

# Карбонаты

# Карбонаты

- Карбонаты – более 230 минеральных видов.
- Минералы разнообразного генезиса - магматические, метасоматические, гидротермальные и метаморфические образования, коры выветривания, осадочные породы (минералы класса слагают 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.

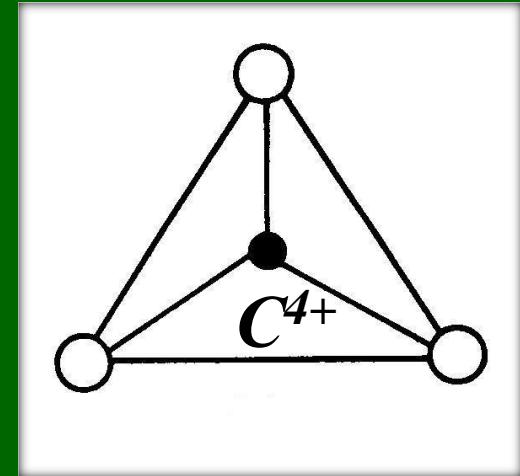
*Группа кальцита, арагонита, доломита*

2. Карбонаты с дополнительными анионами

*Карбонаты REE, малахит, азурит*

3. Водные карбонаты

*Семейство содовых минералов*



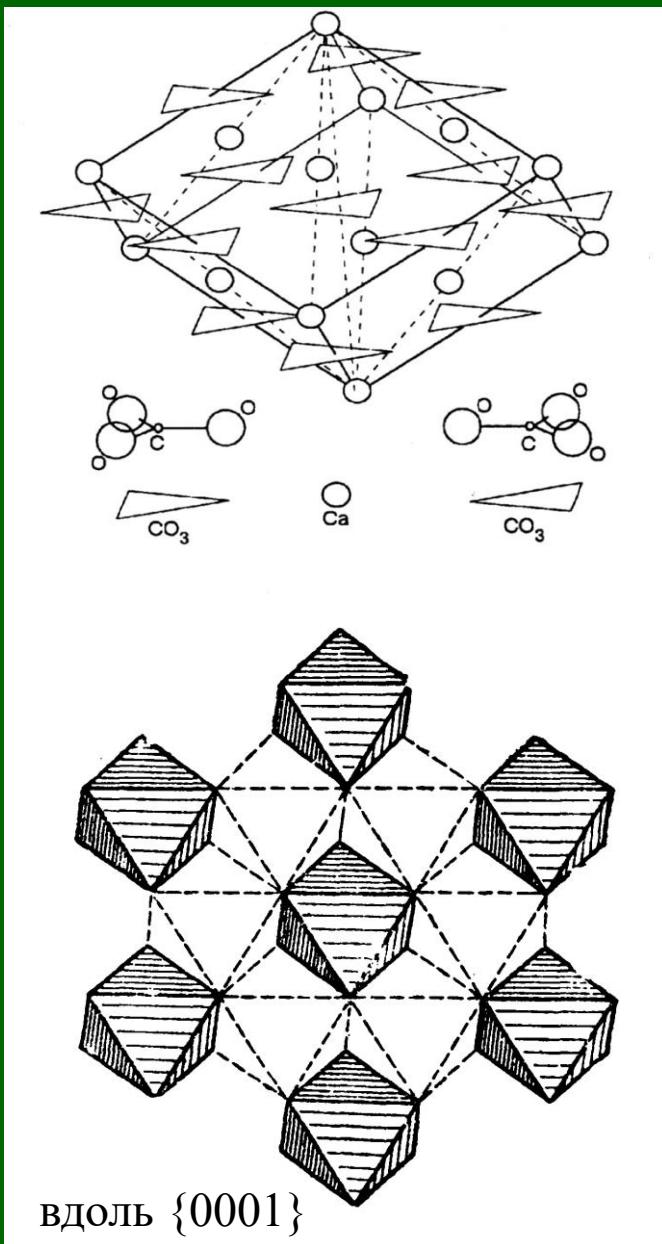
# Карбонаты без дополнительных анионов

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	

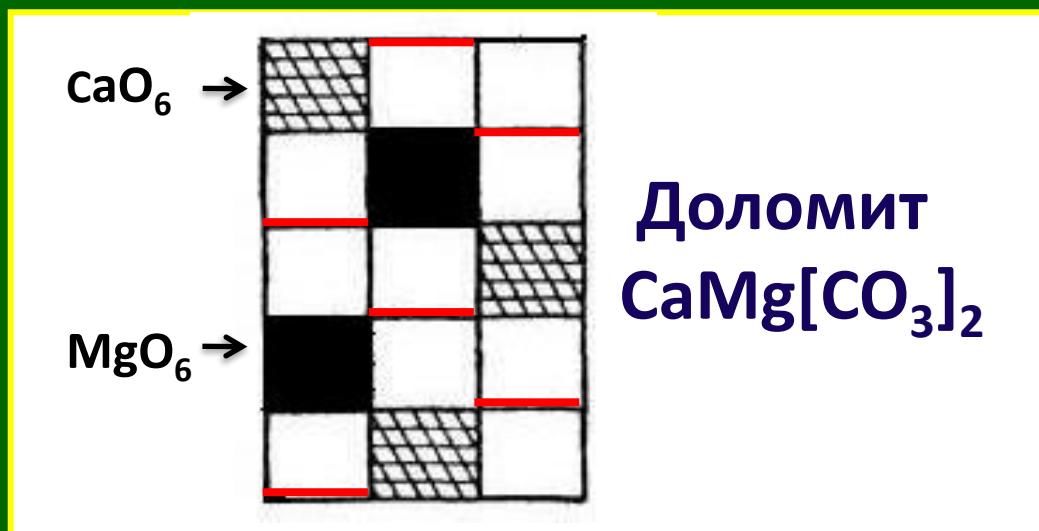
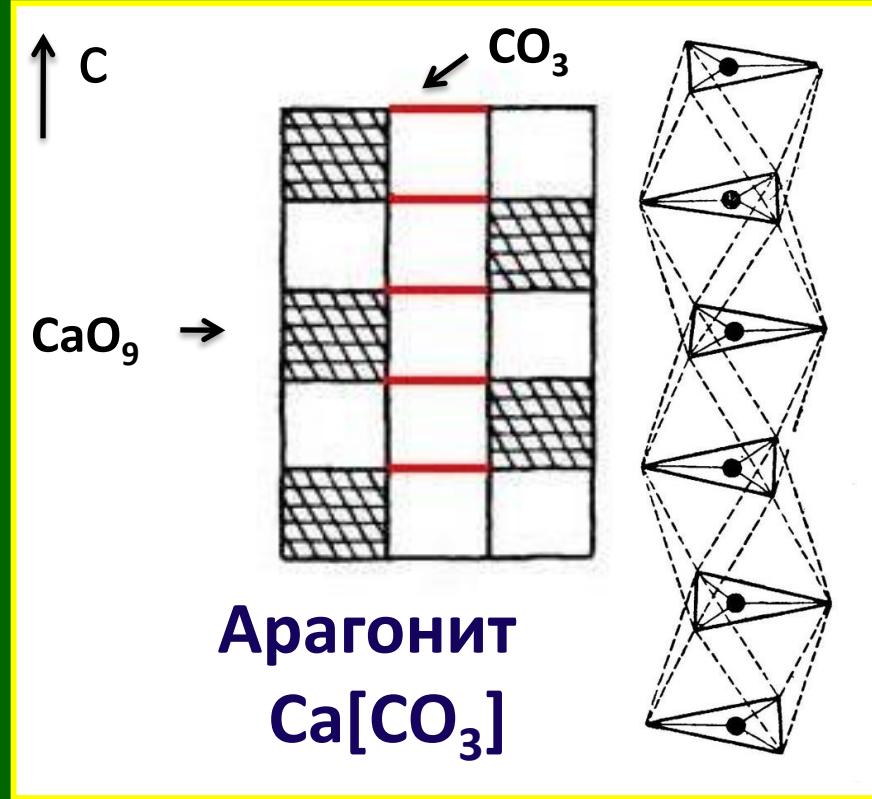
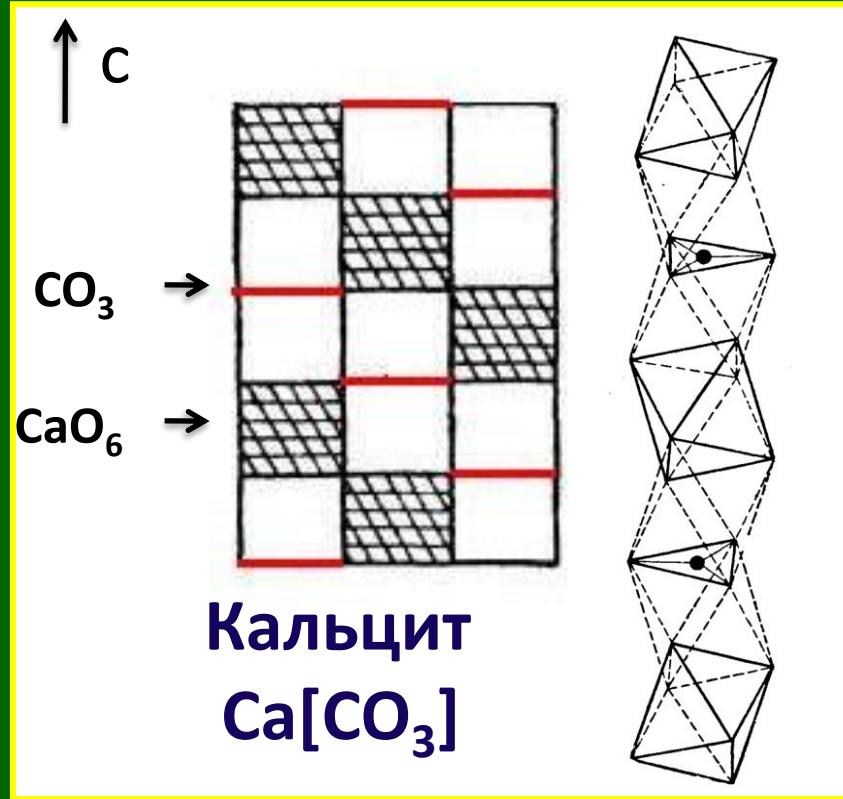
# Структура кальцита



Структура кальцита – деформированная стр.  $\text{NaCl}$  ( $\text{Na} - \text{Ca}$ ,  $\text{Cl} - \text{CO}_3^{2-}$ )  
Ca в ОП, образованных  $\text{O}^{2-}$  радикалов  
 $(\text{CO}_3^{2-})^2-$

Кальцит «наследует» спайность  $\text{NaCl}$ .  
Ориентировка радикалов  $(\text{CO}_3^{2-})^2-$  по  
 $\{0001\}$  объясняет отдельность по этой  
плоскости, частое полисинтетическое  
двойникование и сильную анизотропию  
физ. свойств!

**Карбонатный мотив – заселенные  
 $\text{CaO}_6$ -октаэдры внутри пустых  
шестичленных колец  
(«антикорундовый» мотив)**



Структура арагонита имеет цепочечный мотив –  $[\text{CO}_3]^{2-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  (КЧ 9) образуют колонки, вытянутые вдоль оси с.

## Группа кальцита

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

Кальцит  $CaCO_3$

Гаспейт  $(Ni, Mg, Fe^{2+})CO_3$

Магнезит  $MgCO_3$

Отавит  $CdCO_3$

Родохрозит  $MnCO_3$

Сидерит  $FeCO_3$

Смитсонит  $ZnCO_3$

Сферокобальтит  $CoCO_3$

## Группа доломита

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

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

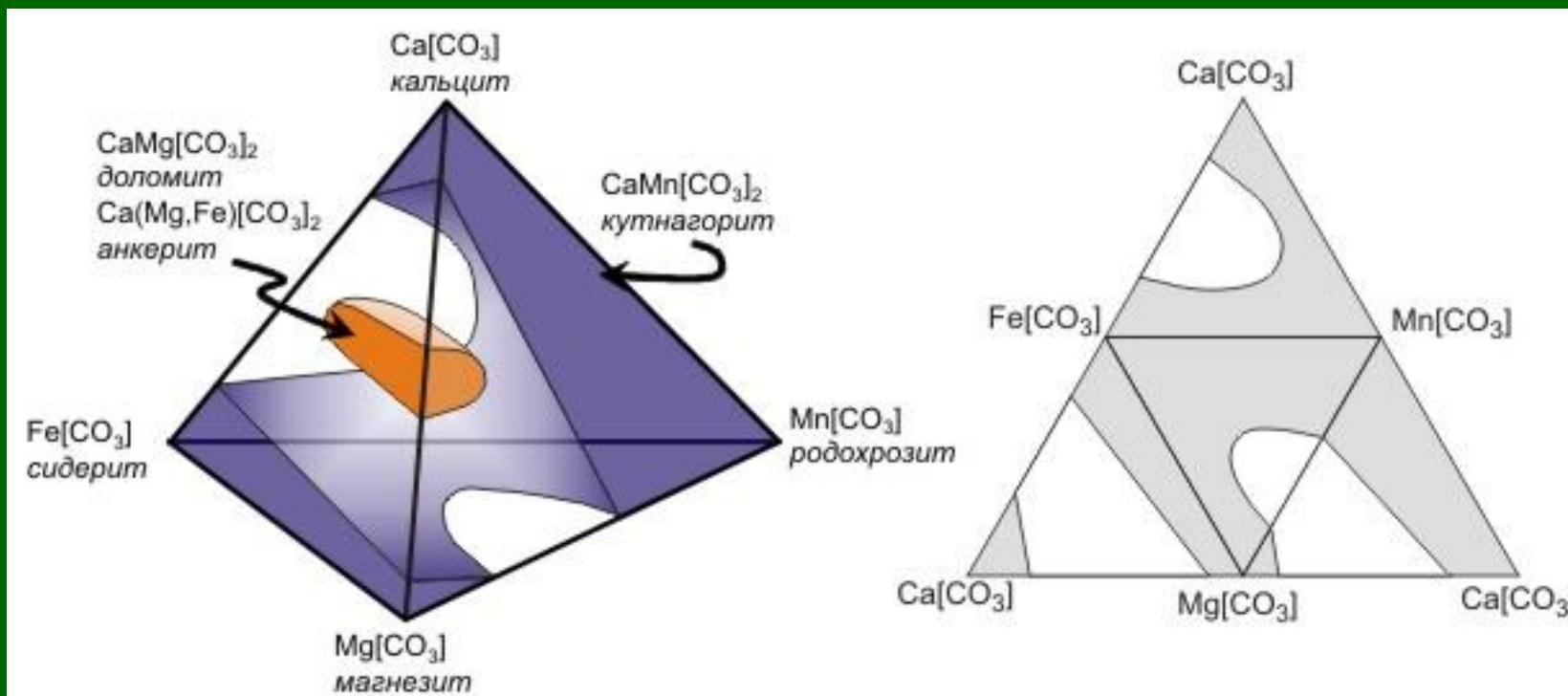
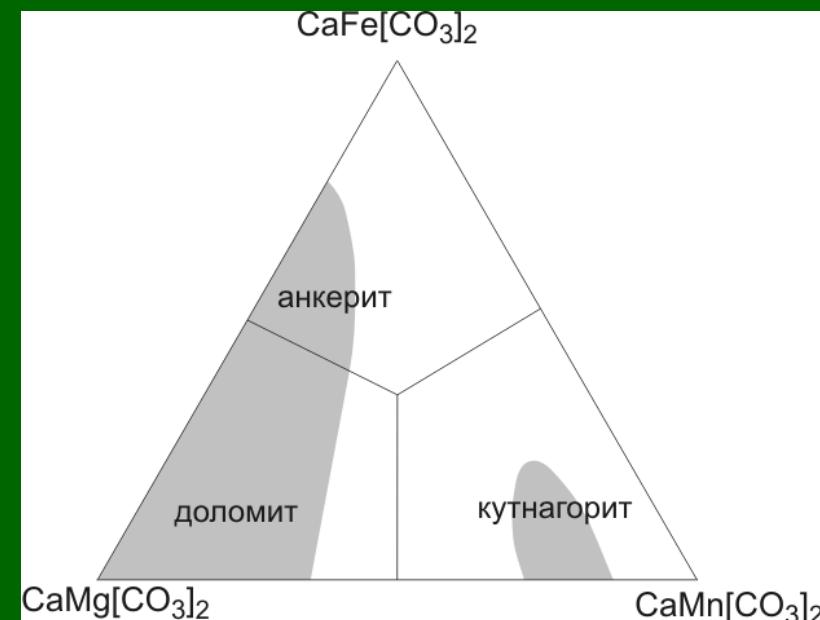
Доломит  $CaMg(CO_3)_2$

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

Мирекордит  $CaZn(CO_3)_2$

Норсетит  $BaMg(CO_3)_2$

# Составы карбонатов групп кальцита и доломита



# Группа арагонита

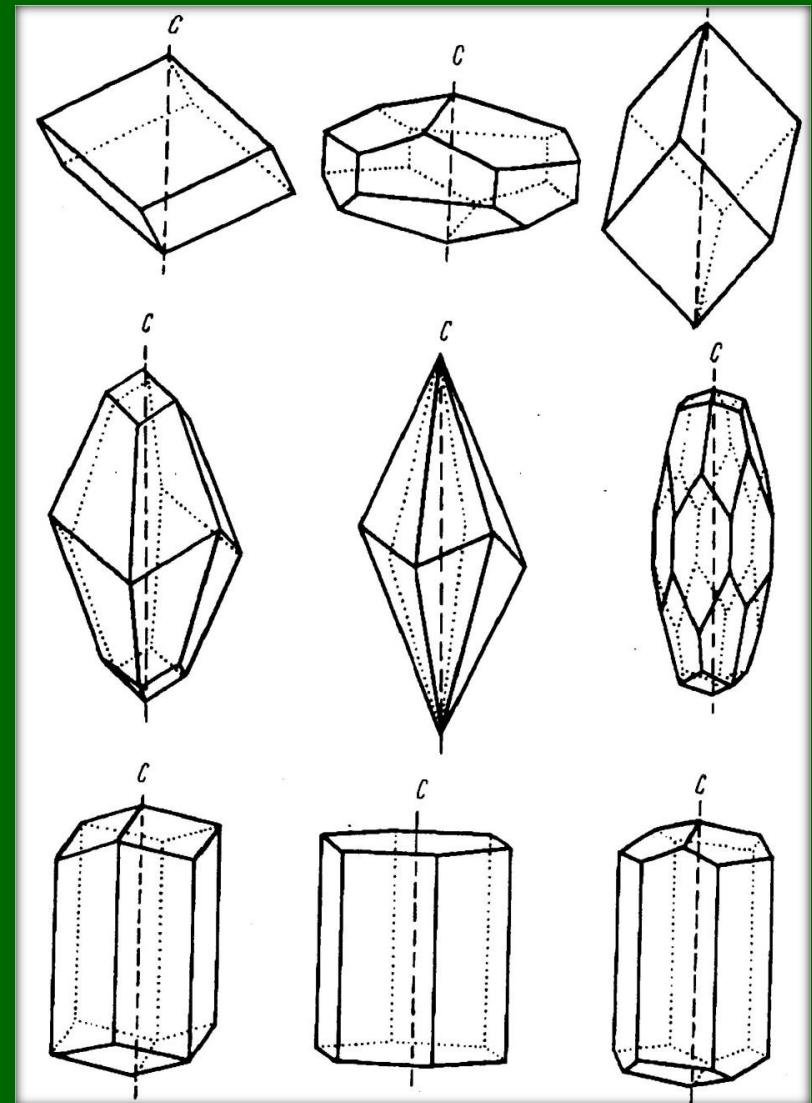
Ромбические карбонаты с общей формулой  
 $\text{Me}^{2+}\text{CO}_3$

- Арагонит  $\text{CaCO}_3$
- Витерит  $\text{BaCO}_3$
- Странцианит  $\text{SrCO}_3$
- 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*

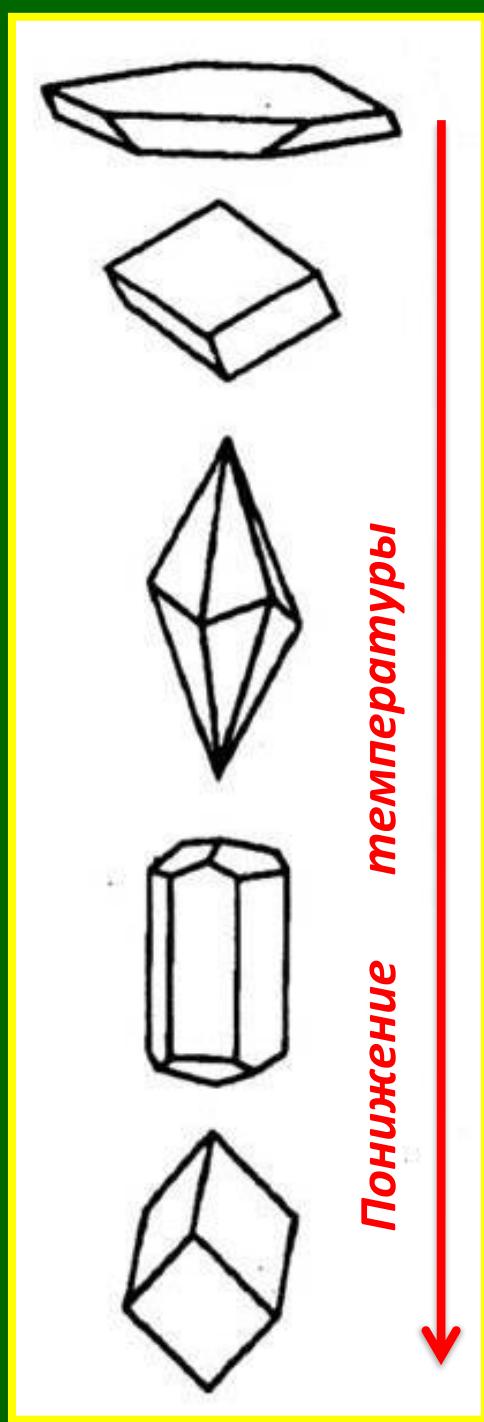


*Скаленоэдрические кристаллы кальцита*



*Призматические бесцветные и прозрачные  
кристаллы кальцита. Дальнегорск.*

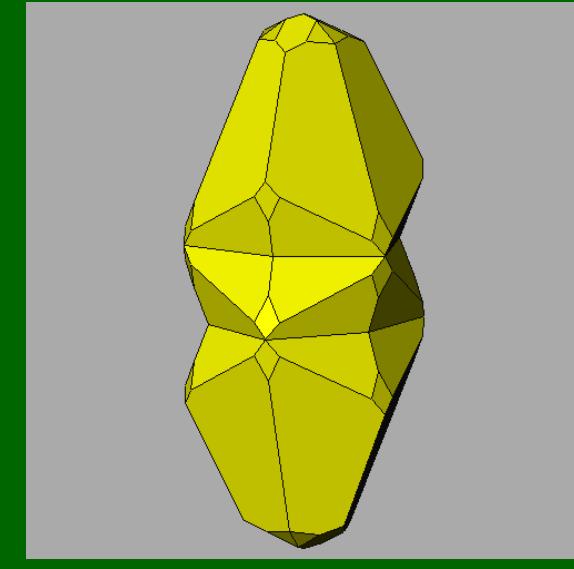




*Эволюция облика  
кристаллов кальцита по  
мере понижения  
температуры*

# Двойники кальцита

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





Кальцит (кораллит). Хайдаркан,  
Киргизия



Кальцитовый «гриб». Найден  
электротехником Сергеем Моисеенко на  
1 Советском месторождении в 1948 г.

# *Химический состав кальцита*

***Ca*** →  $Mn^{2+}$ ,  $REE^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$

***Радиационные центры***

$(CO_3)^{3-}$ ,  $(CO_3)^{1-}$ ,  $(CO_2)^{1-}$

$(PO_3)^{2-}$  и др.,  $(AsO_3)^{2-}$  и др.,  $(SO_3)^-$

# Окраска кальцита

Чистый бездефектный кальцит – бесцветный прозрачный, белый полупрозрачный или просвечивающий

## Идиохроматическая окраска

Розовая –  $(CO_3)^{3-}$ ,  $Pb^{3+}$ ,  $Mn$

Желтая –  $(CO_3)^{1-}$ ,  $(CO_2)^{1-}$

Синяя –  $(SO_3)^{1-}$ ,

Сиреневая –  $Nd^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $(CO_3)^{3-}$

Фиолетовая –  $Co^{2+}$

Зеленая –  $Ni^{2+}$

## Аллохроматическая окраска

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



Друза кальцита с  
включениями аурихальцита.  
Дуранго, Мексика

Друза Со-кальцита. Воу  
Азер, Morocco. Огранка на  
переднем плане  
изготовлена из  
кабальтового кальцита  
добытого в Конго.





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

*Кальцит с включениями гематита (?).*

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



# Люминесценция кальцита

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



*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 °C)
2. *Метасоматические карбонатиты, с которыми связаны крупнейшие месторождения REE, редких металлов, апатита и др.*
3. *Постмагматические и оклорудные 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 ( $CO_2$ -буфер).

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

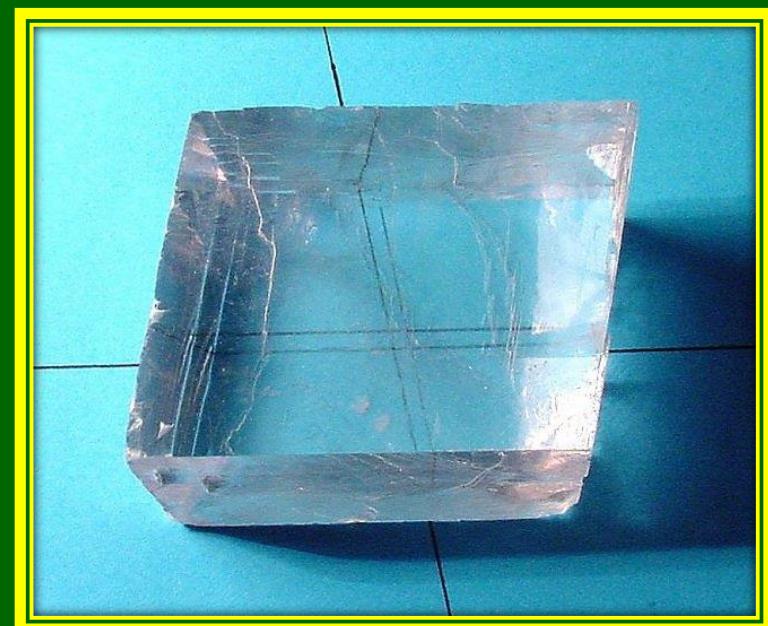
## *Использование кальцита*

Известняк, мергель, мрамор –  
ценнейшее цементное сырье



Производство извести

Крупнокристаллический  
бесцветный прозрачный кальцит  
(исландский шпат) – оптическое  
сырье



Строительный материал

# Сидерит $Fe[CO_3]$

Серии непрерывных твердых растворов

$Fe[CO_3]$  -  $Mn[CO_3]$

$Fe[CO_3]$  -  $Mg[CO_3]$

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. Капильитас, Катамарка, Аргентина.



Родохрозит. Корка сферолитов на породе. Жайрэм, Казахстан.

# Родохрозит



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

Сростки скalenоэдрических кристаллов родохрозита,  
Калахари, Сев. Капская пров., ЮАР.

# Родохрозит



Друза скalenоэдрических кристаллов родохрозита,  
Калахари, Сев. Капская пров., ЮАР.

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

# Родохрозит



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 корах выветривания ультраосновных пород и серпентинитов*

# Смитсонит $Zn[CO_3]$

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

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

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

*Генезис: зона окисления сфалеритовых руд*



*Смитсонит. Магдалена, Нью-Мексико, США.*

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

Образуются в зонах окисления рудных месторождений



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

*Сферокобальтит, Бу-Аззэр, Марокко*

**Доломит  $CaMg[CO_3]_2$**

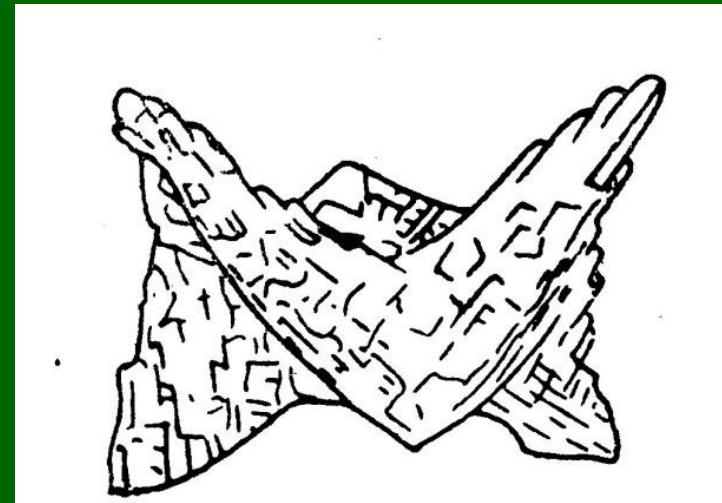
**Анкерит  $Ca(Fe,Mg)[CO_3]_2$**

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

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

**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  $Mg:Ca \geq 1$ .*

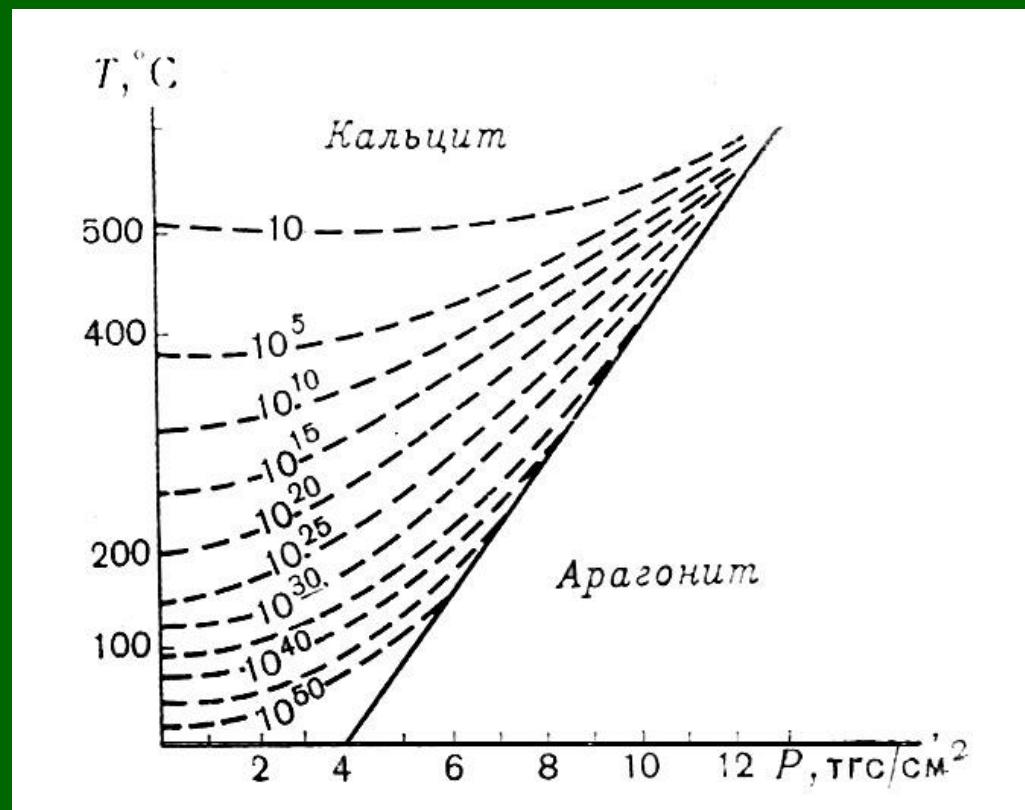
*Значительно реже встречается в  
гидротермальных жилах и карбонатитах, а  
также в качестве продукта изменения  
ультраосновных пород.*

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

# Арагонит $Ca[CO_3]$

*Название по месту находки  
Ромбическая модификация  $Ca[CO_3]$*

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



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

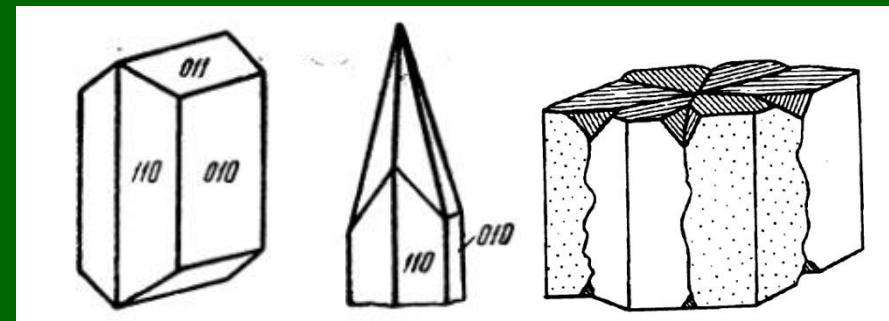
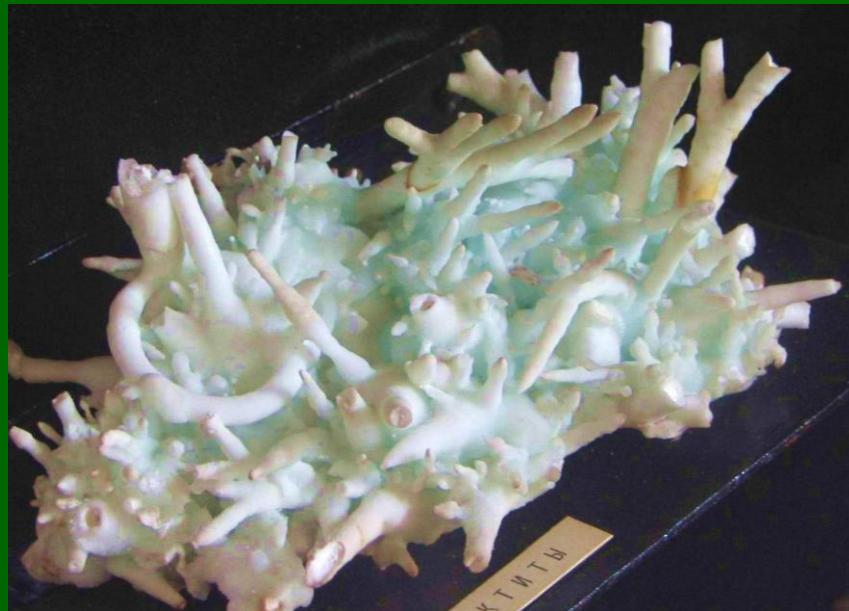
*P-T диаграмма равновесия кальцит-арагонит. Пунктир – изохроны превращения арагонита в кальцит на 99 % (в мин.).*

$10^5 - 70$  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 $Sr[CO_3]$

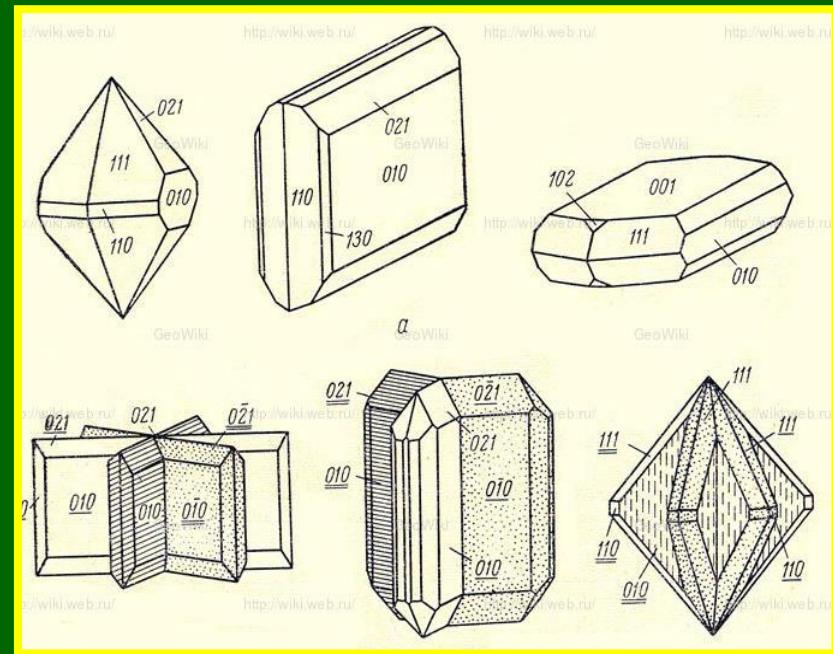
По месту находки ,близ г.  
Стронцена (Шотландия). В нем был  
открыт Sr.

## Витерит $Ba[CO_3]$

В честь минералога В.Витеринга

## Церуссит $Pb[CO_3]$

От римского названия свинцовых  
белил «церусса»



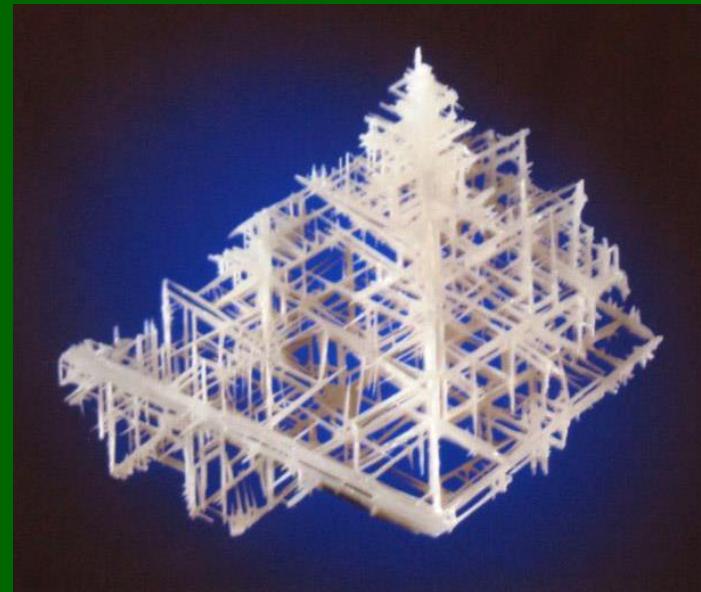
Стронцианит и витерит - кристаллы редки

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)

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

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

*Церуссит – поисковый признак.*

# Карбонаты с дополнительными анионами

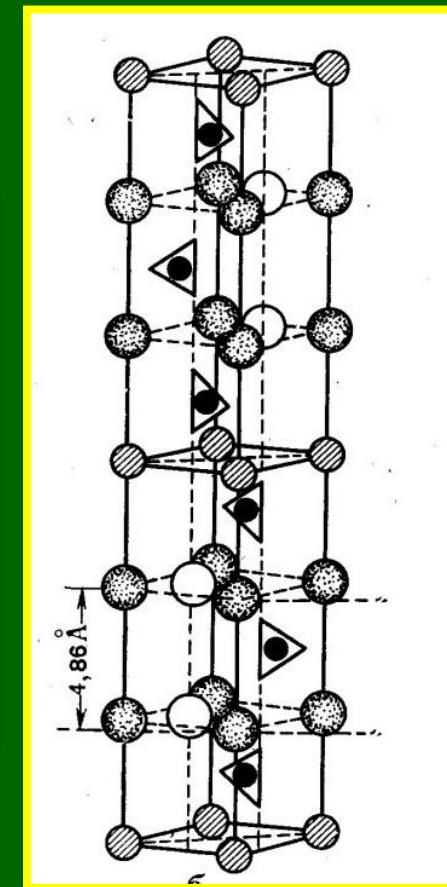
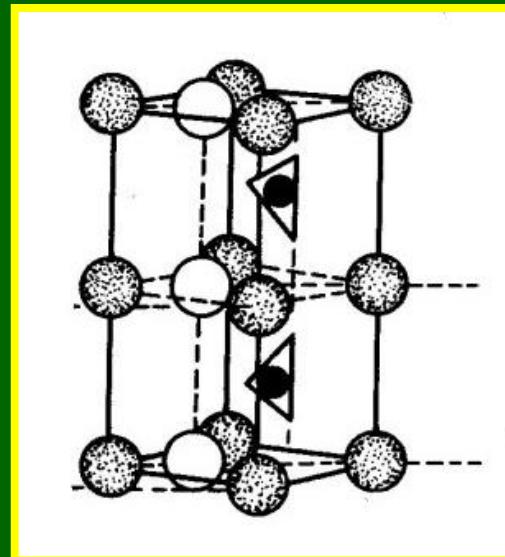
**Карбонаты REE:** *бастнезит-(Ce)*  $Ce[CO_3]F$

*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 карбонатиты;
- 2 – карбонат-флюоритовые метасоматиты (Маунтин Пасс);
- 3 – коры выветривания щелочных сиенитов (бастнезит)

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

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

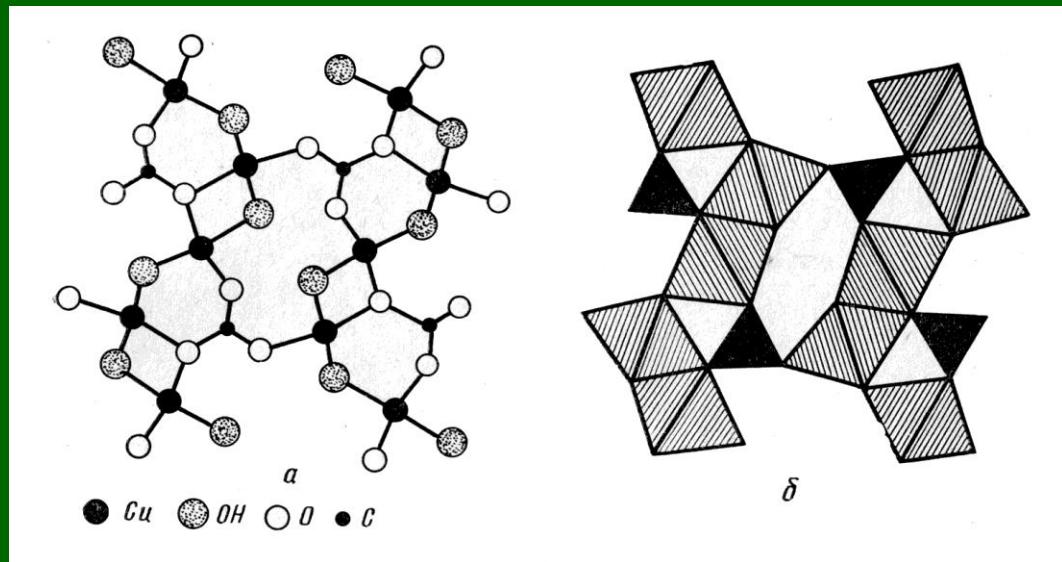


Бастнезит. Пакистан

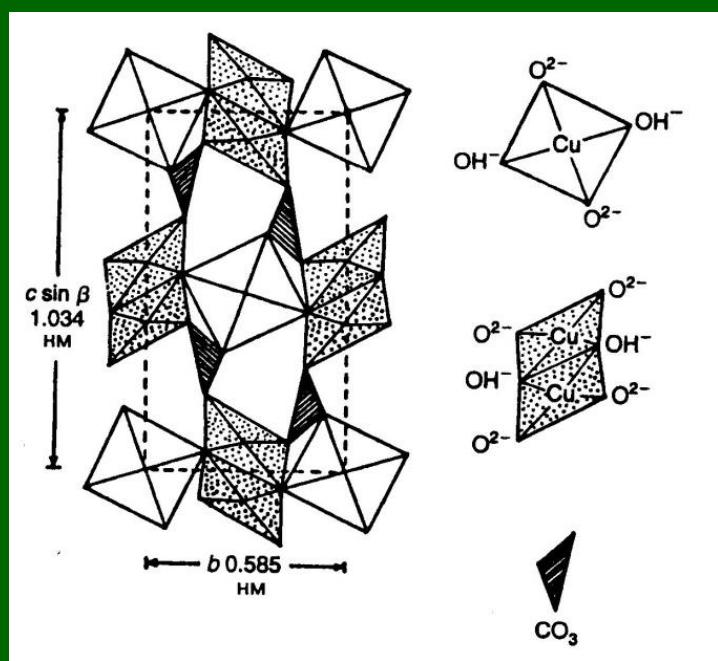


Паризит. Франция

# Малахит $Cu_2[CO_3](OH)_2$ ; азурит $Cu_3[CO_3]_2(OH)_2$



Структура малахита:  
зигзагообразные цепочки из попарно соединенных ребрами искаженных октаэдров с Cu; цепочки связаны группами  $(CO_3)$



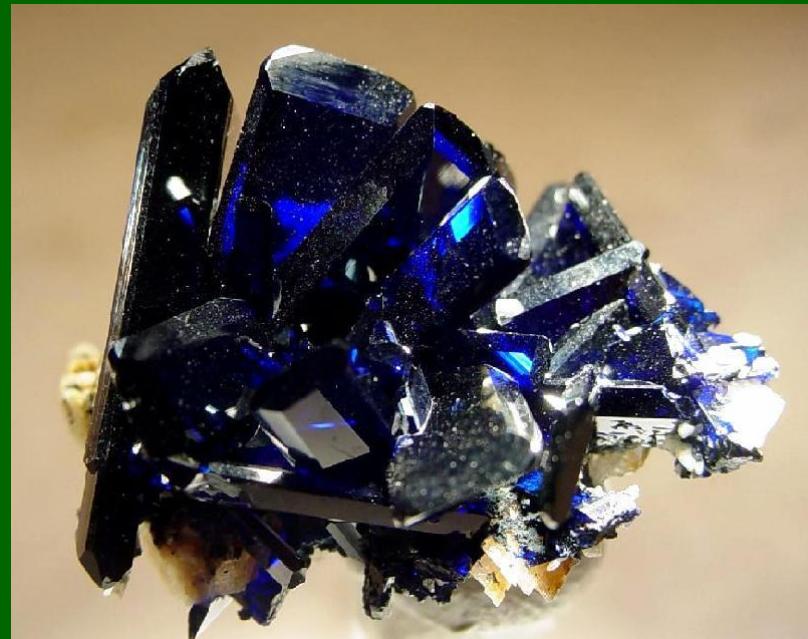
Структура азурита:  
два типа позиции Cu с четвертной координацией  $CuO_2(OH)_2$ . Вдоль оси  $b$  выделяются неправильные цепочки связанные группами  $(CO_3)$

# Малахит и азурит

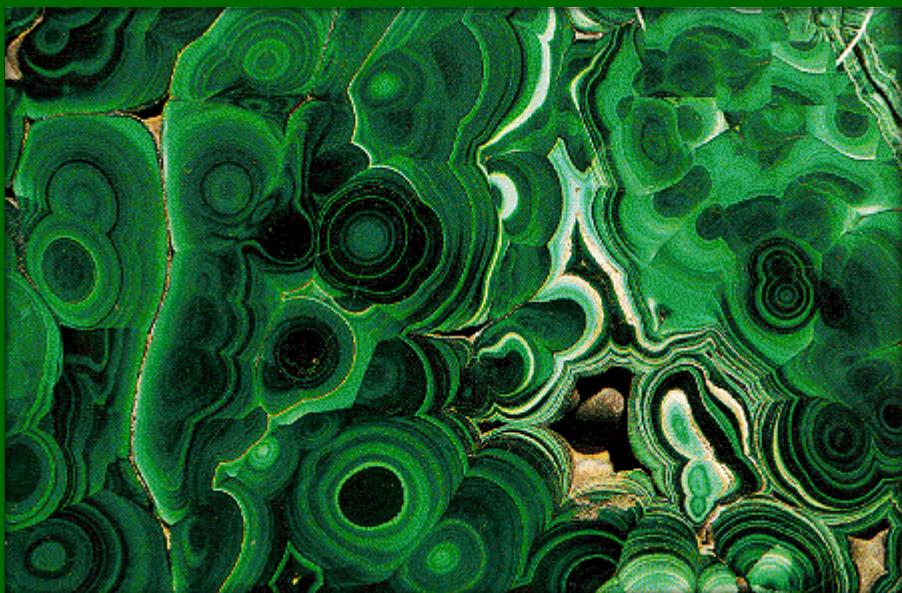
Отдельные кристаллы редки, обычно присыпки, землистые, расщепленные, радиально-лучистые, натечные, почковидные агрегаты. Часто образуют псевдоморфозы по карбонатам и минералам меди.



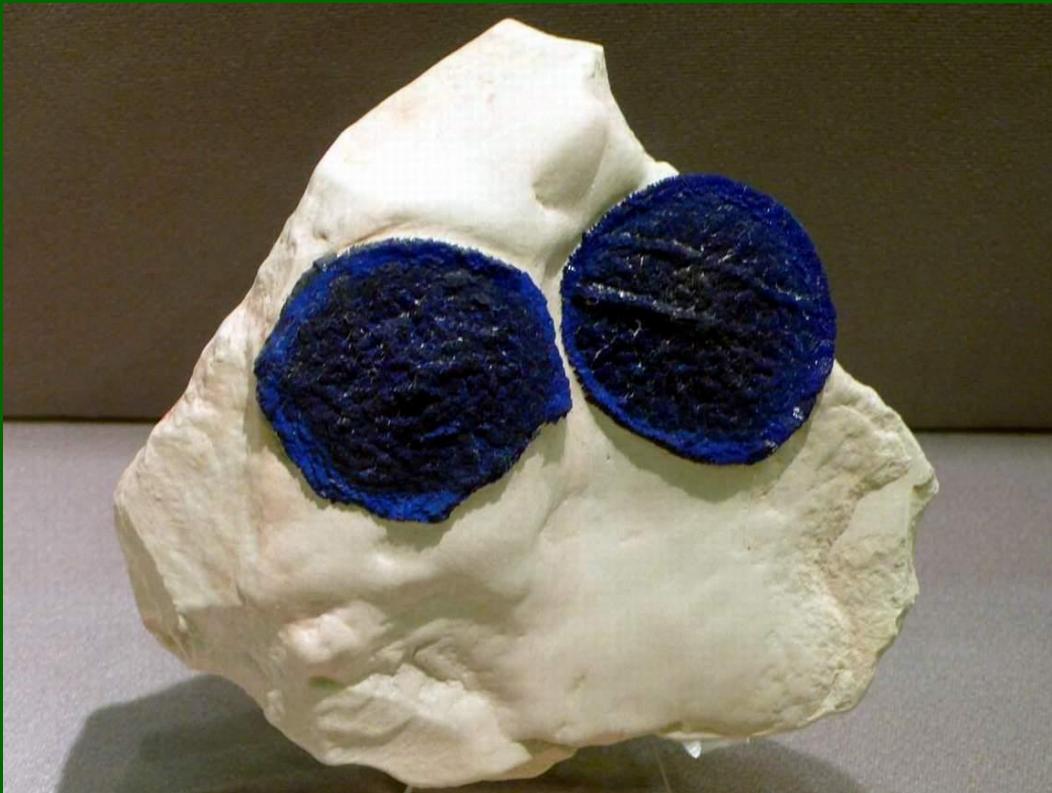
Радиально-лучистые агрегаты  
малахита, Конго



Азурит, Туссит, 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



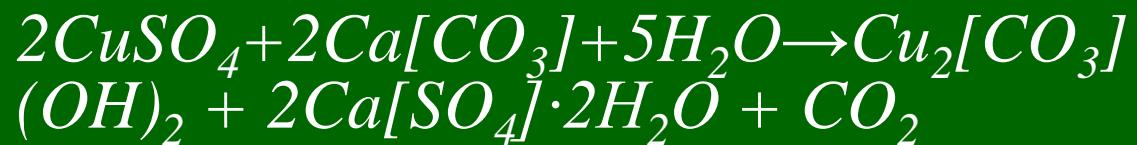
[www.mindat.org](http://www.mindat.org)

Малахитовые  
псевдосталактины, 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 Cu
- поисковый признак на медные руды
- малахит – ценный поделочный и декоративный камень



# *Семейство содовых минералов (водные карбонаты)*

$Na_2[CO_3]$  - натрит

$Na_2[CO_3] \cdot H_2O$  - термонаатрит

$Na_2[CO_3] \cdot 10H_2O$  - сода (натрон)

$Na_3 [HCO_3] [CO_3] \cdot 2H_2O$  - 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 возоны*
- 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 углеводородов.*

# Озеро Натрон

Источник соды - карбонатные лавы вулкана *Олдоиньо Ленгаи*.

Температура воды достигает 60°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

