

# ГАЛОГЕНИДЫ

---

# Галогениды

Анионы: F, Cl, Br, I.

Катионы — щелочные и щелочно-земельные металлы: Na, K, Ca, Mg, реже Al, REE, Cu, Ag, Pb, Hg, Fe, Mn.

Изоморфные замещения в большинстве галогенидов ограничены и лишь в высокотемпературных фторидах (и редко хлоридах) они могут проявиться довольно широко.

Кларки галогенов в земной коре:

F	$6,6 \cdot 10^{-2}$
Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$
Br	$2,1 \cdot 10^{-4}$
I	$4 \cdot 10^{-5}$

Наибольшим распространением пользуются хлориды и фториды. Бромиды (4) и иодиды (около 10) редки.

# Галогениды

В галогенидах химические связи в значительной мере ионные. Причем степень ионности возрастает при переходе от щелочноземельных катионов к щелочным и от хлоридов к фторидам.

Как следствие, широкое распространение минералов с координационными структурами. Отсюда преобладание галогенидов высших и средних сингоний.

В минералах халькофильных элементов большая степень ковалентной составляющей в связи, более характерны субцепочечные, субслоистые и каркасные структуры.

# Галогениды

## Различные геологические «судьбы» галогенидов:

- *Фториды* — подавляющая масса — гипогенные минералы (магматические породы, пегматиты, метасоматиты (грейзены), гидротермальные образования).
- *Хлориды* — в гипогенных процессах фиксируются в вулканических возгонах, встречаются в составе ГЖВ. Из-за высокой растворимости хлориды литофильных элементов накапливаются в морской воде. Хлориды — типичные продукты отложения морских и озерных бассейнов.
- *Бромиды, иодиды*, а также *хлориды* халькофильных элементов (Cu, Ag) — типичные минералы зон окисления рудных месторождений (хлораргирит  $\text{AgCl}$  — известны скопления весом более 10 т!).

# Галогениды халькофильных элементов

- хлораргирит (син. кераргирит)  $\text{AgCl}$  (куб., структурный тип  $\text{NaCl}$ );
- бромаргирит  $\text{AgBr}$  (куб., структурный тип  $\text{NaCl}$ );
- иодаргирит  $\text{AgI}$  (гекс., структурный тип вюртцита);
- майерсит  $\text{AgI}$  (куб., структурный тип сфалерита);
- маршит  $\text{CuI}$  (куб., структурный тип сфалерита);



Йодаргирит (гекс.). Брокен-Хилл, Австралия.



Хлораргирит (куб.). Брокен-Хилл, Австралия.



# Иодаргирит $\text{AgI}$ – рудный минерал окисленных руд Рубцовского м-я

## Морфология иодаргирита Рубцовского месторождения



## Морфология маршита Рубцовского месторождения



1.5 mm



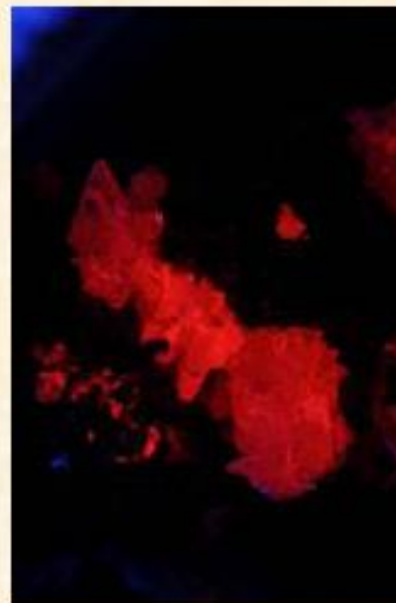
7 mm



3 cm



1.1 cm



сросток длиной 2 см

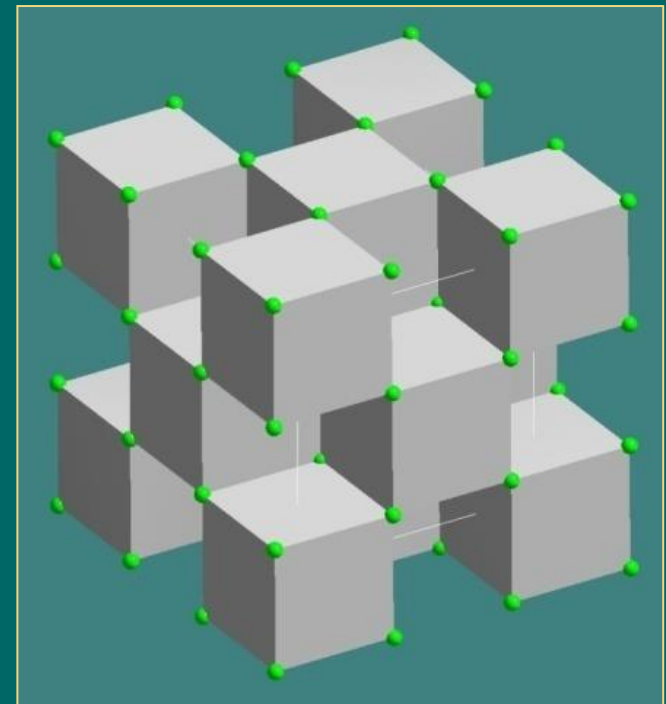
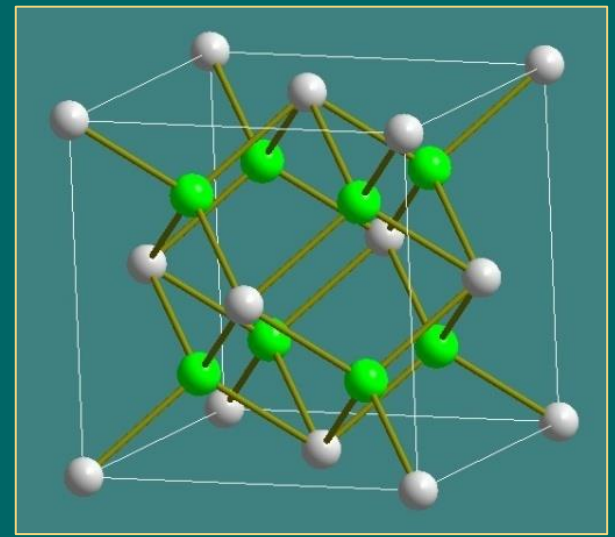


# Фториды

## Флюорит $\text{CaF}_2$

Название от латинского fluere — течь, в связи с легкоплавкостью смесей с рудами. Синоним «плавиковый шпат»

Структура представляет ПКУ  $\text{Ca}^{2+}$ , все ТП в которой заняты  $\text{F}^-$  (КЧ  $\text{Ca}^{2+} = 8$ , КЧ  $\text{F}^- = 4$ )



Ca



F

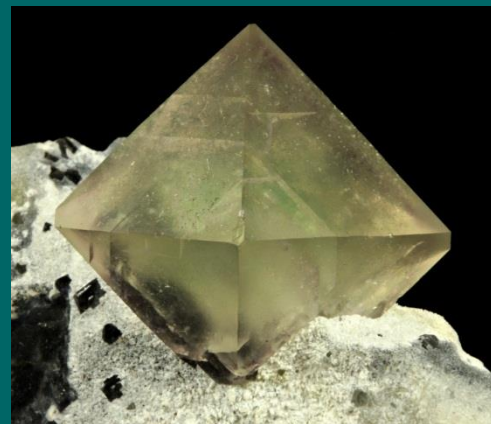


# Флюорит

Кристаллы – кубы, октаэдры, ромбододекаэдры. Двойники прорастания. Друзы кристаллов.

На многих типах месторождений установлена смена простых форм – от октаэдра к кубооктаэдру, кубу, или ромбододекаэдру в зависимости от условий образования.

Часто шестоватые, радиально-лучистые или землистые (ратовкит) агрегаты.



# Флюорит



Сферолиты флюорита, Китай

# Флюорит

Характерны примеси Sr, Mn, Mg, REE, Na и др.

*итрофлюорит* ( $Y_2O_3$  до 17 %)

*церфлюорит* ( $REE_2O_3$  до 16 % с преобладанием Ce)



# Флюорит

Окраска флюорита весьма разнообразна. Чаще всего связана с дефектами структуры, возникающими при гетеровалентном изоморфизме и активации центров окраски ионизирующим излучением. При нагревании такая окраска часто исчезает.

Цвет флюорита	Центр окраски
Фиолетовый	М-центры (сдвоенные анионные вакансии захватившие электрон)
Синий	F- и М-центры (в равном количестве)
Зеленый разных оттенков	Доминирование F-центров над М-центрами
Желтый	F-центры (одионые анионные вакансии захватившие электрон) в комбинации с органическими комплексами
Розовый	Кислородные центры в позиции F в комбинации с примесями REE

Флюорит часто образует зональные кристаллы и полихромные агрегаты



# Флюорит



Дальнегорск, Россия



# Флюорит



Друзы флюорита, Китай



# Флюорит



Друзы флюорита, Китай



# Флюорит



Друза кристаллов флюорита, Китай.

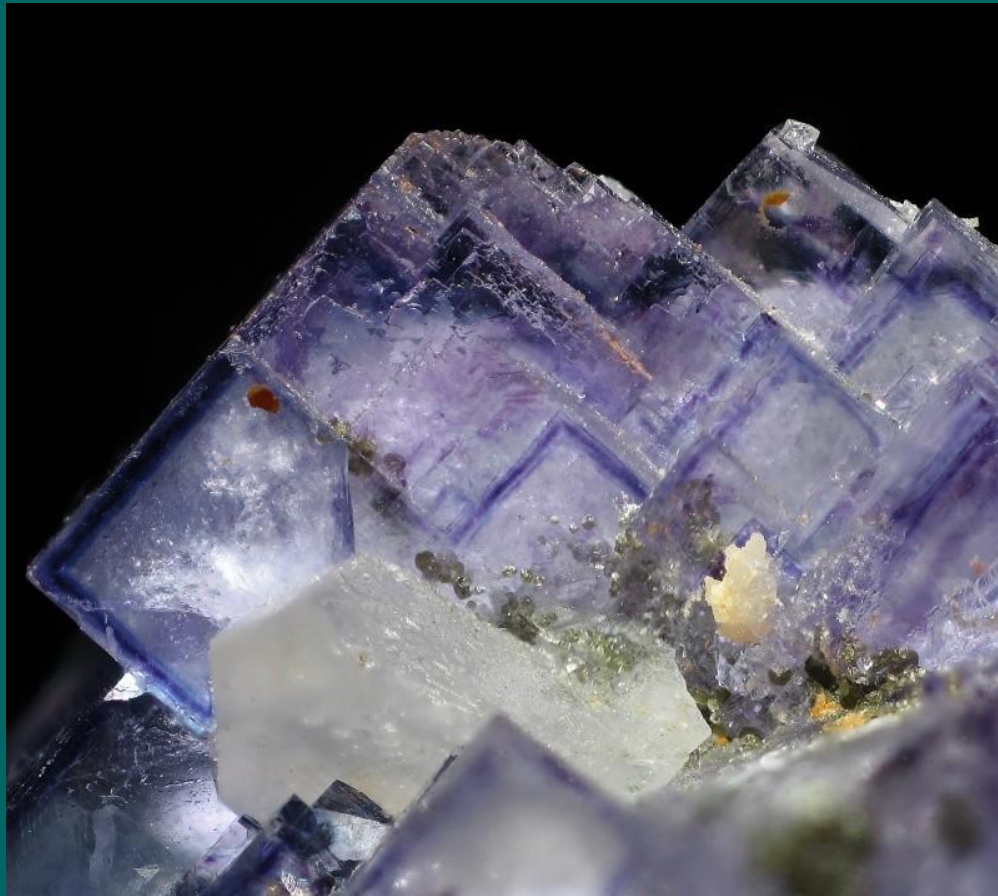


# Флюорит



Флюорит, Китай

# Флюорит



Зональные кристаллы  
флюорит, Китай



(C) Chingilato Matteo 2008



# Флюорит



Друза зональных кристаллов флюорита, пров. Цзянси, Китай.

# Флюорит



Зональноокрашенные агрегаты  
флюорита (Китай (слева) и  
Читинская обл., Россия (справа))



# Люминесценция флюорита

- Фотолюминесценция (связана с присутствием REE).
- Термолюминесценция обусловлена присутствием дефектов, вызывающих локальные нарушения электронейтральности и способных локализовать свободные электроны и дырки, возникающих под воздействием внешнего ионизирующего излучения.

Возможность датирование!



Дальнегорск, Россия

# Генезис флюорита

Флюорит устойчив в широком диапазоне Т, Р, рН, Eh – один из наиболее распространенных «сквозных» минералов

Граниты и пегматиты, онгониты

Щелочные и нефелиновые сиениты

Карбонатиты

Скарны, грейзены (*при преобладании Mg образуется селлаит  $MgF_2$* )

Гидротермальные жилы

Осадочные процессы

## Использование

Флюс в металлургии

Получение плавиковой кислоты, которая используется в том числе и для получения криолита

Оптический флюорит (низкая дисперсия света, отсутствие двупреломления, пропускает в ИК и УФ)

Поделочный и коллекционный материал

# Виллиомит $\text{NaF}$

Структура типа галита.

Окраска красная, вишневая, желтая.  
Связана с дефектами структуры.

Образует тонкие вкрапления,  
сплошные массы, скелетные  
кристаллы, редко кубические и  
кубооктаэдрические кристаллы.

Легко растворим в холодной воде  
На воздухе при высокой влажности  
покрывается вторичными  
карбонатами Na.

Виллиомит. Коашва, Хибин, Россия.





# Генезис виллиомита

Из-за растворимости на поверхности почти отсутствует, в результате чего считался очень редким.

На сегодняшний день установлен во многих щелочных массивах, где является типичным поздним минералом щелочных пород и пегматитов.

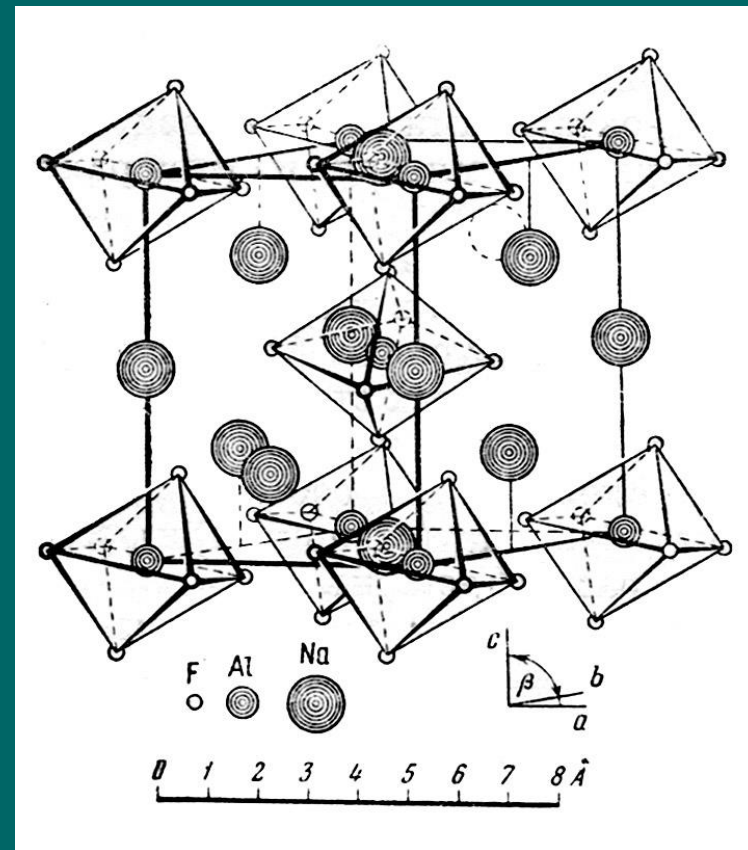
*Элатолиты.*



Скелетные кристаллы виллиомита, пегматит «Палитра», г. Кедыкверпахк, Ловозеро, Россия.

# Криолит $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

- Назван от греческого «ледяной камень».
- Высокотемпературный (выше  $565^\circ\text{C}$ ) криолит кубический, низкотемпературный - моноклинный.
- В структуре деформированные октаэдры  $\text{AlF}_6$  находятся в вершинах и центре кубической ячейки. Между ними располагаются атомы Na, из которых 1/3 имеют КЧ 6, а 2/3 КЧ 12. Параллельно оси c выстраиваются в цепочки октаэдры  $\text{AlF}_6$  и  $\text{NaF}_6$  и структуру можно рассматривать как цепочечную.



# Криолит

Состав часто отклоняется от стехиометрического (недостаток или избыток F, вариации Na/Al отношения).

Бесцветный, часто белый, серый, бурый. Синяя или голубая люминесценция связана с примесями REE.

Минерал с низкой твердостью (2,5), низким показателем преломления (почти не виден в воде) и слабым стекляннным блеском.

Форма выделения: обычно тонкие выделения неправильной формы, реже сплошные массы, кристаллы редки.

Характерны двойники полиморфного перехода.



# Криолит



Криолит с сидеритом, сфалеритом и галенитом, Ивигтут (Ю-3 Гренландия)



Массивный криолит, Катугинское Та-  
Nb месторождение, Читинская обл.

# Криолит



Друза  
псевдокубических  
кристаллов  
криолита, Ивигтут  
(Ю-З Гренландия)

# Генезис криолит

Редкий минерал, образуется в условиях повышенной щелочности и кремнекислотности.

Щелочные граниты, пегматиты, метасоматиты связанные с щелочными гранитами (апограниты).

Единственное эксплуатируемое месторождение криолита – Ивигтут (Ю-З Гренландия) связано с лейкократовыми щелочными гранитами. Мономинеральные залежи до 115х30 м.

На поверхности из-за частичной растворимости в воде выходы криолита напоминают обнажение солей.

## Значение

Первоначально использовался для получения алюминия. С конца XIX века криолит используют как электролит для получения алюминия из бокситовых руд. На сегодняшний день криолит синтезируют.



# Хлориды

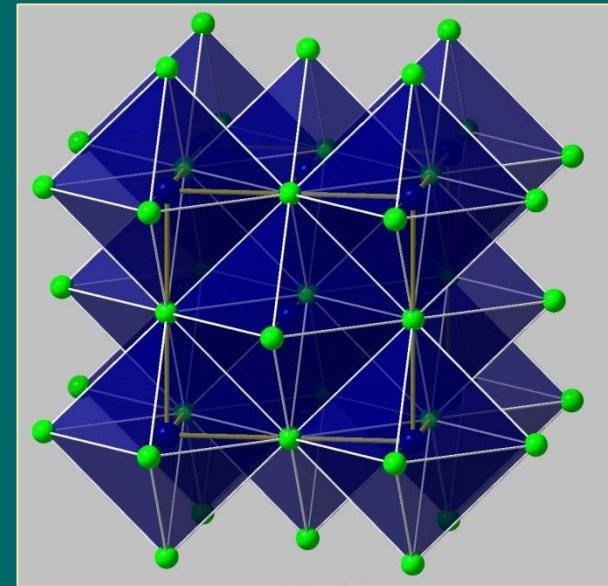
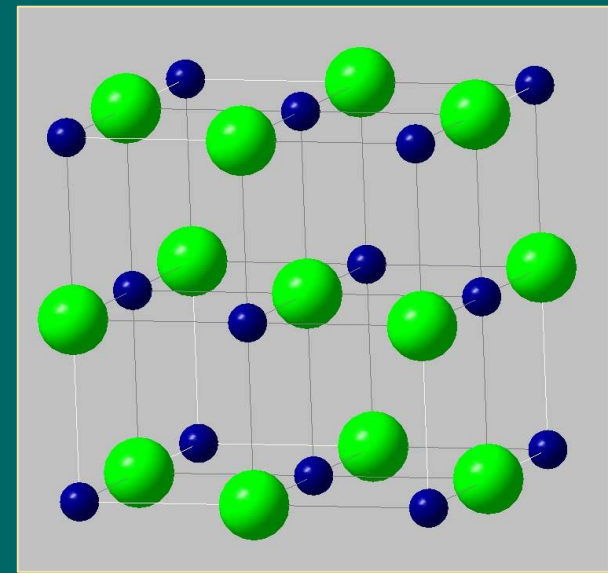
## Галит $\text{NaCl}$ и сильвин $\text{KCl}$

ПКУ атомов  $\text{Cl}$ , все ОП заполнены  $\text{Na}$   
*Важнейший структурный тип!*

Галит и сильвин при  $T$  выше  $500^\circ\text{C}$  образуют непрерывный ряд твердых растворов. При снижении  $T$  степень изоморфизма резко падает.

Характерна чистота состава.

Иногда в галите отмечают примеси  $\text{Li}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ .



# Галит и сильвин

Типичны плотные массы, шестоватые агрегаты.

Кубические, реже кубооктаэдрические кристаллы, иногда достигают значительных размеров.

Для галита характерны скелетные кристаллы («лодочки») плавающие по поверхности воды.



Сильвин. Штасфурт, Германия.



Галит, кр-лы до 2 см, на гипсе.  
Иновроцлав, Польша.



Параллельно-шестоватый агрегат галита,  
Соликамск, Пермский край.

# Галит



Гигантские кристаллы галита, Германия



# Галит

Окраска галита:

- бесцветный прозрачный
- белый - ГЖВ
- серый - включения глинистых минералов
- черный и бурый (исчезающие при нагревании) - примесь органических веществ
- бурый или красный - включения гематита
- сине-зеленый - включения минералов меди



Розовый галит, оз. Сёрлз, Калифорния, США.



Друза сине-зеленых кристаллов галит с малахитом, Польша



Друза зеленых кристаллов галита (до 1,5 см) с включениями медных сульфатов, Польша

# Галит

Для галита также характерна синяя и фиолетовая дефектная окраска:

анионные центры F, M (сдвоенные) и R (строенные)

частиц металлического натрия, размеры которых колеблются от 50 до 80 нм.

Формирование данных центров связано с радиационным воздействием на галит. Источником излучения являются  $K^{40}$  и  $Rb^{87}$ , входящие в состав сильвина.



Галит, Нью-Мексико, США



Сильвин с синим галитом. Соликамское м-ние, Приуралье, Россия.



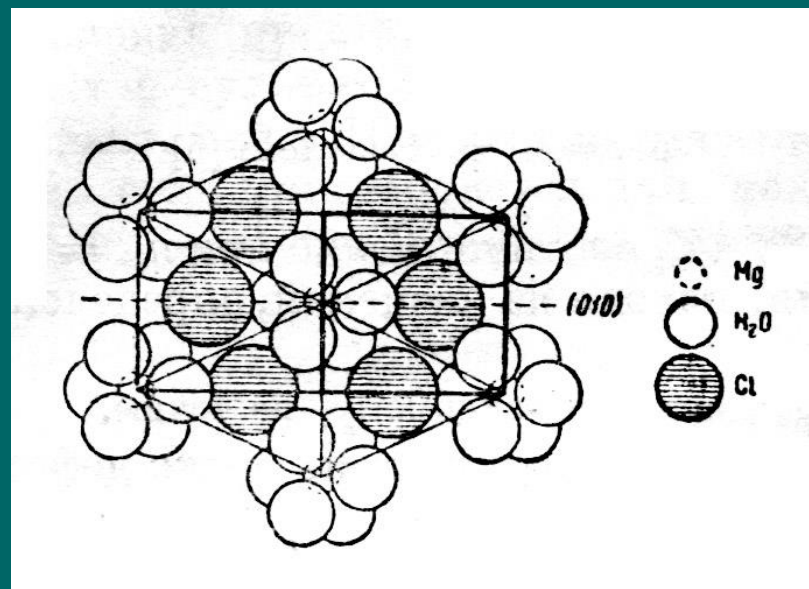
Галит, Германия

# Бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и карналлит $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Карналлит = бишофит +  
сильвин

В структуре бишофита каждый атом Mg окружен  $\text{H}_2\text{O}$  по правильному октаэдру. Атомы Cl находятся между октаэдрами  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ .

Структура карналлита субслоистая со слоями перпендикулярными оси c. Mg находится в октаэдрах  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ , K окружается шестью атомами Cl.



Структура бишофита



# Бишофит и карналлит

Примеси:

Br;

$\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$

для карналлита  $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ ,  
 $\text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ;

Характерны включения гематита, гетита и др., а также газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и др.; карналлит при раскалывании издает специфический звук)

**Гигроскопичны!** Легко расплываются на воздухе. Карналлит покрывается коркой сильвина.



Карналлит. Ниж. Саксония, Германия.

# Генезис солей

Хлориды Na, K и Mg (а также некоторые сульфаты, карбонаты и бораты) - типичные эвапоритовые образования, сформировавшиеся при испарении природных (морских или озерных) вод.

Различают современные и ископаемые месторождения солей.



Галит, выросший на ветку.  
Оз. Саки, Крым



Озеро Лефрой, Зап. Австралия.

# Генезис солей

- Все наиболее значительные скопления солей связаны с краевыми (Предуральский, Предкарпатский и др.) или синклинальными (Московский, Северо-Германский и др.) прогибами платформ. В истории Земли наиболее значительный галогенез проходил в кембрийскую, сируро-девонскую, пермскую (!), верхнеюрско-нижнемеловую и палеоген-неогеновую эпохи.
- Площади соленосных бассейнов огромны – верхнепермские эвапориты Северо-Западной Европы занимают площадь более 250000 км<sup>2</sup> (большая часть Северного моря и Англии, Дания, Нидерланды, Север Германии, Польша, Россия) при мощности более 1 км. Обширная площадь верхнепермских эвапоритов Востока Русской платформы - от Северного Урала до Каспия.
- Толщи солей характеризуются низкой плотностью и высокой пластичностью, с чем связано образование соляных куполов (**соляная тектоника !**), к которым часто приурочены месторождения боратов, серы, а также нефти и газа.



# Порядок выделения минералов при выпаривании рассолов

Нормальная стратиграфическая колонка соляных отложений:

- Карбонатная зона (кальцит, арагонит)
- Гипс-ангидритовая зона с карбонатами
- Галитовая зона
- Зона сульфатов Mg (эпсомит  $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , полигалит  $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и др.)
- Сильвиновая
- Карналлитовая ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- Бишофитовая ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- Боратная (боратная минерализация в солях может быть уже эпигенетической)

# Использование солей

*Соли – ценнейший вид полезных ископаемых!*

Галит используется для получения более 1500 различных продуктов(!) - пищевая соль, сырье для получения соляной кислоты, нашатыря, хлористого кальция, натрия как теплоносителя в ядерных реакторах, цианистого натрия для извлечения золота, хлора для изготовления винилпласта и т.д.

Калийные соли – 90 % производство удобрений.

Соли Mg – основной источник металлического магния для получения легких сплавов.

Сульфаты и карбонаты Na – химическая и стекольная промышленности, производство моющих средств, пищевых и медицинских продуктов.