записываются как пирохлор $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$ и микролит $\text{NaCaTa}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$

Они существенно меняют свой состав при переработке поздними низкотемпературными растворами, именно так возникают минералы с видообразующими K, Cs, Sr, Ba, Pb и др. в позиции A.

Группа пирохлора

Типичны кристаллы
октаэдрического габитуса.

Менее характерны кристаллы
кубооктаэдрического,
ромбододекаэдрического,
тригонтриоктаэдрического или
кубического габитуса.

На многих месторождениях
отмечается смена простых форм:

октаэдр → кубооктаэдр → куб
октаэдр → ромбододекаэдр → куб



Сросток кристаллов пирохлора и
циркона. Вишневые горы, Урал



Пирохлор. Татарский м-в,
Татарка р., Енисейский кряж

Генетические типы месторождений пирохлора

- Карбонатиты и связанные с ними коры выветривания
- Массивы нефелиновых сиенитов и связанные с ними фениты
- Щелочные гранитоиды
- Гранитные пегматиты
- Альбитизированные и грязенезированные граниты

Применение Та и Nb

1. Ценнейшее свойство Та и Nb - исключительная химическая стойкость. Та не растворяется даже в царской водке, которая растворяет благородные металлы. Та – пластичный металл, из которого можно изготавливать тонкостенные изделия и изделия сложной формы.

Ta и Nb - незаменимые конструкционные материалы для химической промышленности.

2. Уникальное свойство Nb – отсутствие заметного взаимодействия с U при температуре до 1100°C и небольшое эффективное сечение поглощения тепловых нейтронов (низкая наведенная радиоактивность).

Nb – важный материал для ядерной энергетики (оболочки для урановых и плутониевых тепловыделяющих элементов, контейнеры для хранения радиоактивных отходов).

Применение Та и Nb

3. *Ta и Nb – легирующие элементы в специальных сплавах – сверхпрочных, коррозионностойких, жаропрочных.* Легированная Та и Nb сталь приобретает высокие антикоррозионные свойства и не теряет своей пластичности. Сплав, состоящий из 90% Та и 10% W, в массивных деталях выдерживает выше 3300°C! Еще большую жаропрочность (выше 4000°C) детали из Та-W сплава приобретают при нанесении на них слоя карбида тантала.

4. *Уникальное качество Та и Nb – высокая биологическая совместимость, т.е. способность приживаться в организме.* На этом свойстве основано их широкое применение в медицине, главным образом в восстановительной хирургии.