

# Карбонаты

# Карбонаты

- Карбонаты – более 230 минеральных видов.
- Минералы разнообразного генезиса - магматические, метасоматические, гидротермальные и метаморфические образования, коры выветривания, осадочные породы (минералы класса составляют около 20 % осадочной оболочки Земли).
- Кальцит и арагонит - важные скелетообразующие минералы. *Жемчуг*.
- Важные для промышленности минералы (производство цемента, огнеупоры, источники REE, Zn, Pb, Cu, Fe, Al, сырье для химической промышленности).

# Карбонаты

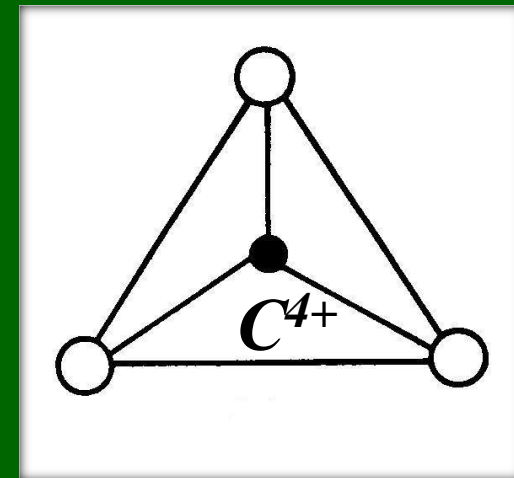
Основа структур карбонатов – плоский треугольный радикал  $[\text{CO}_3]^{2-}$ .

Островные минералы.

Связь в радикалах  $[\text{CO}_3]^{2-}$  существенно ковалентная, между анионами и катионами существенно ионная.

Важнейшие катионы –  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , реже встречаются карбонаты  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{REE}^{3+}$ . Дополнительные анионы –  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$

1. Карбонаты без дополнительных анионов.  
*Группа кальцита, арагонита, доломита*
2. Карбонаты с дополнительными анионами  
*Карбонаты REE, малахит, азурит*
3. Водные карбонаты  
*Семейство содовых минералов*



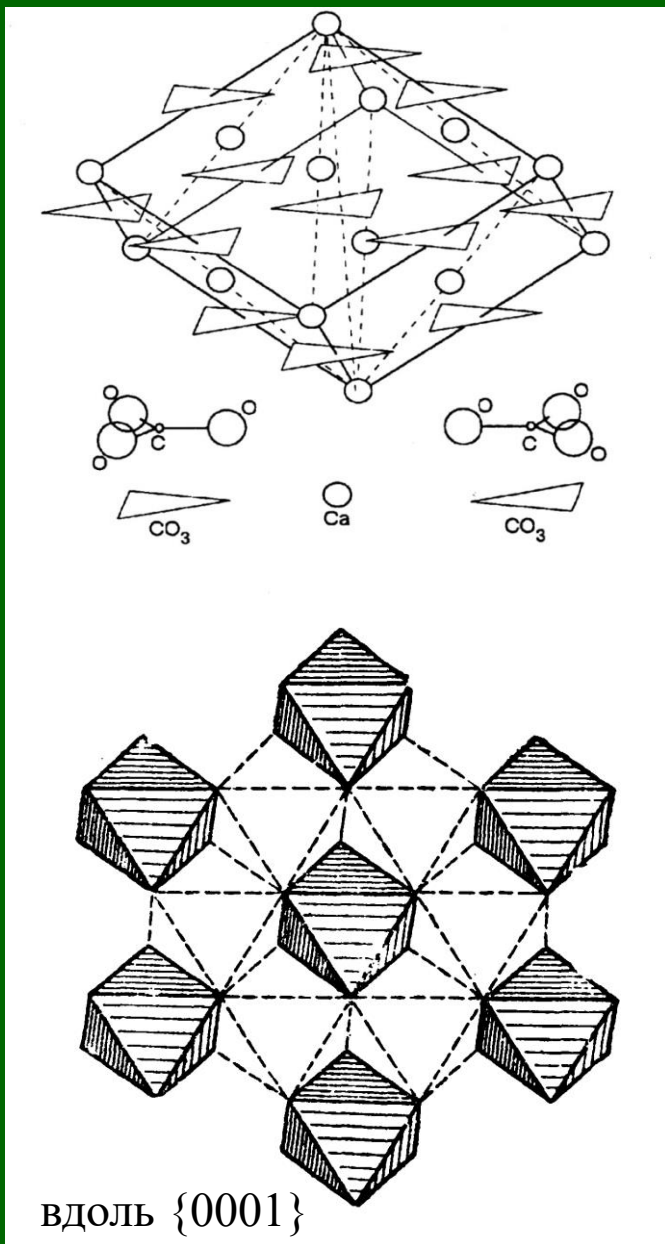
# Карбонаты без дополнительных анионов

Морфотропия – резкое изменение кристаллической структуры в закономерном ряду соединений при сохранении количественного соотношения структурных единиц.

Классический пример - морфотропный ряд простых карбонатов.

Тип структуры	Катионы и их радиус (Å)									
Кальцита (КЧ 6)	Mg 0,80	Zn 0,83	Fe 0,86	Mn 0,91	Co 0,95	Cd 1,03	Ca 1,08	-	-	-
Арагонита (КЧ 9)		-	-	-	-	-	Ca 1,26	Sr 1,35	Pb 1,41	Ba 1,55

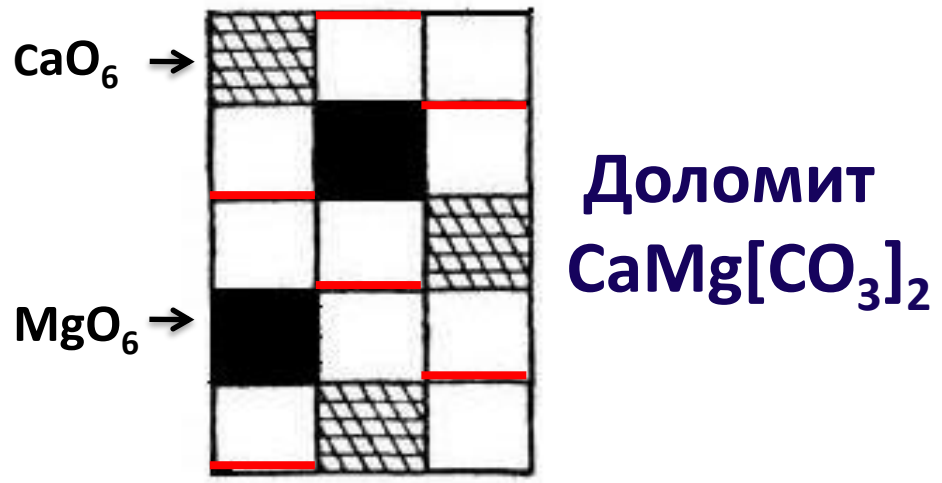
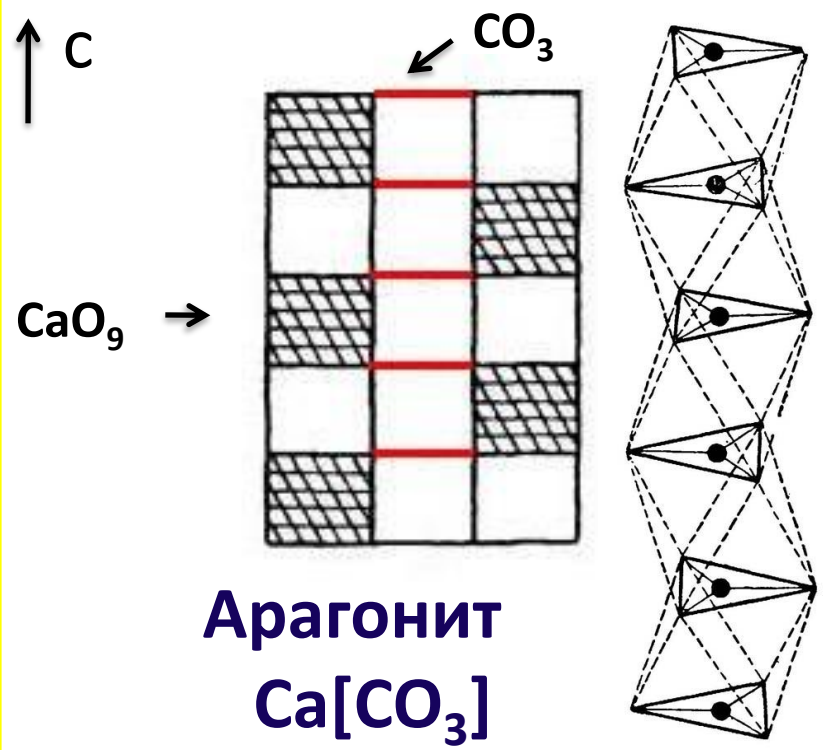
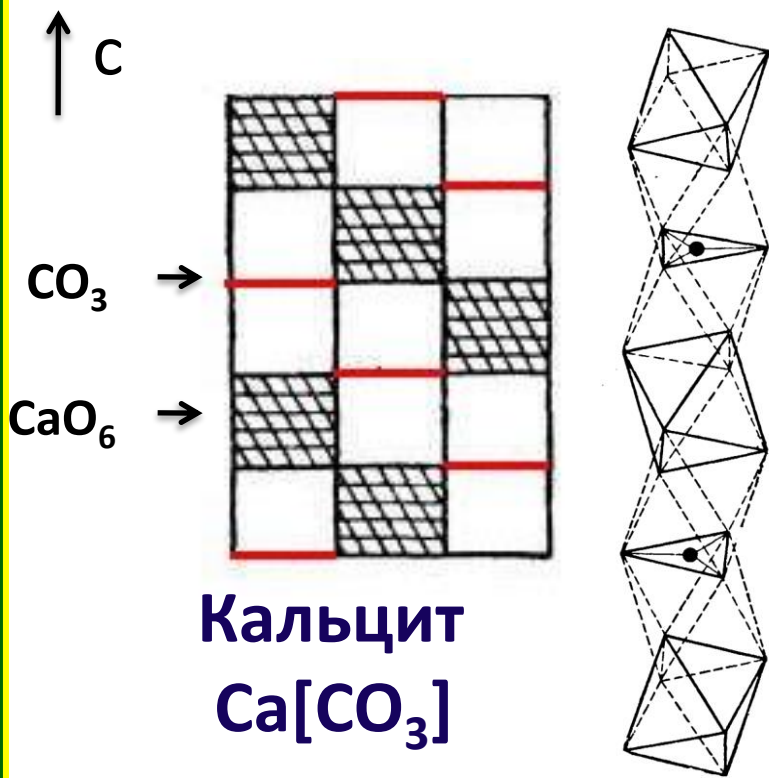
# Структура кальцита



Структура кальцита – деформированная стр. NaCl (Na – Ca, Cl – CO<sub>3</sub>)  
Ca в ОП, образованных O<sup>2-</sup> радикалов (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>

Кальцит «наследует» спайность NaCl. Ориентировка радикалов (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> по {0001} объясняет отдельность по этой плоскости, частое полисинтетическое двойникование и сильную анизотропию физ. свойств!

**Карбонатный мотив – заселенные CaO<sub>6</sub>-октаэдры внутри пустых шестичленных колец («антикорундовый» мотив)**



Структура арагонита имеет цепочечный мотив – [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> и Ca<sup>2+</sup> (КЧ 9) образуют колонки, вытянутые вдоль оси c.

## Группа кальцита

Тригональные карбонаты с формулой  $A^{2+}(CO_3)$

Кальцит  $CaCO_3$

Гаспеит  $(Ni, Mg, Fe^{2+})CO_3$

Магнезит  $MgCO_3$

Отавит  $CdCO_3$

Родохрозит  $MnCO_3$

Сидерит  $FeCO_3$

Смитсонит  $ZnCO_3$

Сфериокобальтит  $CoCO_3$

## Группа доломита

Тригональные карбонаты с формулой  $A^{2+}B^{2+}(CO_3)_2$

Анкерит  $Ca(Fe^{2+}, Mg, Mn^{2+})(CO_3)_2$

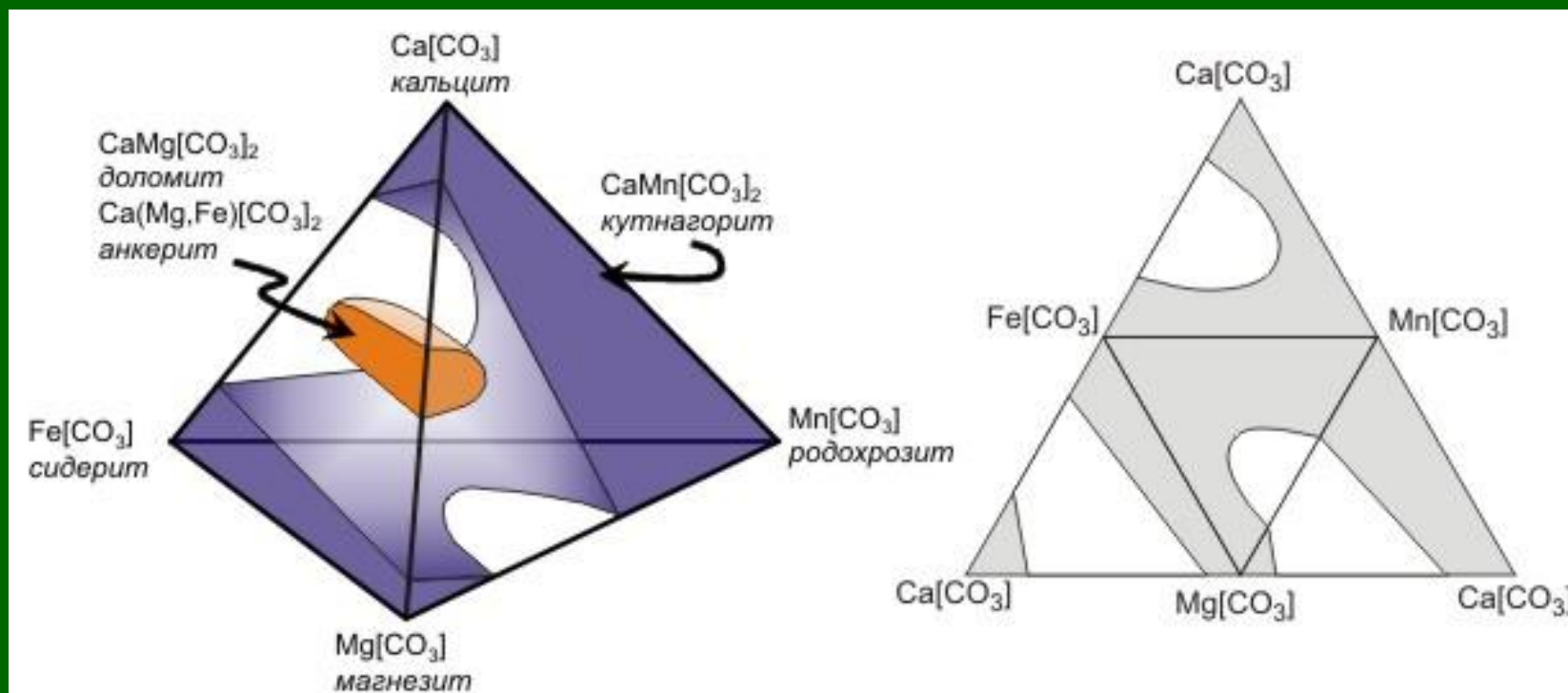
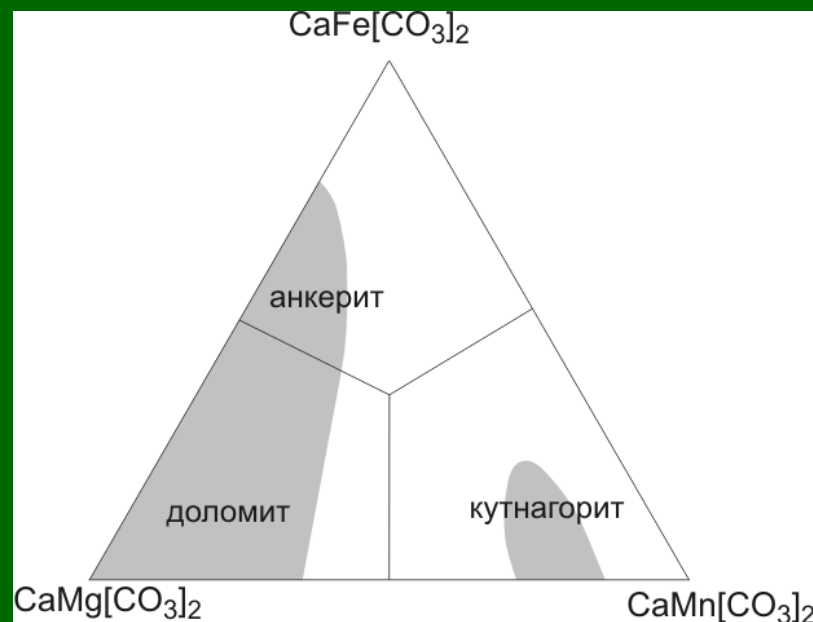
Доломит  $CaMg(CO_3)_2$

Кутнагорит  $Ca(Mn^{2+}, Mg, Fe^{2+})(CO_3)_2$

Минрекордит  $CaZn(CO_3)_2$

Норсетит  $BaMg(CO_3)_2$

# Составы карбонатов групп кальцита и доломита





# Группа арагонита

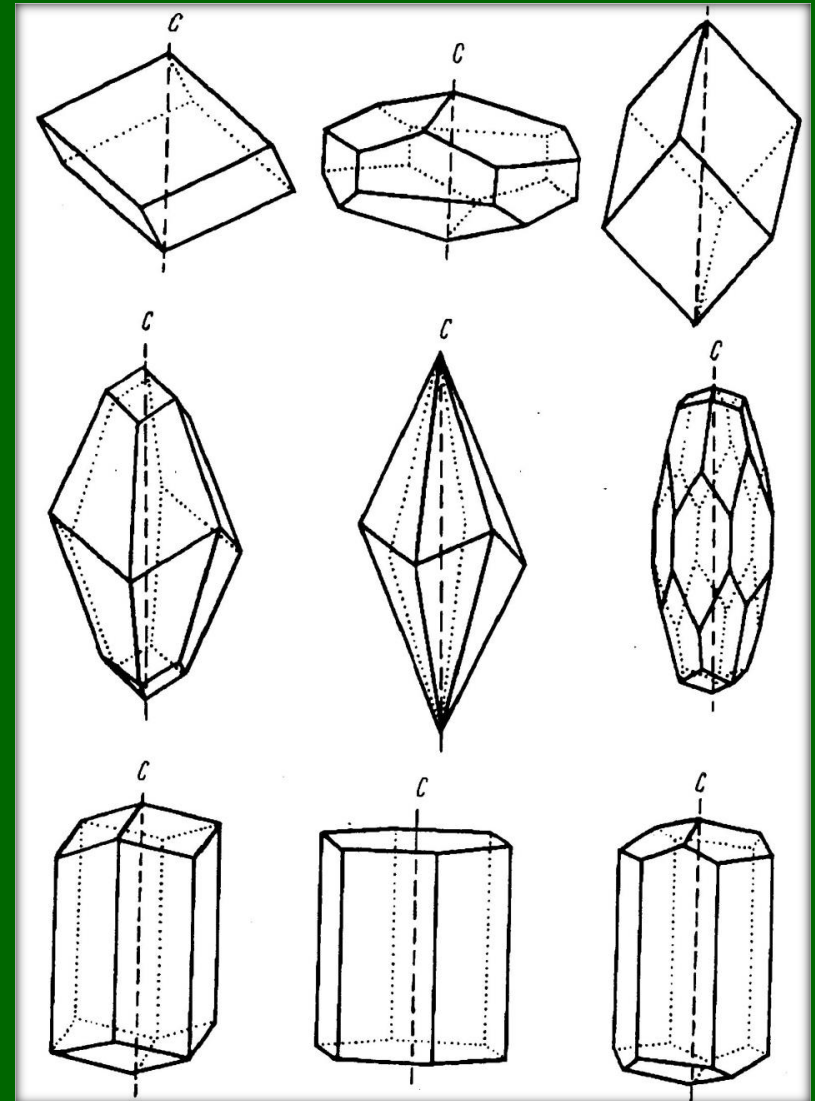
Ромбические карбонаты с общей формулой  $\text{Me}^{2+}\text{CO}_3$

- Арагонит  $\text{CaCO}_3$
- Витерит  $\text{BaCO}_3$
- Стронцианит  $\text{SrCO}_3$
- Церуссит  $\text{PbCO}_3$

# Кальцит

- *Зернистые массы (преобладают)*
- *Кристаллы – число простых форм доходит до 700 !!!*

*Характерны ромбоэдрические, скаленоэдрические, призматические, пластинчатые, таблитчатые кристаллы*





*Ромбоэдрические  
кристаллы кальцита.  
Лухумисцкали, Грузия.*



*Кальцит (пластинчатые  
кристаллы до 8 см) и  
сидерит (сферолиты до 8  
мм). Дальнегорск*





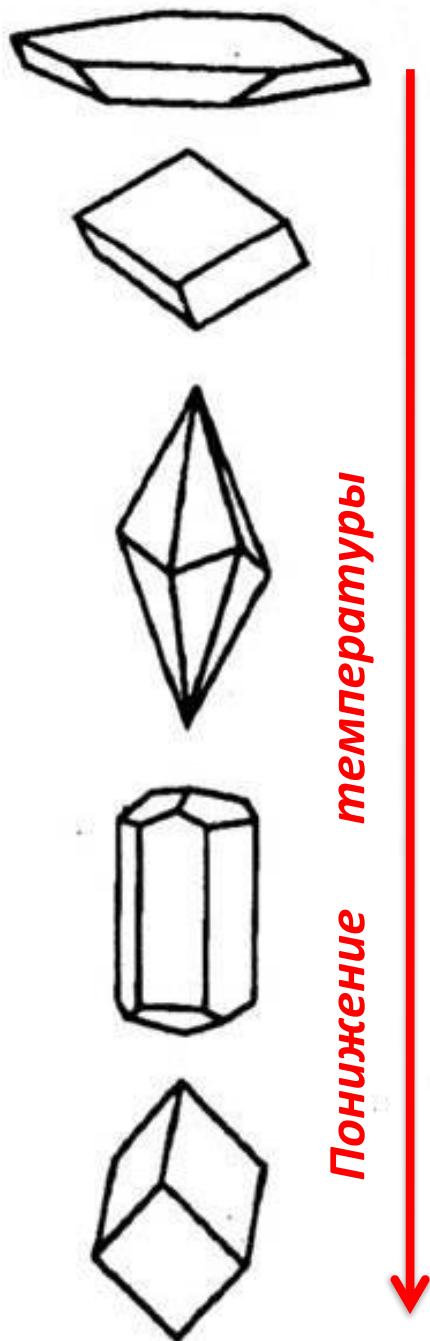
*Скаленоэдрические кристаллы кальцита*





*Призматические бесцветные и прозрачные кристаллы кальцита. Дальнегорск.*

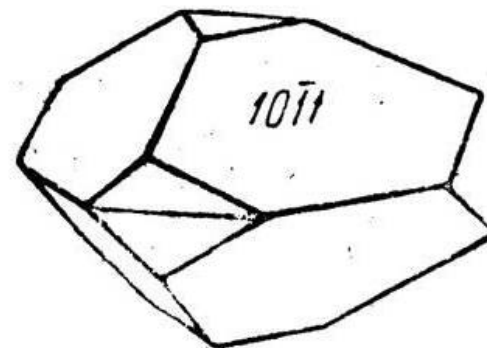




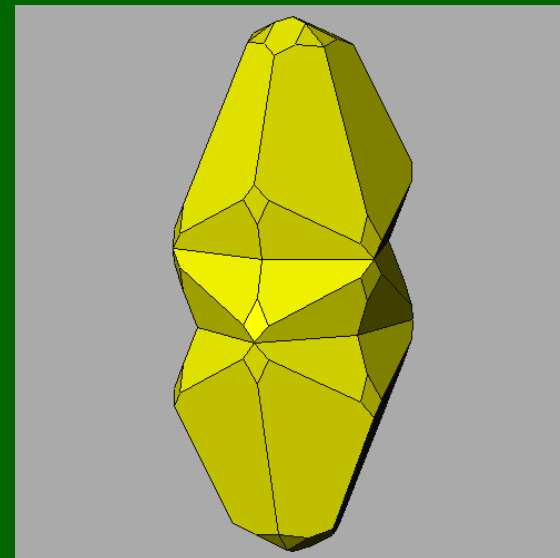
*Эволюция облика  
кристаллов кальцита по  
мере понижения  
температуры*

# Двойники кальцита

Двойникование, в том числе и  
полисинтетическое,  
обычно по пинакoidу  $\{0001\}$   
(кальцитовый закон),  
реже по  $\{1010\}$ ,  $\{1120\}$ ,  $\{1011\}$



Двойник кальцита  
по  $\{0001\}$







*Кальцит (кораллит). Хайдаркан,  
Киргизия*



*Кальцитовый «гриб». Найден  
электрослесарем Сергеем Моисеенко на  
I Советском месторождении в 1948 г.*



# Химический состав кальцита



## Радиационные центры



# Окраска кальцита

Чистый бездефектный кальцит – бесцветный прозрачный, белый полупрозрачный или просвечивающий

## Идиохроматическая окраска

Розовая –  $(\text{CO}_3)^{3-}$ ,  $\text{Pb}^{3+}$ ,  $\text{Mn}$

Желтая –  $(\text{CO}_3)^{1-}$ ,  $(\text{CO}_2)^{1-}$

Синяя –  $(\text{SO}_3)^{1-}$ ,

Сиреневая –  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $(\text{CO}_3)^{3-}$

Фиолетовая –  $\text{Co}^{2+}$

Зеленая –  $\text{Ni}^{2+}$

## Аллохроматическая окраска

Гематит – бурая, желто-красная; хлориты, пироксены, амфиболы, малахит – зеленая; углистое вещество, графит, окислы  $\text{Mn}$ , сульфиды – серая и черная; тонкодисперсные выделения битумов - желтый



*Друза Со-кальцита. Bou Azer, Morocco. Огранка на переднем плане изготовлена из кабальтового кальцита добытого в Конго.*



*Друза кальцита с включениями аурихальцита. Дуранго, Мексика*





*Кальцит с включениями  
малахита. Бисби, Аризона,  
США.*

<http://geo.web.ru/druza>

*Кальцит с включениями  
гематита (?).*



# Люминесценция кальцита

Наиболее распространенный центр люминесценции –  $\text{Mn}^{2+}$



*Люминесцирующий марганецсодержащий кальцит, Дальнегорск*



# Генезис кальцита

**Кальцит полигенный минерал!**

**Кальцит, а также доломит – наиболее распространенные карбонаты!**

1. *Магматогенные образования – карбонатитовые тела, лавовые потоки карбонатного состава (Т около 500 °С)*
2. *Метасоматические карбонаты, с которыми связаны крупнейшие месторождения REE, редких металлов, апатита и др.*
3. *Постмагматические и окорудные изменения, метасоматиты.*
4. *Жильный минерал многих гидротермальных месторождений.*
5. *Карстовые образования.*

# Генезис кальцита

6. В огромном количестве образуются в осадочных процессах хемогенным и биогенным путем (основные минералы известняков, мела, мергелей, известковистых песчаников и др.).

Биогенный кальцит (входит в состав кораллов, раковин, костей).

Осадочные карбонаты (кальцит или доломит) – важнейшая роль в формировании атмосферы ( $\text{CO}_2$ -буфер).

7. При метаморфизме осадочные карбонатные породы легко перекристаллизуются в мрамор. При прогрессивном метаморфизме за счет кальцита и доломита формируются различные силикаты Ca и Mg.

## *Использование кальцита*

Известняк, мергель, мрамор –  
ценнейшее цементное сырье

Производство извести

Крупнокристаллический  
бесцветный прозрачный кальцит  
(исландский шпат) – оптическое  
сырье

Строительный материал





# Сидерит $\text{Fe}[\text{CO}_3]$

*Серии непрерывных твердых растворов*

$\text{Fe}[\text{CO}_3] - \text{Mn}[\text{CO}_3]$

$\text{Fe}[\text{CO}_3] - \text{Mg}[\text{CO}_3]$

*Также изоморфные примеси Zn, Ca, Co;*

**Цвет** — желтовато-серый,  
темно-желтый, бурый

**Значение:** крупные скопления — руда  
на Fe (Бакальское м-ние, Урал)

**Генезис:**

1 - жильный минерал гидротермальных  
полиметаллических месторождений

2 — осадочно-хемогенные  
месторождения



# *Родохрозит $Mn[CO_3]$*

*Серии непрерывных твердых растворов  $Mn[CO_3]$  -  $Fe[CO_3]$ ;  
 $Mn[CO_3]$  -  $Ca[CO_3]$ ;*

*Белый или серовато-белый,  
розовый, красный,  
коричневый.*

## *Генезис:*

*1 - составная часть морских  
осадочных*

*месторождений  $Mn$ ;*

*2 – жильный минерал  
гидротермальных  
месторождений.*



Родохрозит. Капильтас, Катамарка, Аргентина.



Родохрозит. Корка сферолитов на породе. Жайрем, Казахстан.



# Родохрозит



[www.mindat.org](http://www.mindat.org)

*Сростки скаленоэдрических кристаллов родохрозита,  
Калахари, Сев. Капская пров., ЮАР.*

# Родохрозит



*Друза скаленоэдрических кристаллов родохрозита,  
Калахари, Сев. Капская пров., ЮАР.*

[www.mindat.org](http://www.mindat.org)



# Родохрозит



[www.mindat.org](http://www.mindat.org)



[www.mindat.org](http://www.mindat.org)

Друзы ромбоэдрических кристаллов родохрозита,  
Sweet Home Mine, Колорадо, США

# Магнезит $Mg[CO_3]$

*Непрерывный изоморфный ряд  
 $Mg[CO_3]$  -  $Fe[CO_3]$ ;*

*(брейнерит -  $(Mg,Fe)[CO_3]$ )*

***Выделения:** кристаллы редки;  
обычно плотные зернистые,  
фарфоровидные и землистые массы;*

***Цвет** – белый, серый, желтоватый;*

***Значение:** важное сырье для  
огнеупоров, производство имитаций  
бирюзы*



# Генезис магнезита

*1) гидротермально-метасоматический (кристаллический магнезит):*

*а – в доломитах и доломитизированных известняках  
(Саткинское месторождение, Урал);*

*б – в гипербазитах;*

*2) осадочный (пелитоморфный магнезит):*

*а – в континентально-озерных отложениях на  
ультраосновных породах;*

*б – в галогенных эвапоритовых озерных и морских  
осадках;*

*3) скрытокристаллический магнезит в корях  
выветривания ультраосновных пород и серпентинитов*



# Смитсонит $Zn[CO_3]$

*Назван в честь Дж. Смитсона – основателя знаменитого Смитсоновского института и музея естествознания (Вашингтон)*

*Выделения: обычно натечные, почковидные и землистые массы белого, серого, зеленоватого, голубого и бурого цвета*



Смитсонит. Магдалена, Нью-Мексико, США.

*Обычно состав соответствует формуле  
Отмечаются примеси Fe, Cu, Ca, Mg, Co, Mn, Cd*

*Генезис: зона окисления сфалеритовых руд*





Отавит  $\text{CdCO}_3$  и сфериокобальтит  $\text{CoCO}_3$  – редкие минералы группы кальцита.

Образуются в зонах окисления рудных месторождений



[www.mindat.org](http://www.mindat.org)

*Сфериокобальтит, Бу-Аззер, Марокко*

**Доломит  $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$**

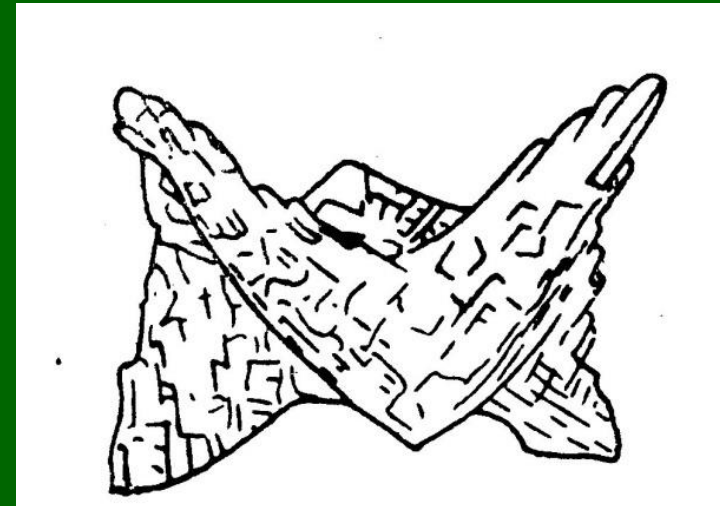
**Анкерит  $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})[\text{CO}_3]_2$**

**Структура:** тригональная сингония, но симметрия более низкая, чем у кальцита. Часто упорядоченная структура.

**Изоморфные примеси:**  $\text{Mg} \rightarrow \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}$   
 $\text{Ca} \rightarrow \text{Pb};$

**Цвет:** белый, желтоватый до бурого (за счет Fe), реже розовый (за счет Mn), серый;

**Выделения:** скаленоэдрические, ромбоэдрические, седлообразные кристаллы (доломит); массивные зернистые и фарфоровидные агрегаты



**Седлообразный кристалл  
доломита**

# Генезис доломита и анкерита

*Близки по структуре, составу, свойствам, но различаются по генезису !*

*Доломит – обычно осадочный.*

*Отлагается если  $Mg:Ca \geq 1$ .*

*Значительно реже встречается в гидротермальных жилах и карбонатах, а также в качестве продукта изменения ультраосновных пород.*

*Анкерит – типичный гидротермально-метасоматический минерал; характерен для карбонатов, полиметаллических, золотых и др. месторождений.*

# Арагонит $\text{Ca}[\text{CO}_3]$

*Название по месту находки  
Ромбическая модификация  $\text{Ca}[\text{CO}_3]$*

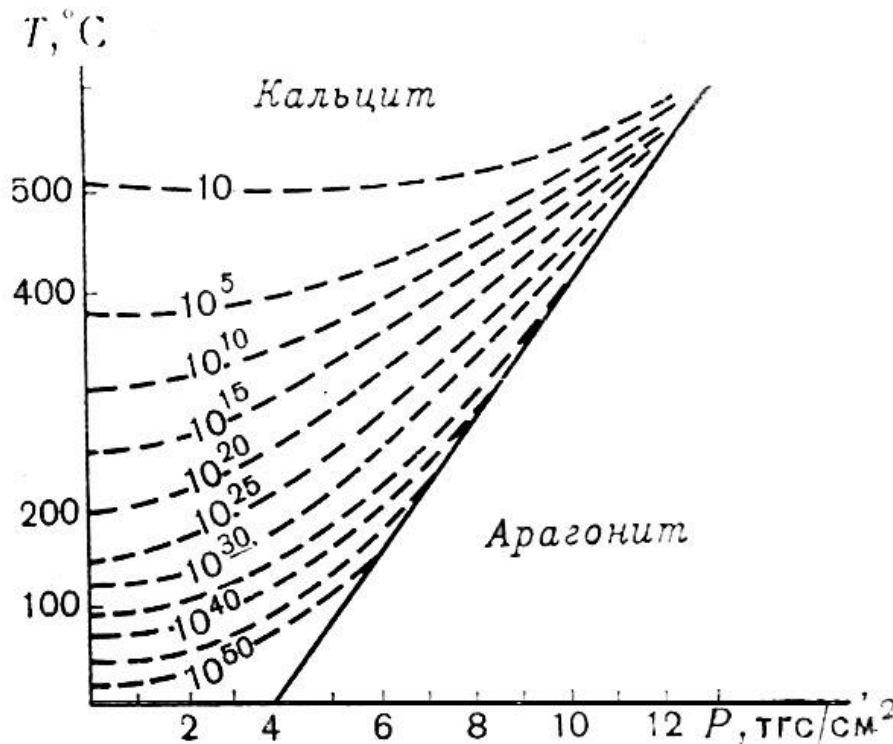
*Плотность 3 (у кальцита 2,6-2,7) - тонет в бромформе*

*При обычном  $P$  арагонит метастабилен, но примеси  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$  стабилизируют его структуру !*

*$P$ - $T$  диаграмма равновесия кальцит-арагонит. Пунктир – изохроны превращения арагонита в кальцит на 99 % (в мин.).*

*$10^5$  – 70 дней*

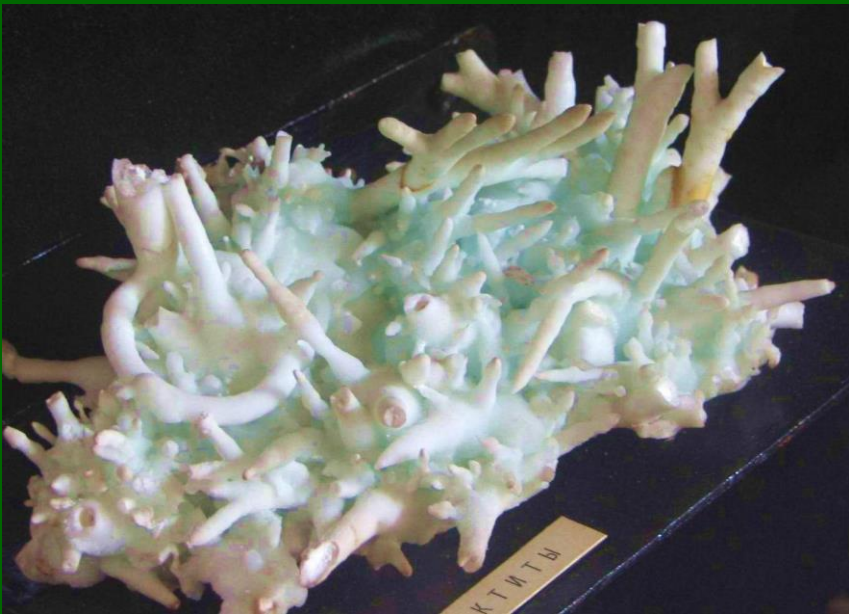
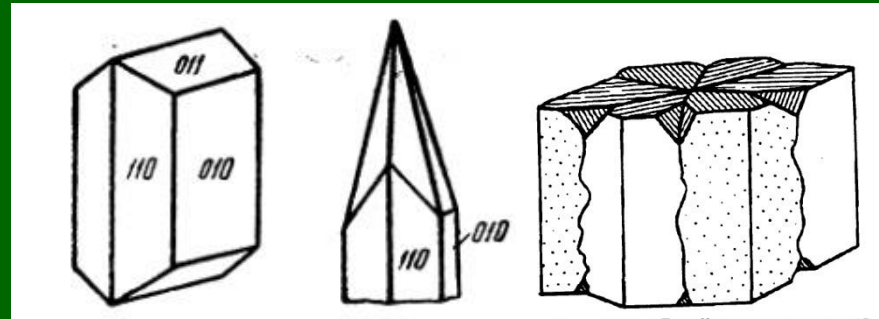
*$10^{15}$  – 1,9 млрд лет*





# Арагонит

*Выделения: обычно шестоватые, радиально-лучистые, ветвистые (геликтиты), натечные и оолитовые агрегаты; реже кристаллы (призматические и игольчатые), двойники и тройники*



Арагонит. Хайдаркан, Ю. Киргизия.

# Генезис арагонита

*1 - биогенные процессы (раковины моллюсков, жемчуг, скелет ряда животных);*

*2 - хемогенные осадки лагун (Мертвое море, Персидский залив);*

*3 - типичный минерал пещер –  
натечные и ветвистые  
агрегаты, сталактиты*

*4 - отлагается из горячих  
источников (корки и прожилки)*



# Стронцианит $\text{Sr}[\text{CO}_3]$

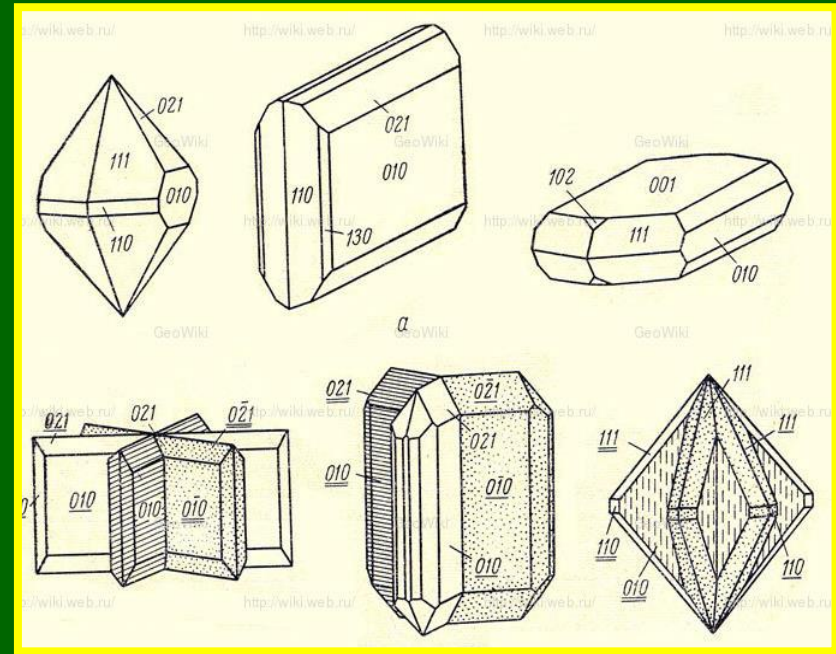
По месту находки ,близ г.  
Стронцена (Шотландия). В нем был  
открыт Sr.

# Витерит $\text{Ba}[\text{CO}_3]$

В честь минералога В.Витеринга

# Церуссит $\text{Pb}[\text{CO}_3]$

От римского названия свинцовых  
белил «церусса»



*Стронцианит и витерит - кристаллы редки*

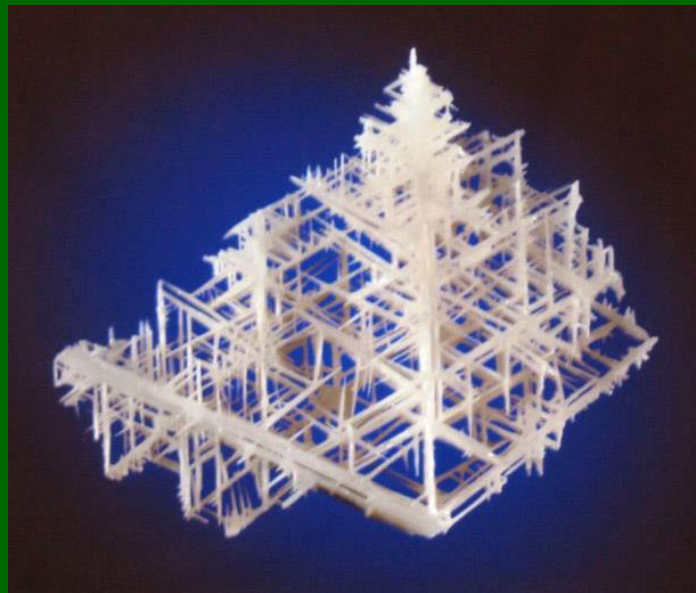
*Церуссит – характерны кристаллы, двойники и  
звездчатые тройники; решетчатые агрегаты из  
полисинтетических тройников*



# Церуссит



*Церуссит, Мибладен, Марокко.*



*Решетчатый двойник церуссита. Болгария.*





# Генезис

**Стронцианит и витерит** – типичные гидротермальные образования.

**Церуссит** – зона окисления свинцовых руд. Церуссит – один из наиболее устойчивых гипергенных минералов свинца !

1)  $PbS + 2O_2 \rightarrow PbSO_4$  (англезит - малорастворим, отлагается в верхней части зоны окисления)

2)  $PbSO_4 + \text{карбонатные растворы} \rightarrow PbCO_3$   
(церуссит)

$PbSO_4 + P\text{-содержащие растворы} \rightarrow Pb_5[PO_4]_3Cl$   
(пироморфит)

**Стронцианит, витерит и церуссит** – второстепенные источники Sr, Ba, Pb

**Церуссит** – поисковый признак.

# Карбонаты с дополнительными анионами

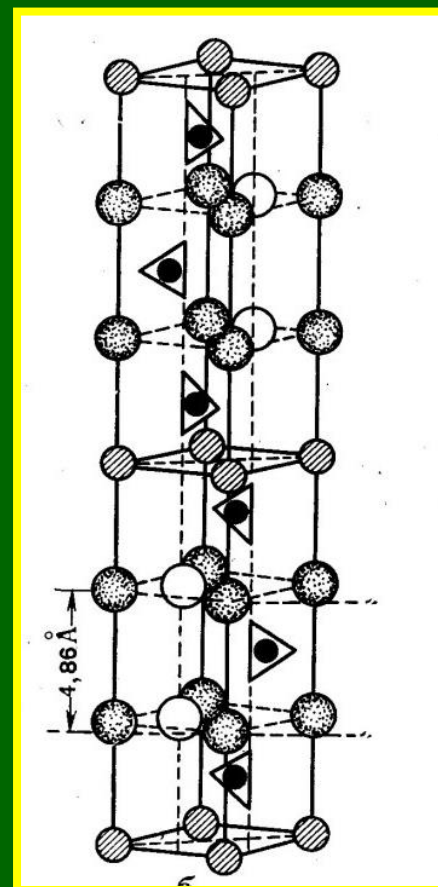
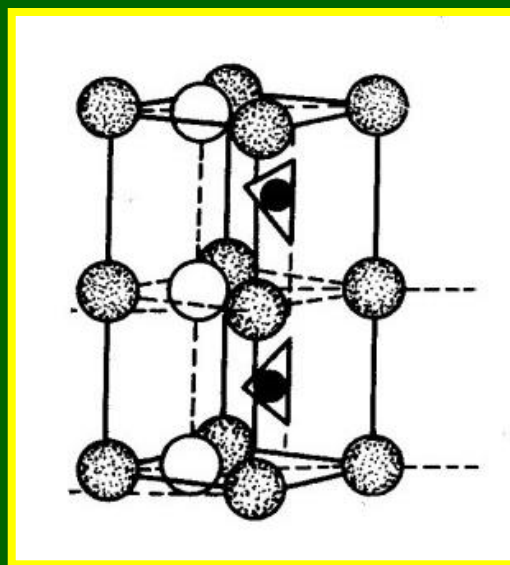
*Карбонаты REE: бастнезит-(Ce)  $Ce[CO_3]F$*

*синхизит-(Ce)  $CaCe[CO_3]_2F$*

*паризит-(Ce)  $CaCe_2[CO_3]_3F_2$*

*Изоморфные примеси:  $Ce \rightarrow REE$  и  $F \rightarrow OH$ ;*

*Структура: субслоистая  
бастнезит – Ce-F-слои,  
паризит – чередование двух  
Ce-F-слоев и одного  
Ca-слоя; эти слои  $\perp$  с  
и связаны радикалами  
 $[CO_3]^{2-}$ , плоскости  
которых  $\parallel$  с  
Характерна политипия!*



*Структуры бастнезита (слева) и паризита (справа).  
Белые кружки – F, крапленые – Ce, заштрихованные Ca.*

# Бастнезит и паризит

## Генезис:

1 – кальцит-анкеритовые карбонаты;

2 – карбонат-флюоритовые метасоматиты (Маунтин Пасс);

3 – коры выветривания щелочных сиенитов (бастнезит)

**Значение:** важнейшие руды на REE (2/3 добычи REE, остальное из россыпного монацита)

**Крупнейшие месторождения -**  
Баян-Обо (Китай), Маунтин Пасс (Калифорния, США)



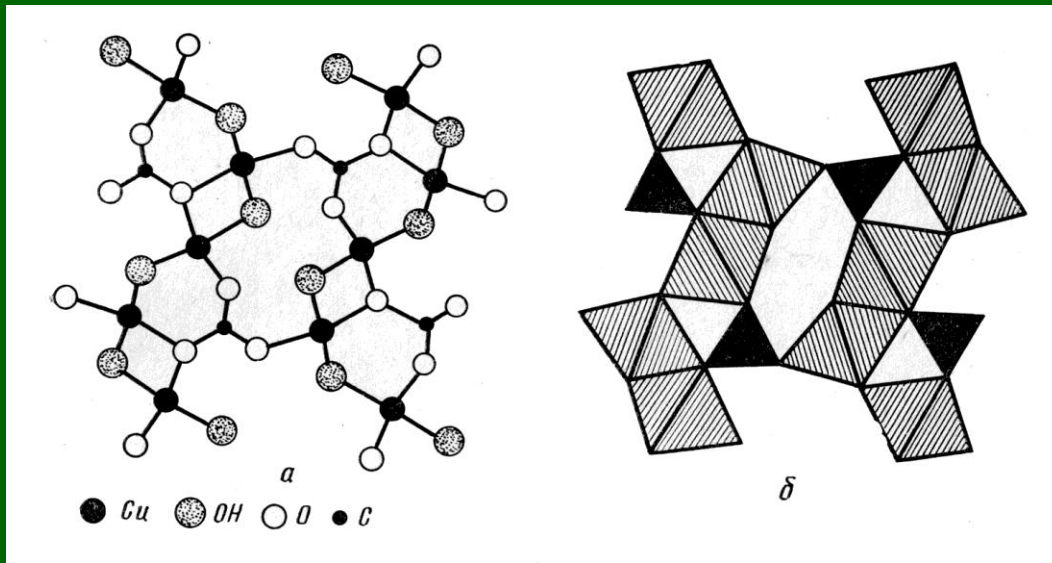
Бастнезит. Пакистан



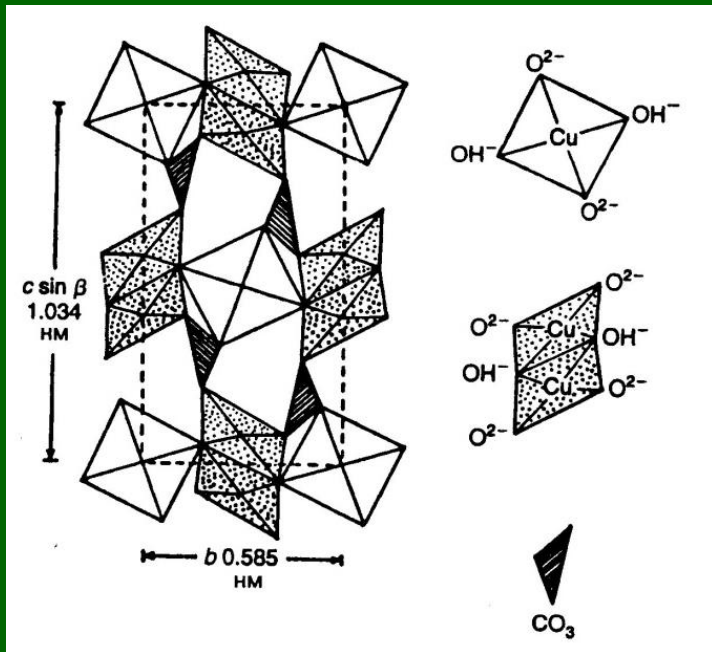
Паризит. Франция



# Малахит $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$ ; азурит $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$



Структура малахита:  
зигзагообразные цепочки  
из попарно соединенных  
ребрами искаженных  
октаэдров с Cu;  
цепочки связаны группами  
( $\text{CO}_3$ )



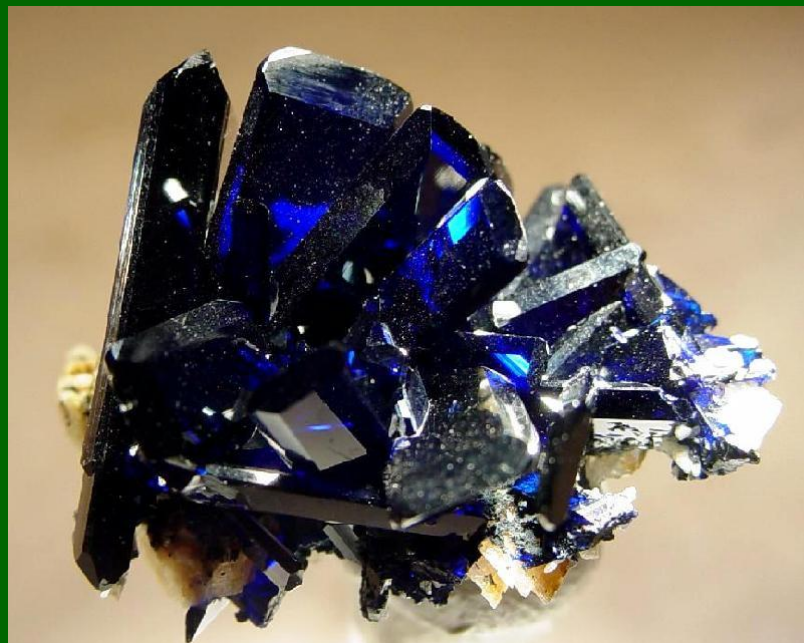
Структура азурита:  
два типа позиции Cu с четвертной  
координацией  $\text{CuO}_2(\text{OH})_2$ . Вдоль оси  $b$   
выделяются неправильные цепочки  
связанные группами ( $\text{CO}_3$ )

# Малахит и азурит

Отдельные кристаллы редки, обычно присыпки, землистые, расщепленные, радиально-лучистые, натечные, почковидные агрегаты. Часто образуют псевдоморфозы по карбонатам и минералам меди.



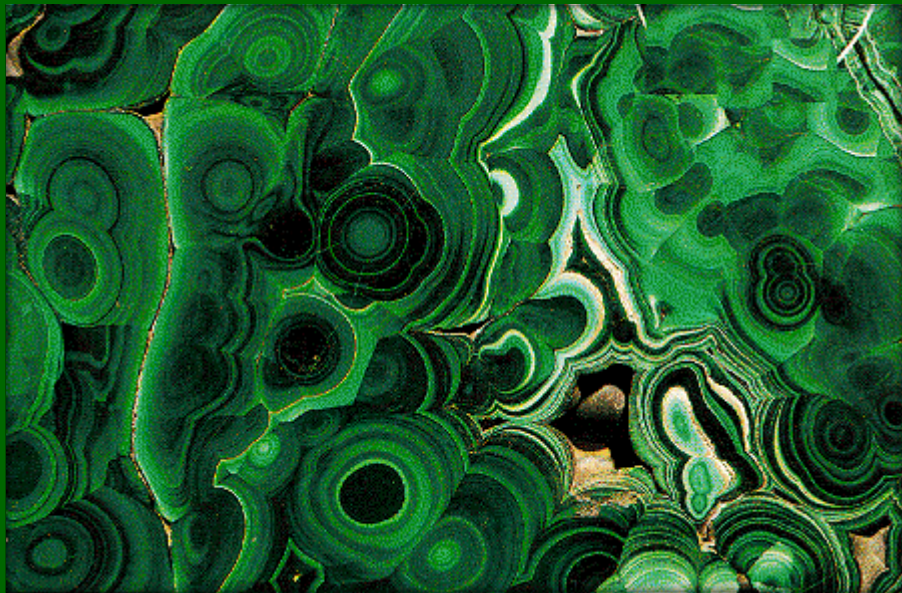
Радиально-лучистые агрегаты  
малахита, Конго



[www.mindat.org](http://www.mindat.org)

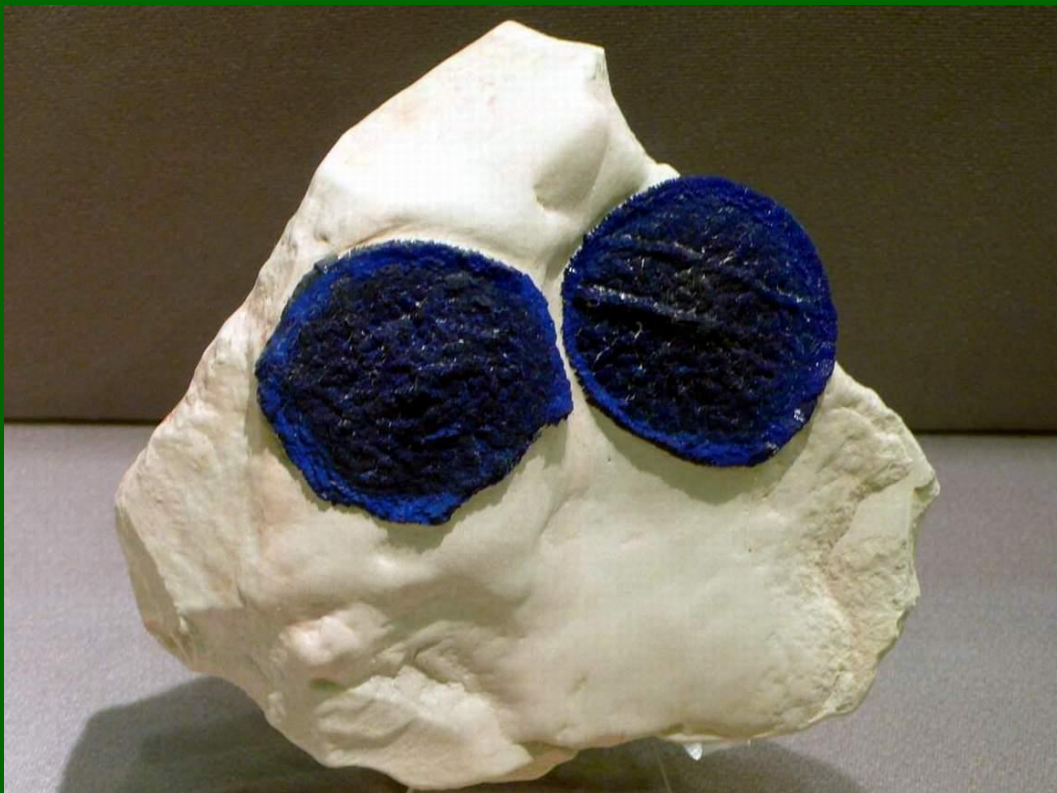
Азурит, Туиссит, Марокко







# Малахит и азурит



[www.mindat.org](http://www.mindat.org)

Конкреции азурита в  
карбонатной породе,  
Австралия.



[www.mindat.org](http://www.mindat.org)

Сферолиты азурита и  
малахита, Аризона, США

# Малахит и азурит



[www.mindat.org](http://www.mindat.org)

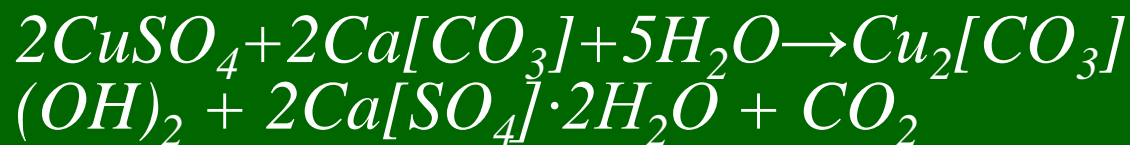
Малахитовые  
псевдосталактиты, Конго



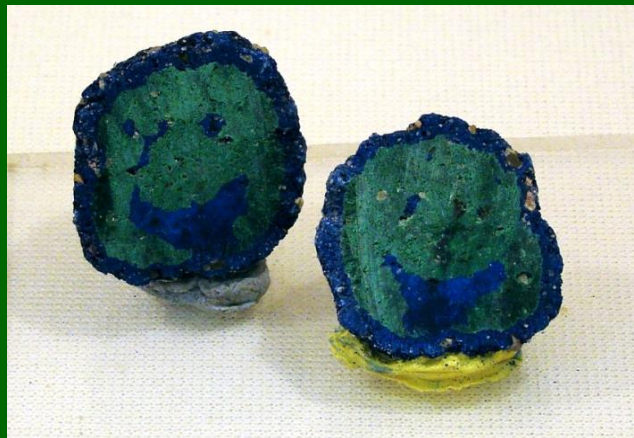
# Малахит и азурит

## Генезис

образуются в зоне окисления руд с первичными сульфидами Cu (в присутствии карбонатов)



Как правило, при снижении содержания Cu в растворах в зоне окисления азурит сменяется малахитом, в том числе путем замещения



Азурит-малахитовые агрегаты, Аризона, США



# Малахит и азурит

## Применение

- легкоплавкая руда на  $\text{Cu}$
- поисковый признак на медные руды
- малахит – ценный поделочный и декоративный камень



# *Семейство содовых минералов*

## *(водные карбонаты)*

*$\text{Na}_2[\text{CO}_3]$  - натрит*

*$\text{Na}_2[\text{CO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  - термонаитрит*

*$\text{Na}_2[\text{CO}_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  - сода (натрон)*

*$\text{Na}_3 [\text{HCO}_3] [\text{CO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - трона*

### *Применение:*

- химическая промышленность (моющие средства);*
- стекольная промышленность;*
- пищевая промышленность, производство минеральные воды;*
- бумажная промышленность;*

# *Свойства содовых минералов*

*Легко растворяются в воде! Не сохраняются выше уровня грунтовых вод! Щелочной вкус!*

*Натрон на воздухе теряет воду и превращаются в порошок!*

## *Генезис*

- Вулканические возгоны*
- Гидротермалиты Ловозерского комплекса, изменение минералов богатых Na*
- Отложения содовых озер*
- Формация Грин Ривер (штаты Вайоминг, Колорадо и Юта. Песчаники, алевролиты, известняки, соли, измененные туфы общей мощностью более 2 км. В процессе диагенеза сформировались необычные минеральные ассоциации. Промышленные скопления троны, давсонита  $\text{NaAl}[\text{CO}_3](\text{OH})_2$ , а также углеводов).*



# Озеро Натрон

Источник соды - карбонатные лавы вулкана *Олдоиньо Ленгаи*.

Температура воды достигает  $60^{\circ}\text{C}$ , pH 9-10,5. Из позвоночных в такой воде выживает лишь одна рыба - щелочная тиляпия. Из птиц местные условия подошли лишь для редкого, только здесь гнездящегося малого фламинго.



Фото: Ник Брандт