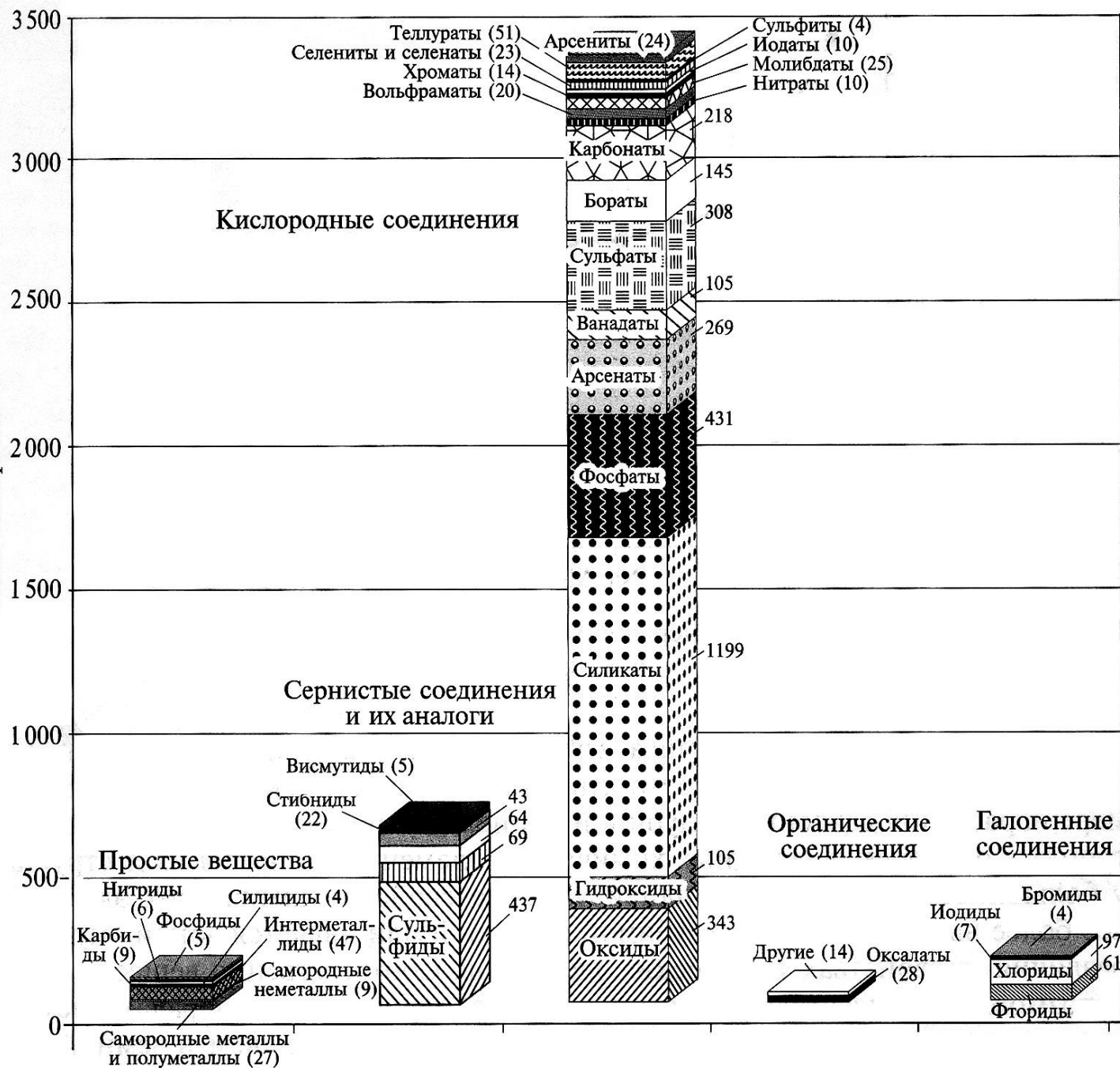


Силикаты и их аналоги

Число минералов

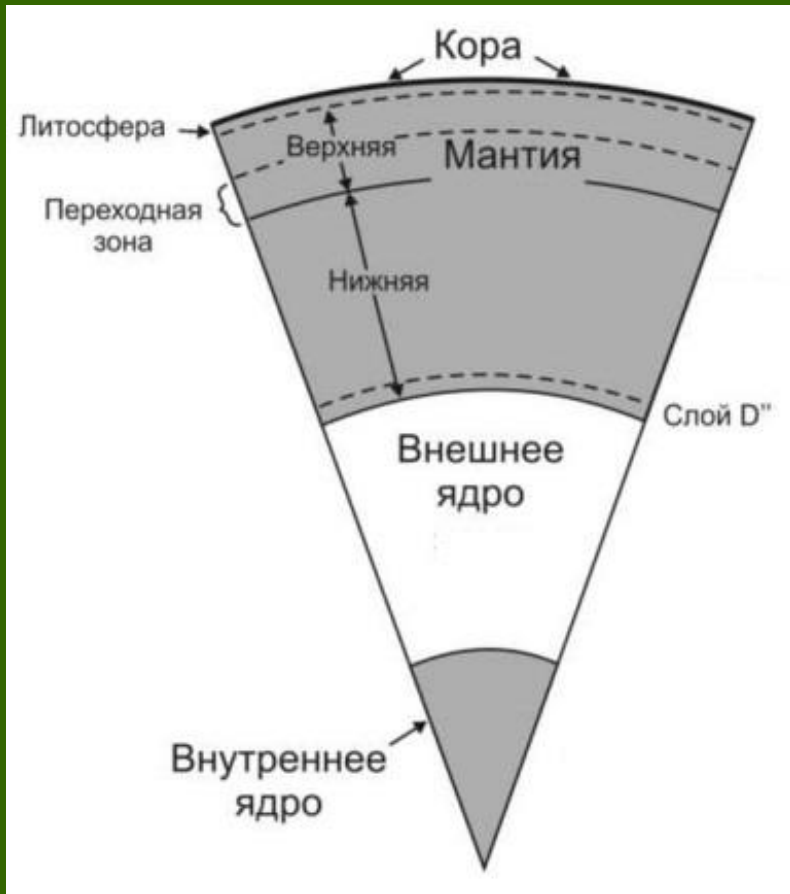


Класс
силикатов и
их аналогов
самый
большой по
числу мин.
видов -
около 30%
от их
общего
числа.

Булах и др., 2008

Силикаты – планетообразующие минералы!

Важнейшие минералы земной коры и мантии.



Земная кора

Силикаты и алюмосиликаты составляют около 75 об.% земной коры.

Полевые шпаты, слюды, пироксены, амфиболы и гранаты.

| Элемент | вес. % |
|---------|--------|
|---------|--------|

| | |
|----------|--------------|
| O | 46,60 |
|----------|--------------|

| | |
|-----------|--------------|
| Si | 27,72 |
|-----------|--------------|

| | |
|----|------|
| Al | 8,13 |
|----|------|

| | |
|----|------|
| Fe | 5,00 |
|----|------|

| | |
|----|------|
| Mg | 2,09 |
|----|------|

| | |
|----|------|
| Ca | 3,63 |
|----|------|

| | |
|----|------|
| Na | 2,83 |
|----|------|

| | |
|---|------|
| K | 2,59 |
|---|------|

Верхняя мантия – оливин (при 410 км переходит в вадслеит, при 520 - в рингвудит), оРх, сРх, гранаты (*мейджорит*).

Нижняя мантия – $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ со структурой перовскита.

Строение силикатов и их аналогов.

1. В силикатах атомы кремния имеют по отношению к кислороду четверную координацию. Связи в пределах анионных радикалов существенно ковалентные, тогда как между катионами и анионами существенно ионные.



2. SiO_4 -тетраэдры могут быть одиночными, и тогда они соединяются в общей структуре минерала через катионы, но могут и группироваться, образуя различные анионные группировки.

3. Важнейшие катионы – K, Na, Li, Ca, Ba, Mg, Fe, Mn, Al, Ti, Zr

Li, Be, Al – КЧ 4

Li, Mg, Fe, Mn, Al, Ti, Zr – КЧ 6

Na, K, Ca, Sr, Ba, Zr – КЧ 7,8,9

Строение силикатов и их аналогов.

4. Al в силикатах входит как в ОП, так и в ТП, занимая в структуре минералов позиции, аналогичные позициям Si. Обычно, Si замещается алюминием не более чем на половину (анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, нефелин $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$). Такие минералы именуют алюмосиликатами. По аналогии выделяют бериллосиликаты (с тетраэдрами BeO_4) и боросиликаты (с тетраэдрами BO_4).
5. Помимо кремнекислородных анионных радикалов многие силикаты и алюмосиликаты содержат дополнительные анионы — F^- , OH^- , $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{S}_2)^{2-}$, $(\text{BO}_3)^{3-}$ и др.
- Для некоторых слоистых и каркасных силикатов и алюмосиликатов характерна H_2O .

Структурные особенности силикатов

Разнообразие структур силикатов практически безгранично.

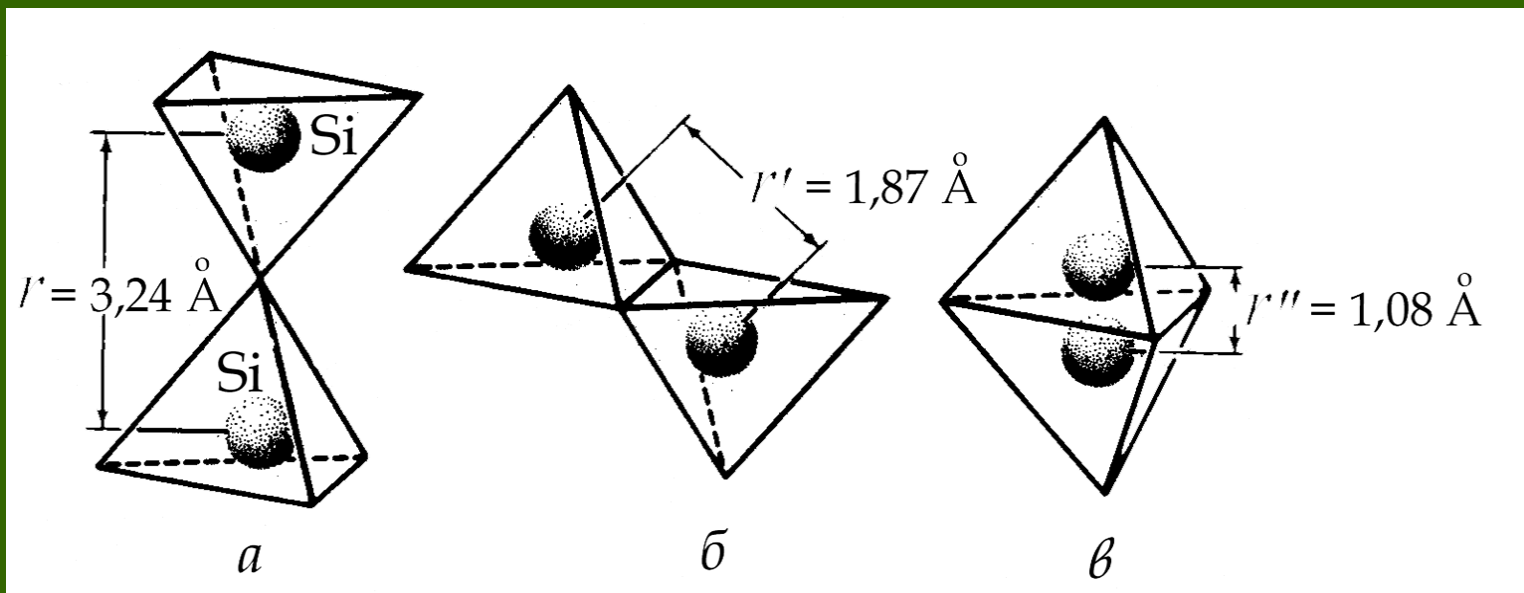
Это вызвано, *во-первых*, многочисленностью способов полимеризации групп $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{AlO}_4)^{5-}$ и др. с возникновением анионных комплексов разной конфигурации и размеров.

Во-вторых, в состав силикатов и алюмосиликатов входит около 60 - 70 химических элементов с разным размером ионов и характером осуществляемых ими связей.

Кристаллохимическая классификация минералов наиболее эффективно применяется для силикатов.

По характеру сочетания SiO_4 -тетраэдров выделяют подклассы *островных, цепочечных, ленточных, слоистых и каркасных* силикатов.

Варианты сочетания SiO_4 тетраэдров



А) — реализуемый в силикатах мотив сочленения полиэдров SiO_4

Б) и В) — **НЕВОЗМОЖНЫ** из-за кулоновского взаимодействия между катионами Si

Структурные особенности силикатов

Установлено более 300 типов кремнекислородных радикалов

- Ортосиликаты $[\text{SiO}_4]$ – более 200 минеральных видов
- Силикаты с диортогруппами (диортосиликаты $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и орто-диортосиликаты $[\text{Si}_2\text{O}_7] + [\text{SiO}_4]$) – около 110
- Ленточные силикаты (амфиболы) $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$ – около 100
- Кольцевые $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ – около 50 и $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ – около 40
- Цепочечные $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ – более 30
- Слоистые $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ и $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ – более 50

Значительное количество типов кремнекислородных радикалов встречены только в одном минеральном виде!

Классификация силикатов

Ортосиликаты



Диортосиликаты



Триортосиликаты



Кольцевые



Цепочечные



Пироксены



Ленточные

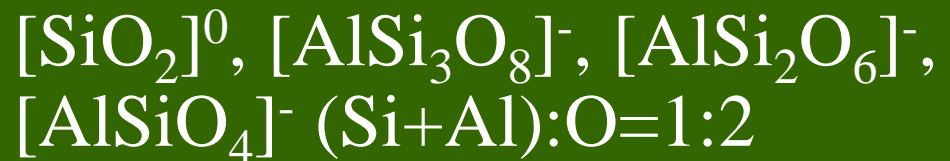
Амфиболы



Слоистые



Каркасные



Использование силикатов

Силькаты – важнейшие породообразующие минералы.

В качестве изоморфных примесей содержат Cu, Pb, W и др. элементы. В ходе преобразования силикатов эти элементы могут концентрироваться с образованием месторождений.

Силикаты – промышленные источники Li, Cs, Be, Zr, Ni, Zn, REE.

Извлекать из силикатов Fe, Mn, Mg и др. из-за прочных химических связей затруднено (энергозатратно).

Силикаты – важнейшие нерудные полезные ископаемые (глинистые минералы, слюды, цеолиты, асбест; горные породы – строительный материал).

Многие силикаты – драгоценные камни.



Островные силикаты

Наиболее многочисленный подкласс силикатов, как по количеству минеральных видов, так и по их распространению

Островные кремнекислородные радикалы

Ортогруппы $[\text{ТO}_4]$

Диортогруппы $[\text{Т}_2\text{O}_7]$

Триортогруппы $[\text{Т}_3\text{O}_{10}]$

Группировки $[\text{Т}_4\text{O}_{13}]$

Группировки $[\text{Т}_5\text{O}_{16}]$

Линейные группировки из шести тетраэдров $[\text{Т}_6\text{O}_{19}]$

Кольцевые силикаты

Тройные кольца $[\text{Т}_3\text{O}_9]$

Четверные кольца $[\text{Т}_4\text{O}_{12}]$

Шестерные кольца $[\text{Т}_6\text{O}_{18}]$

Восьмерные кольца $[\text{Т}_8\text{O}_{24}]$

Девятерные кольца $[\text{Т}_9\text{O}_{27}]$

Свойства островных силикатов

Структуры островных силикатов, как правило, простые, компактные, многие могут быть выведены из ПУ.

Связи прочные ионно-ковалентные.

Следствие — высокие плотность и твердость минералов, распространенность хорошо ограненных кристаллов (компактность структур и высокая сила химической связи обуславливают большую силу кристаллизации).

Характер структур обуславливает морфологию кристаллов.

Многие островные силикаты — драгоценные камни!

Ортосиликаты

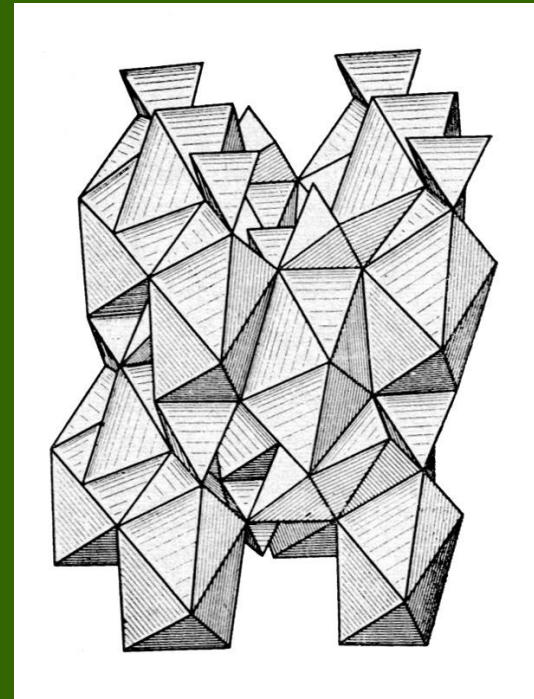
Циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$

Тетрагональная сингония.

В структуре изолированные тетраэдры SiO_4 связаны полиэдрами ZrO_8 .

В подавляющем большинстве силикатов цирконий характеризуется КЧ = 6 (октаэдрическое кислородное окружение). Эти силикаты можно отнести к **цирконосиликатам** - в них Zr выполняет роль дополнительного, наряду с Si, анионообразователя при формировании смешанного ZrSiO -анионного радикала.

Таким образом, циркон – один из немногих силикатов, в котором роль Zr следует определить как непосредственно **катионную**, т.е. это истинный силикат циркония (подобны минералы гр. гранатов - кимцеит и керимасит).



Группа циркона

Коффинит $\text{U}[\text{SiO}_4]$

Гафнон $\text{Hf}[\text{SiO}_4]$

Торит $\text{Th}[\text{SiO}_4]$

Стетиндит $\text{Ce}[\text{SiO}_4]$

Изоструктурны с цирконом группа ксенотима, а также ангидрит.

Коффинит — важнейший рудный минерал на U. Из-за крайней нестабильности был открыт только в 1954 (обычно разрушается с образованием смеси свинцовых и урановых фаз)

Коффинит, Нью-Мексико, США



Группа циркона

Zr изоморфно замещается Hf, U, Th, REE (по ксенотимовой схеме), Nb, Ta. Изоморфизм, как правило, ограниченный.

Hf - постоянный спутник Zr как геохимически, так и кристаллохимически; циркон, не содержащий Hf, – большая редкость.



Вишневые горы,
Ю. Урал

Hf можно назвать «самым рассеянным» из всех химических элементов, если не считать редких лантаноидов: он в земной коре практически полностью находится в виде примеси в минералах Zr. Причина такого сходства Zr и Hf по химическим свойствам и кристаллохимическому поведению заключается в том, что они при одинаковом строении внешней электронной оболочки также имеют практически одинаковые ионные радиусы: 0.72\AA у Zr^{4+} и 0.71\AA у Hf^{4+} .

Группа циркона

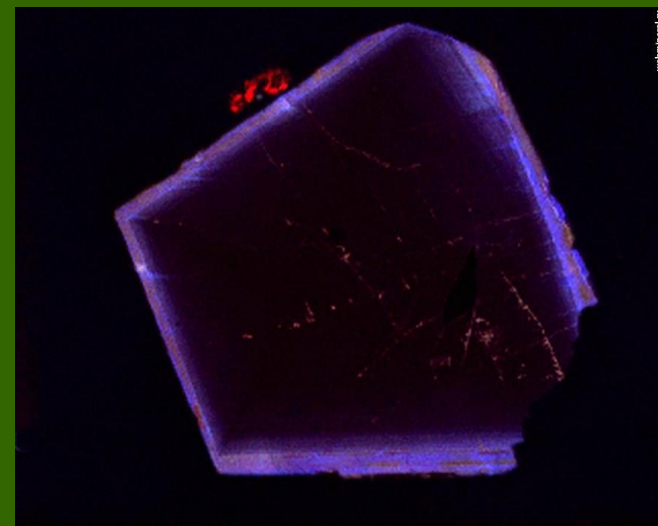
Накопление Hf в природе в сколь-либо существенных количествах происходит крайне редко и только в некоторых гранитных пегматитах редкометального типа. Здесь возникают самые богатые Hf разновидности циркона, вплоть до его аналога **гафнона** $(\text{Hf,Zr})\text{SiO}_4$ — единственного собственного минерала Hf.

Известны его кристаллы (визуально неотличимые от кристаллов циркона) размером до первых сантиметров.

С представителями ряда циркон–гафнон тесно ассоциируют минералы Ta, Li, альбит, кварц.



Кристалл гафнона на альбите.
Алту Лигонья, Мозамбик.



Кристалл циркона краевые части которого обогащены Hf, вплоть до образования гафнона. Фото кристалла в цветной катодолуминесценции. <http://webmineral.ru>

Для циркона типичны примеси U^{4+} и Th^{4+} , причем уран в цирконе преобладает над торием в силу более близкого радиуса к Zr^{4+} . Разновидности, обогащенные ими (дипирамидальный «малакон» и призматический «циртолит»), обычно дают кривогранные и расщепленные кристаллы, вплоть до сноповидных и сферолитовых сростков, возможно, по причине несоразмерности катионов Zr^{4+} , U^{4+} и Th^{4+} .

U и Th за счет α -распада могут вызывать метамиктное состояние циркона.

Метамиктизация часто приводит к заметной гидратации циркона: в него может входить до 10 и более мас.% H_2O . Свойства метамиктного и нормального циркона сильно отличаются («высокий» и «низкий» циркон).

Радиационные искажения структуры метамиктного циркона могут исправляться в процессе температурного воздействия при метаморфизме или при искусственном отжиге.



Сильно расщепленный циркон-«малакон». Котопакси, Колорадо, США.



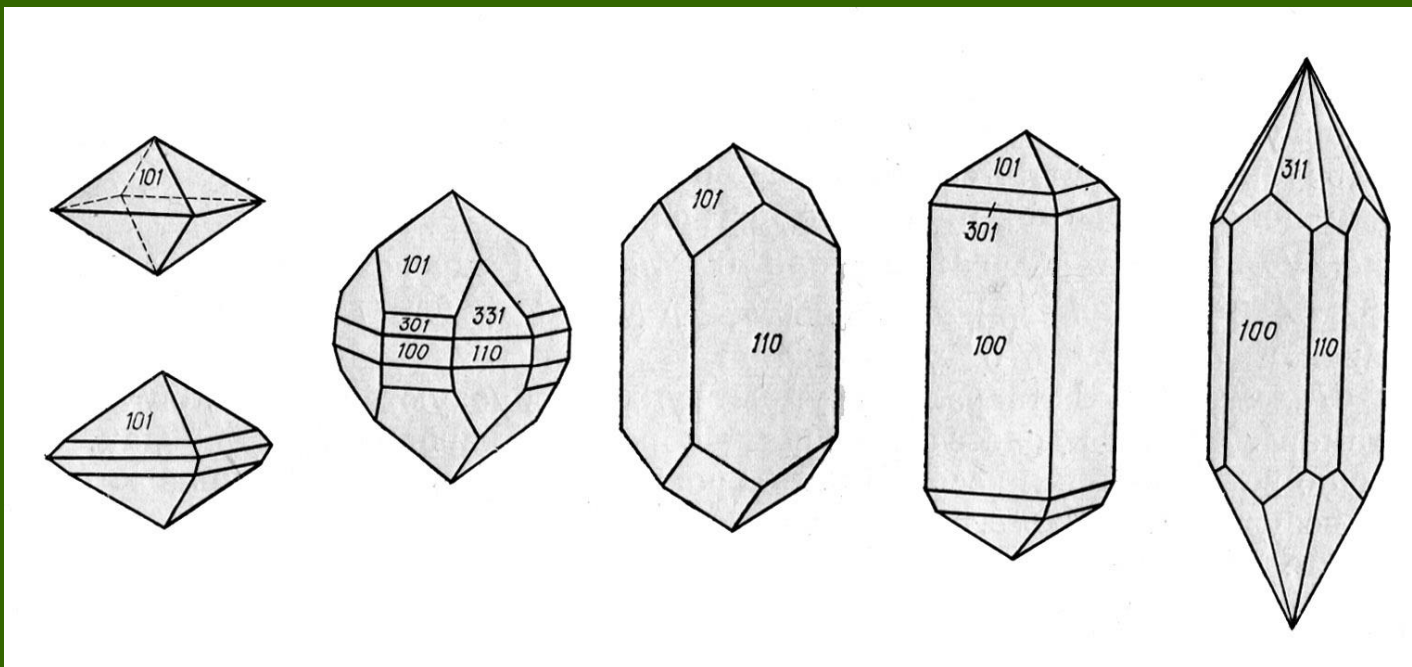
Расщепленный циркон-«циртолит». Амбатотси, Мадагаскар.

Морфология кристаллов циркона

По облику кристаллы могут быть разделены на две группы: 1) призматические и 2) дипирамидальные.

Призматические кристаллы более характерны для кислых пород, дипирамидальные – для щелочных.

Часто наблюдается зональное строение кристаллов. Первичная зональность образуется в процессе роста. Вторичная зональность может быть обусловлена нарастанием позднего циркона на ядра более раннего (часто отмечается для циркона из гнейсов и гранитов).





Шри Ланка



Ловозеро,
Кольский
полуостров

Циркон. Зейланд,
Норвегия.



Беллерберг, Айфель, Германия



Циркон

Циркон – распространенный акцессорный минерал.

Циркон – основной концентратор Zr в земной коре.

Циркон – акцессорный минерал, встречающийся во многих типах магматических пород. Он возникает в очень широком диапазоне T (от наиболее высокотемпературных ультраосновных магматических пород до позднегидротермальных ассоциаций) и P (от почти атмосферного давления – полости в лавах – до весьма глубинных метаморфитов).

Препятствуют образованию циркона только высокая агпаитность ($(Na+K)/Al > 1.1$) и значительный дефицит кремнезема. При росте агпаитности циркон сменяется щелочными и/или кальциевыми цирконосиликатами, а при понижении активности SiO_2 – Zr-оксидами.

Циркон

Циркон – типичный акцессорный минерал кислых и средних магматических пород нормального ряда, как интрузивных, так и эффузивных, а также соответствующих им по составу метаморфитов.

Количество циркона сильно возрастает с ростом щелочности пород.

Циркон широко распространен в пегматитах (пегматиты сиенитов и нефелиновых сиенитов, в гранитных пегматитах встречается реже), а также в метасоматических образованиях (карбонатиты, фениты, альбититы).

Циркон – минерал россыпей. Как устойчивый и относительно тяжелый минерал, циркон накапливается в морских и континентальных россыпях. Наиболее обогащены цирконом циркон-рутил-ильменитовые прибрежно-морские россыпи (имеют большое промышленное значение россыпи Австралии, ЮАР, США, Бразилии).

Использование циркона

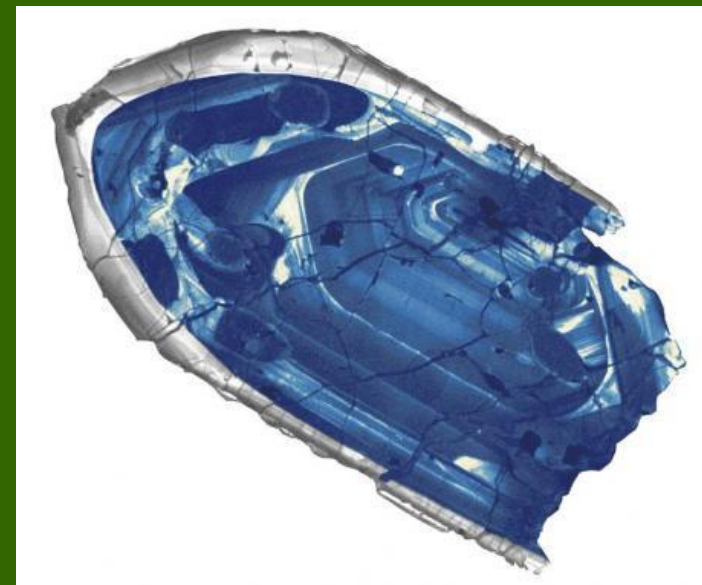
Циркон в геохронологии

1) U-Pb метод



По данным радиоизотопного датирования кристаллов циркона из песчаников района Джек Хиллс (Jack Hills) в Западной Австралии был установлен их возраст 4.4-4.5 млрд. лет, что сравнимо со временем формирования планеты.

Зерна циркона, попавшие после выветривания древних пород в терригенные осадки и затем в метаморфиты, могут обрастать автоэпитаксическими каймами новообразованного минерала. Этот факт очень важен для геологии и геохронологии, активно использующей циркон как минерал для изотопного датирования пород: разница в возрасте между ядром и каймой таких индивидов, внешне выглядящих как однородный кристалл, может превышать миллиард лет.



Зональный кристалл циркона из песчаников района Джек Хиллс в Западной Австралии.
(по <http://www.webmineral.ru/news/item.php?id=61>)

Методы определения возраста минералов

а-распад - $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$ (по циркону, бадделеиту, монациту, титаниту, алланиту, пироклору и др.), $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$ (входят в состав породообразующих и акцессорных силикатов, фосфатов и др. — определение возраста магматических или метаморфических пород); $^{190}\text{Pt}/^4\text{He}$ (Pt-содержащие минералы).

б-распад - $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ (породы с K—содержащими минералами - слюдами, КПШ, глинистыми минералами и др.), $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$ (сульфиды)

К-захват - (захват электронов с орбитали, ближайшей к ядру атома) - $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ (K-содержащих минералы - слюды, КПШ, амфиболы и др.)

Определение возраста по изотопным соотношениям - Rb-Rb метод

ЭПР-датирование

Использование циркона

- 2) Трековое датирование - метод определения времени остывания минерала, основанный на подсчете плотности треков осколков спонтанного деления ядер урана. Трековый возраст отражает время остывания минерала ниже температуры закрытия трековой системы (приблизительно 200-250°C). Трековые возрасты соответствуют времени формирования для быстро остывших вулканических пород (возраст извержения) или отражают время остывания пород при выведении с глубинных уровней (возраст эксгумации).

Циркон – основной источник Zr (ядерные реакторы как поглотитель n, огнеупоры, твердые сплавы), Hf, иногда REE.

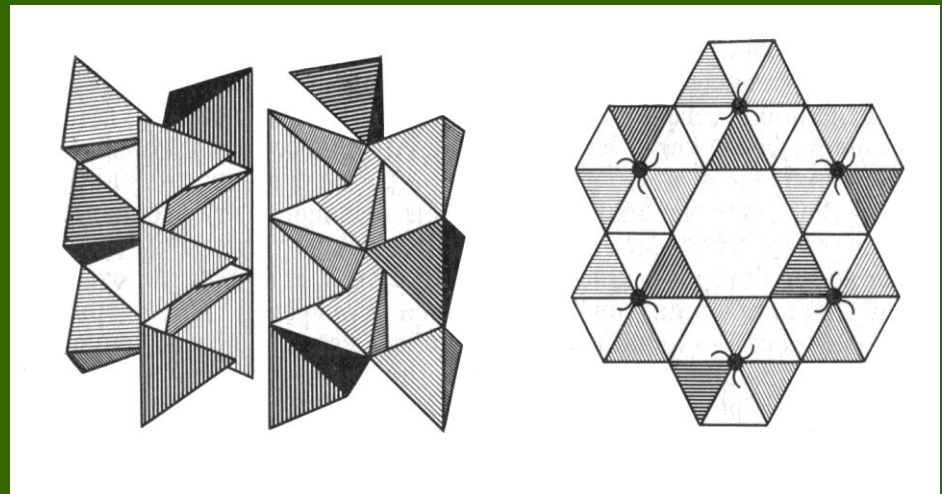
Драгоценный камень.

Группа фенакита

Фенакит $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$

Виллемит $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$

Эвкрипитит $\text{LiAl}[\text{SiO}_4]$



Тригональная сингония

! тройное сочленение тетраэдров

В основе структуры фенакита цепочки SiO_4 и BeO_4 , вытянутые вдоль оси с ($-\text{BeO}_4-\text{SiO}_4-\text{BeO}_4-\text{BeO}_4-\text{SiO}_4-\text{BeO}_4-$). Цепочки соединяются в тройные ленты, связанные друг с другом по гексагональному мотиву со сквозными гексагональными каналами вдоль оси с.



Фенакит,
Бразилия



Виллемит,
Франклин, США

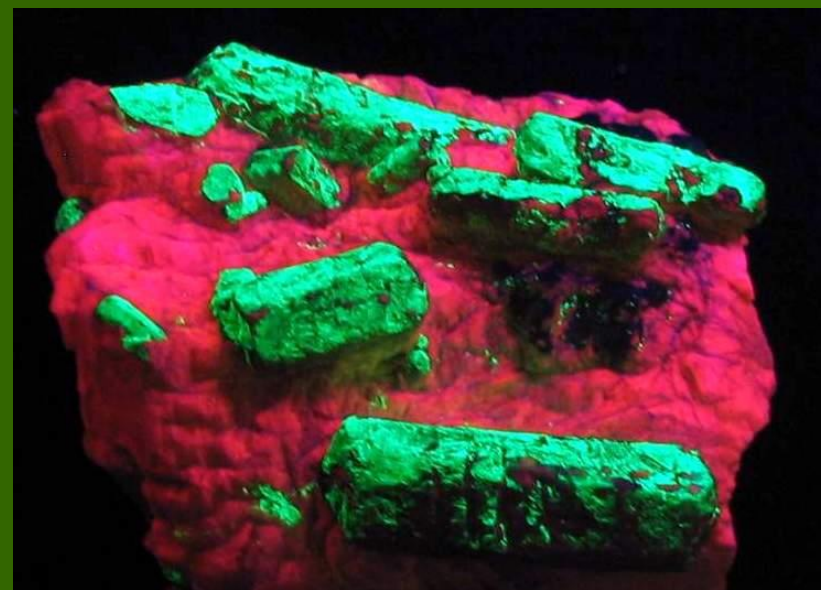
Фенакит и виллемит

Фенакит – гранитные пегматиты, грейзены (формируется в условиях недостатка Al_2O_3 и SiO_2).

В гидротермальных условиях переходит в берtrandит $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$.

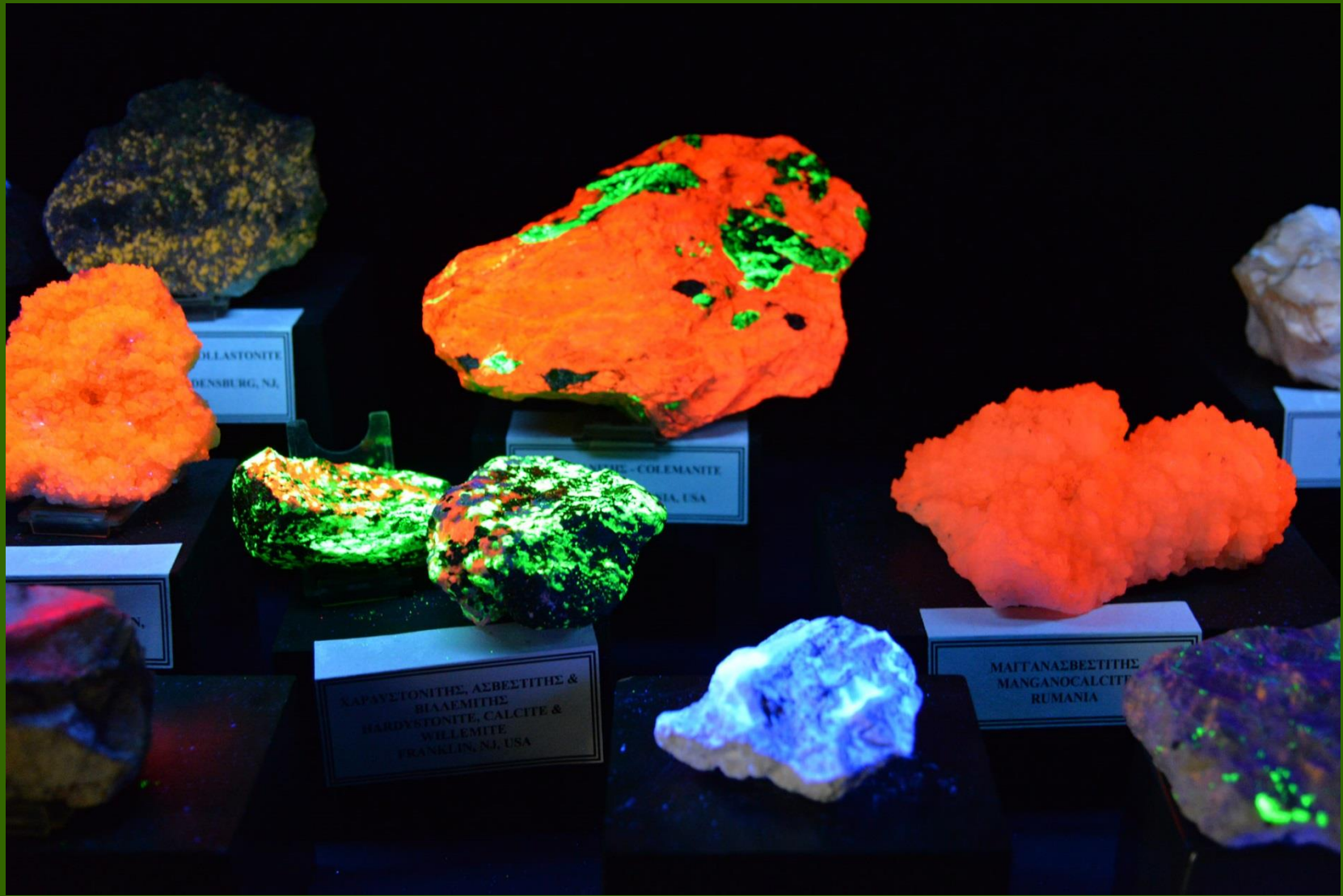
Источник Be, драгоценный камень.

Виллемит – скарны, зоны окисления. Mn-содержащий виллемит характеризуется ярчайшей люминесценцией в УФ.



Mn-содержащий виллемит (люм. зеленым), Mn-содержащий кальцит (люм. красным). Франклин, Нью-Джерси, США.

Люминесценция минералов



Витрина люминесцирующих минералов минералогического музея
Афинского Университета

Фенакит и виллемит



Люминесценция виллемита, г. Франклин, штат Нью-Джерси, США.

Надгруппа граната

Надгруппа граната включает изоструктурные минералы, независимо от того, какие химические элементы заселяют тетраэдрические позиции, т.е. надгруппа граната включает в себя *минералы разных химических классов*.



Всего в надгруппе 39 минеральных вида (на 2020 г). Большинство гранатов кубические (пространственная группа $Ia\bar{3}d$), однако два ОН-содержащих мин.вида (генритермьерит и хольстамит) кристаллизуются в тетрагональной симметрии.

Надгруппа граната

Заряд катионов в позиции T и симметрия являются критериями для деления надгруппы граната на группы. 39 мин. видов разделены на 5 групп:

1. Группа генритермьерита

(тетрагон. синг., заряд $T=8+$,
класс силикатов):

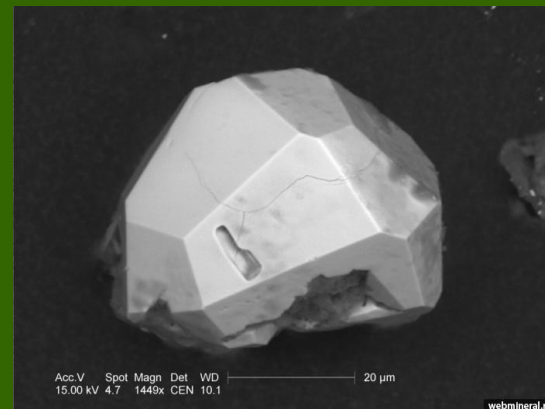
генритермьерит



Генритермьерит. N'Chwaning II Mine, N'Chwaning Mines, Kalahari manganese field, Northern Cape, South Africa. <https://www.mindat.org>. Photo Pierre Rondelez

2. Группа битиклеита

(кубическая синг., заряд $T=9+$,
класс оксидов):



Битиклеит

Лакарги, Верхнечегемская кальдера, Кабардино-Балкария.
<https://webmineral.ru> Фото: Галускин Е.В.

Надгруппа граната

3. Группа шорломита (кубическая синг., заряд $T=10+$, класс силикатов):

шорломит $\text{Ca}_3\text{Ti}^{4+}_2[(\text{Fe}^{3+}\text{O}_4)_2(\text{SiO}_4)]$

кимцеит $\text{Ca}_3\text{Zr}_2[(\text{Al}^{+3}\text{O}_4)_2(\text{SiO}_4)]$



Кимцеит. Kimzey Calcite Quarry, Arkansas, USA
<https://www.mindat.org/>

4. Группа граната (кубическая синг., заряд $T=12+$, класс силикатов)

5. Группа берцелиита (кубическая синг., заряд $T=15+$, класс ванадатов/арсенатов):

берцелиит $\text{NaCa}_2\text{Mg}_2[\text{AsO}_4]_3$

шаферит $\text{NaCa}_2\text{Mg}_2[\text{VO}_4]_3$



Оранжевые агрегаты As-шёферита - V-берцелиита.
Толбачик, Камчатка. <https://webmineral.ru/>

Надгруппа граната

Еще три минеральных вида являются пока единственными представителями в своих потенциальных группах:

Катоит $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{SiO}_4)_{0-1.5}(\text{OH})_{6-12}]$ (кубическая синг., заряд $T=0$ (вакансия), класс гидрооксидов)

Криолитионит $\text{Na}_3\text{Al}_2[\text{LiF}_4]_3$ (кубическая синг., заряд $T=3$, класс галогенидов)

Яфсоанит $\text{Ca}_3\text{Te}^{6+}_2[\text{ZnO}_4]_3$ (кубическая синг., заряд $T=6$, класс оксидов)

Гибшит дискредитирован как мин. вид. Поскольку в гибшите Si является доминирующим катионом в позиции T, он не отличается от грассуляра.

Группа гранатов

Кубические силикаты (14 мин.видов) с общей формулой $A_3B_2[SiO_4]_3$ где А – Ca, Fe^{2+} , Mg, Mn^{2+} , Y; В – Al, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Sc, Si, Ti, Zr, Sn.

Si частично может замещаться Al и Fe^{3+}

Наиболее распространены 6 минералов группы гранатов:

| | |
|------------|-----------|
| Пироп | Андрадит |
| Альмандин | Гроссуляр |
| Спессартин | Уваровит |

Выделяют две серии минералов - пиральспиты и уграндиты.

Чрезвычайно характерны твердые растворы. Гранаты, отвечающие теоретическим формулам редки!

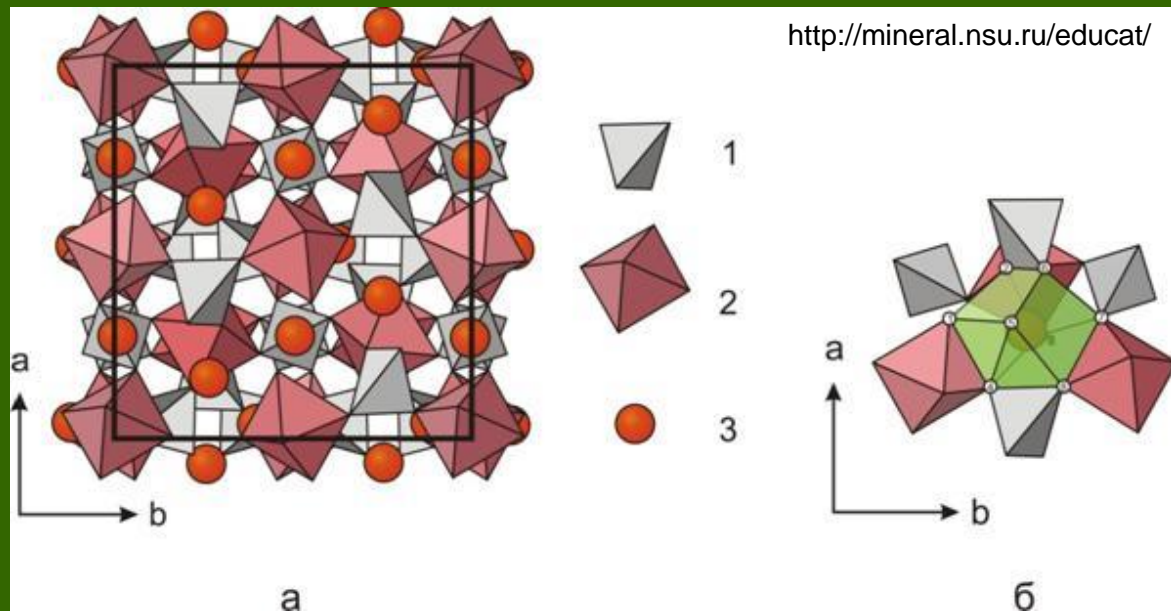
Структура гранатов

В структуре гранатов SiO_4 -тетраэдры и VO_6 -октаэдры формируют смешанный каркас.

Параллельно
координатным осям
выстраиваются
зигзагообразные

цепочки чередующихся SiO_4 -тетраэдров и VO_6 -октаэдров, в
полостях между которыми располагаются катионы группы А в
восьмерной координации.

Следствием прочного каркаса, образованного октаэдрами и
тетраэдрами, является высокая твердость гранатов, а также
отсутствие спайности.



Кристаллическая структура гранатов (a);
координационное окружение катиона A^{2+} (b).
1 – SiO_4 ; 2 – V^{3+}O_6 ; 3 – A^{2+}

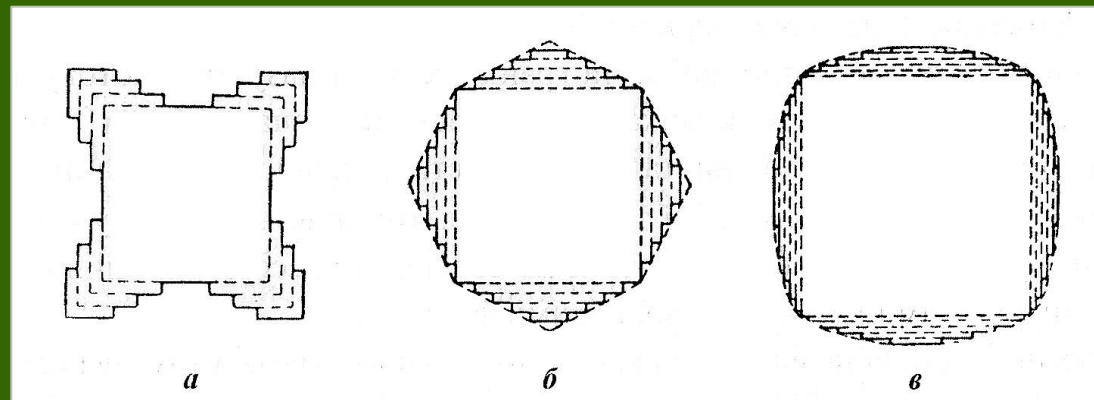
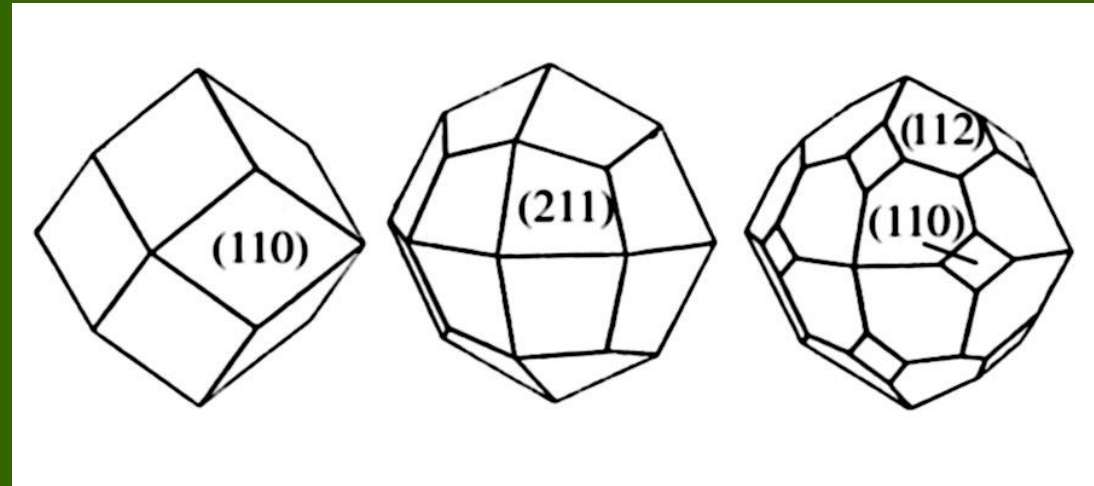
Выделения минералов группы гранатов

Гранаты – от
латинского *granatus* –
подобный зернам.

Изометричные зерна,
вкрапленники, плотные,
сливные агрегаты.

Часто образуют хорошо
ограненные кристаллы.
Штриховка, ступени роста,
формы растворения.

Известны скелетные и
антискелетные кристаллы.



Скелетные (а) и антискелетные (б и в)
кристаллы

Кристаллы альмандина



Сросток трех ромбододекаэдрических кристаллов темно-красного альмандина из мусковитовых сланцев.

Еловый ручей, Мамско-Чуйский район,
Иркутская область, Россия
<https://webmineral.ru>



Сросток тетрагонтриоктаэдрических кристаллов спессартина.

Shigar Valley, Skardu District, Baltistan, Gilgit-Baltistan, Pakistan
<https://www.pinterest.ru>

Пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$

Пироп – от греческого «огненный». Главные хромофоры - Cr^{3+} (кноррингитовый или уваровитовый миналы) и Fe^{2+} .

Пироп – барофильный минерал. Типичен для глубинных магматических (перидотиты, пироксениты, кимберлиты, включения в алмазах!) и метаморфических пород (гранулиты, эклогиты) ультрамафитового и мафитового состава.

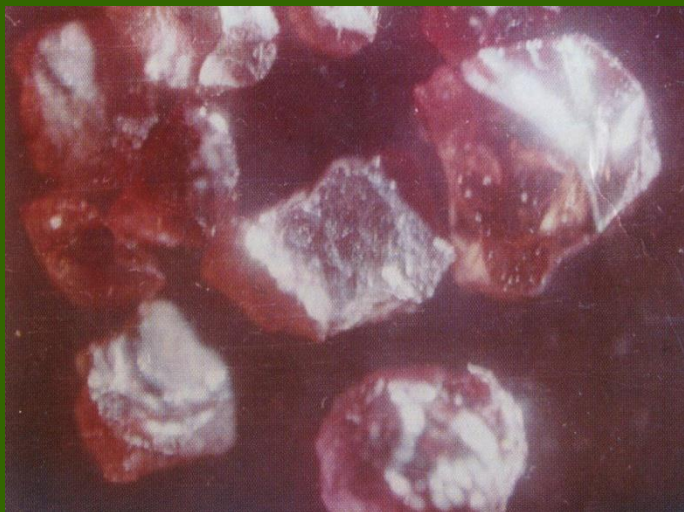
Состав (окраска) информативны при оценке алмазоносности кимберлитов.



Пироп (кристаллы до 3-4 см). Дора-Майра, Пьемонт, Сев. Италия.



Открытие месторождений алмазов в Якутии



Обломки зерен пироба из россыпных отложений, январь 1954 г.



Первые зерна пироба из трубки Зарница, август 1954 г.



Минералы трубки Ягерсфонтейн, ЮАР. Музей каф. минералогии СПбГУ, поступление 1912 г.



Карьер на трубке Зарница, 2004 г.

Альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$

Название от г. Алабанда в Малой Азии.

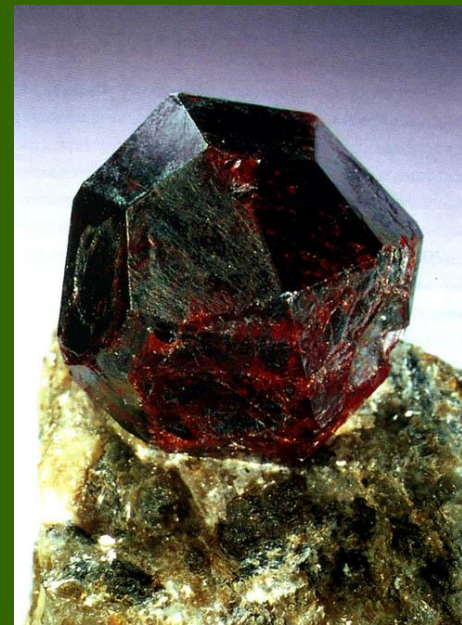
Красная окраска связана с Fe^{2+} и Fe^{3+}

Альмандин – наиболее распространенный минерал гр. гранатов. Образует значительные скопления, часто весьма крупных кристаллов (месторождение Бартон (шт. Нью-Йорк, США) – кристаллы до 1 м и массой 1,5-2 т).

Используется как абразив.

Встречается в гранитах и гранитных пегматитах. Типичный минерал многих кристаллических сланцев и гнейсов, образующихся в ходе регионального метаморфизма глинистых пород. *По мере развития метаморфизма увеличивается содержание пиропового минала.*

Устойчив на поверхности. Типичный гранат россыпей и терригенных осадочных пород.



Спессартин $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$

По назв. плато Шпессарт (Бавария).

Окраска связана с ионами Mn^{2+} и Fe^{2+} .

Относительно редок. Встречается в редкометалльных гранитных пегматитах и скарнах богатых Mn. Породообразующий м-л некоторых метаморфитов (родониты, яшмы).



Гроссуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$

Первые образцы были отобраны на р.Вилюй в месте впадения р.Ахтарагда Э.Лаксманом в 1790. г. В.М.Севергин (1802) предложил назвать минерал по месту находки вилуитом, но признание получило название, данное в 1808 г А.Г.Вернером - гроссуляр, по сходству этих кристаллов с ягодами крыжовника (От ботанического названия крыжовника - *Ribes grossularium*).

Характерно присутствие в том или ином количестве андрадитового, иногда уваровитового или голдманитового миналов. *Гидрогроссуляр*.

Окраска разнообразна: бесцветный; желтый, коричневый (Fe - гессонит); розовый (Mn^{2+}); зеленый (V^{3+} - цаворит).

Известковые скарны, родингиты.



Андрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$

Назван в честь португальского минералога Ж.Д. Андраде.

Типично присутствие в составеgrossулярового, иногда уваровитового или шорломитового миналов.

Как правило, имеет темно-коричневый до черного цвет, непрозрачен.

Редкие разновидности – топазолит (желто-коричневый) и демантоид (золотисто-зеленый за счет Cr^{3+} и Fe^{3+}).

Известковые скарны. Демантоид известен в связи с измененными ультраосновными породами.



Уваровит

$$\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$$

Назван в честь графа
С.С. Уварова.

Связан с измененными
ультраосновными
породами с
хромититовыми
рудами.

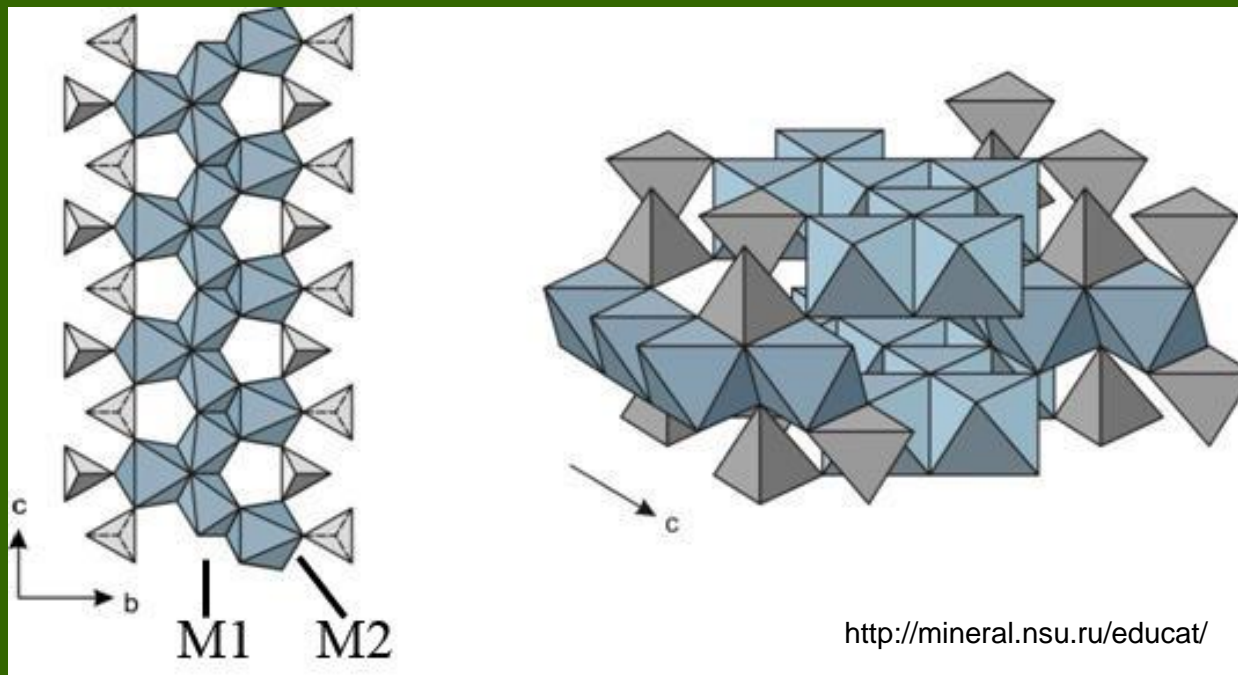


Друза крупных (около 1 см) кристаллов
уваровита с м-я Оутокумпу, Финляндия
<http://webmineral.ru>

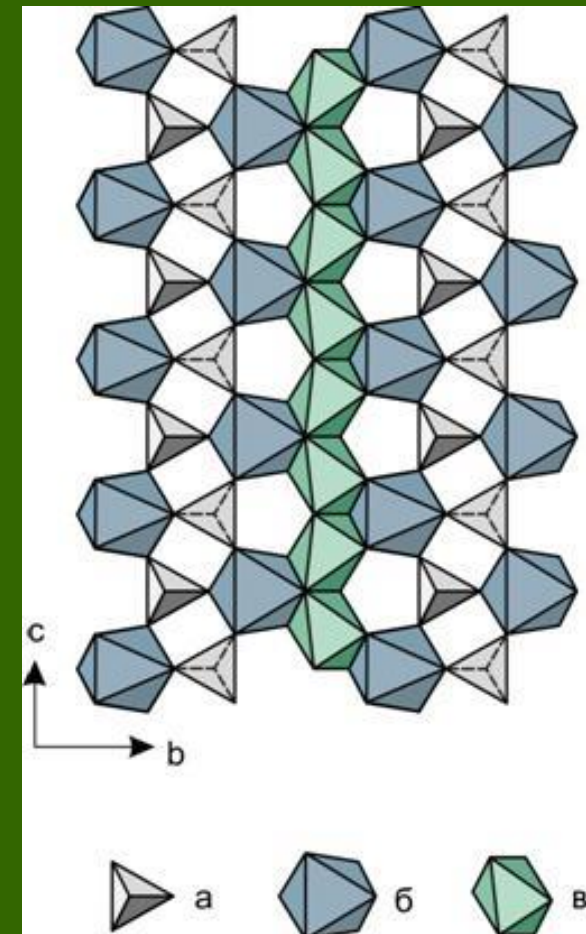
Группа оливина

Структура близка к ПГУ атомов O^{2-} , слои которой параллельны (100). ТП заняты атомами Si, а ОП - атомами Me^{2+} . Заселенные ОП образуют разветвлённые зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль оси c. Выделяют две неэквивалентные ОП – M1 и M2.

Распределение катионов в оливине зависит от температуры кристаллизации.



Структура оливина



Структура монтичеллита. а – SiO_4 , б – CaO_6 , в – MgO_6

Группа оливина. Минералы и миналы.

Ромбические силикаты с формулой $\text{Me}^{2+}_2[\text{SiO}_4]$.

форстерит



хризолит(Fa_{10-30}), *гиалосидерит*(Fa_{30-50}), *гортонолит*(Fa_{50-70}),
феррогортонолит(Fa_{70-90})

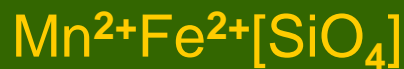
фаялит



либенбергит



кнебелит



тефроит



монтичеллит



кирштейнит



глаукохроит

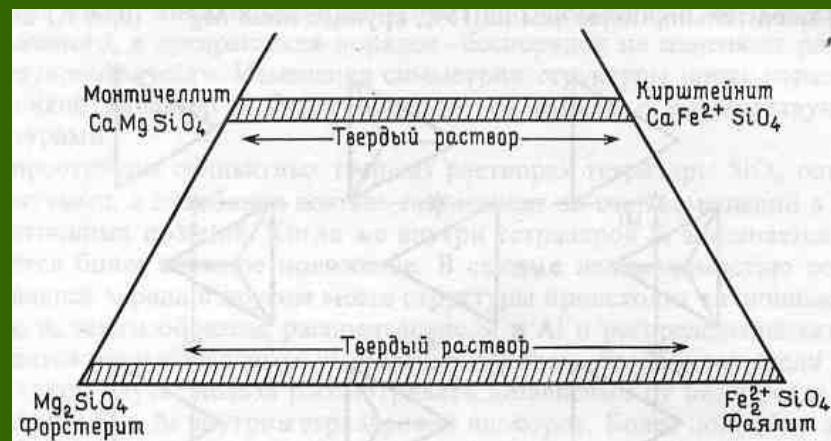


кальциооливин



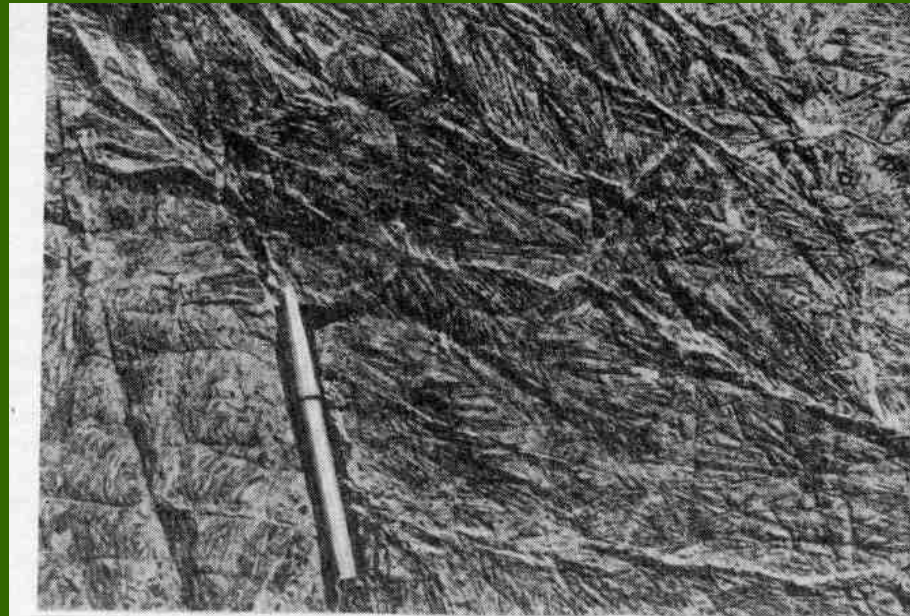
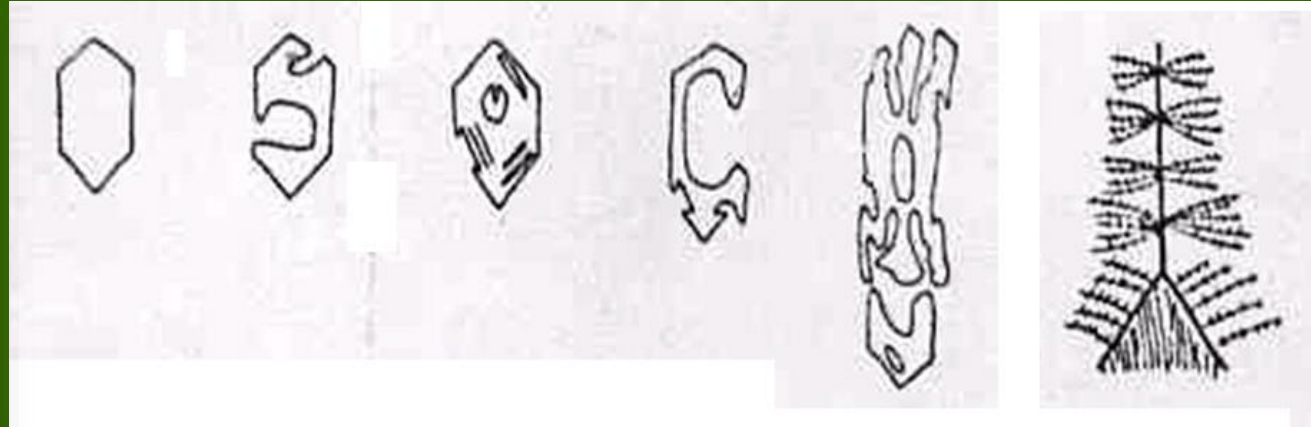
$T > 520^\circ\text{C}$ моноклинная модификация – ларнит)

$$\text{Fo}_{90} = \text{Fo}_{90} = \text{Fa}_{10} = f = 0.10 = \text{Mg\# } 0.90$$



Группа оливина

Форма кристаллов зависит от условий кристаллизации



Коматииты Абитиби, Канада

Группа оливина

Ряд форстерит-фаялит.

Свойства меняются
в широких пределах
и зависят от
железистости
минерала (цвет,
показатели
преломления, угол
оптических осей,
плотность).

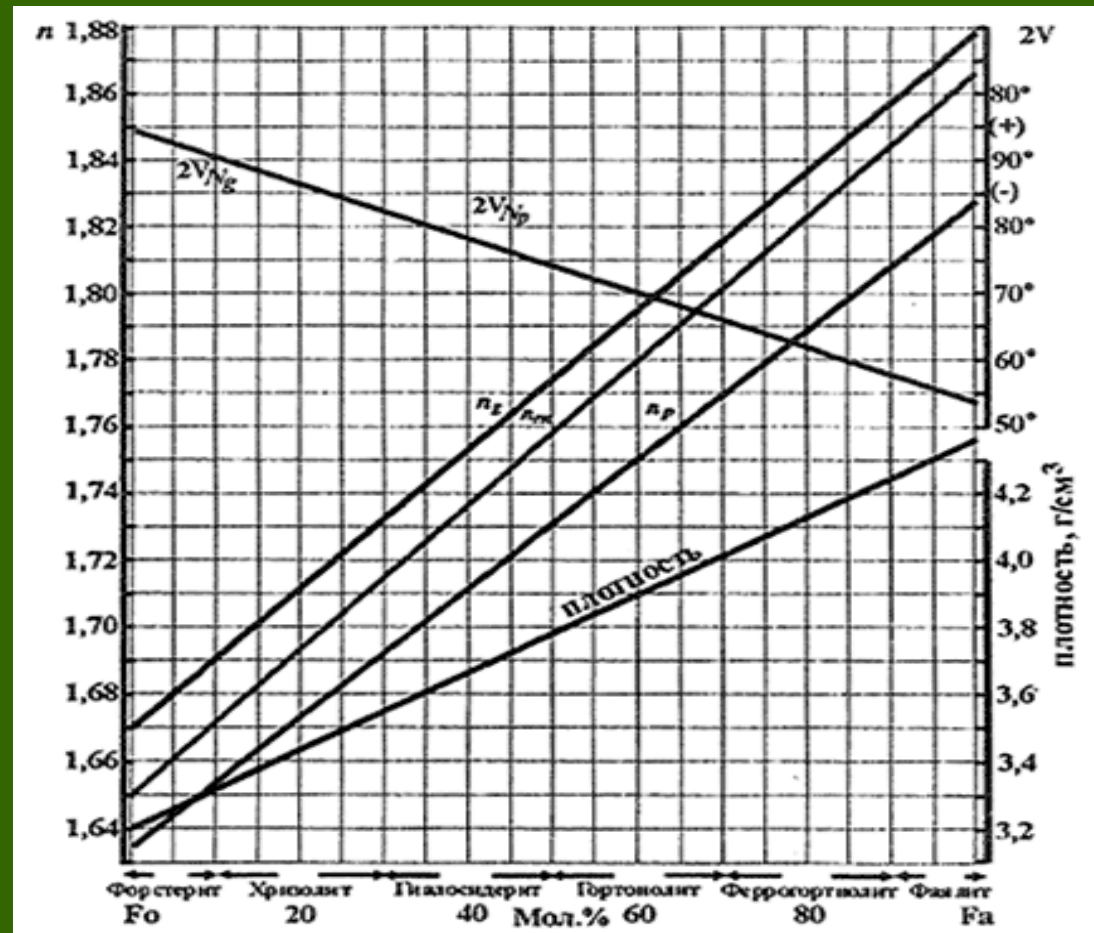
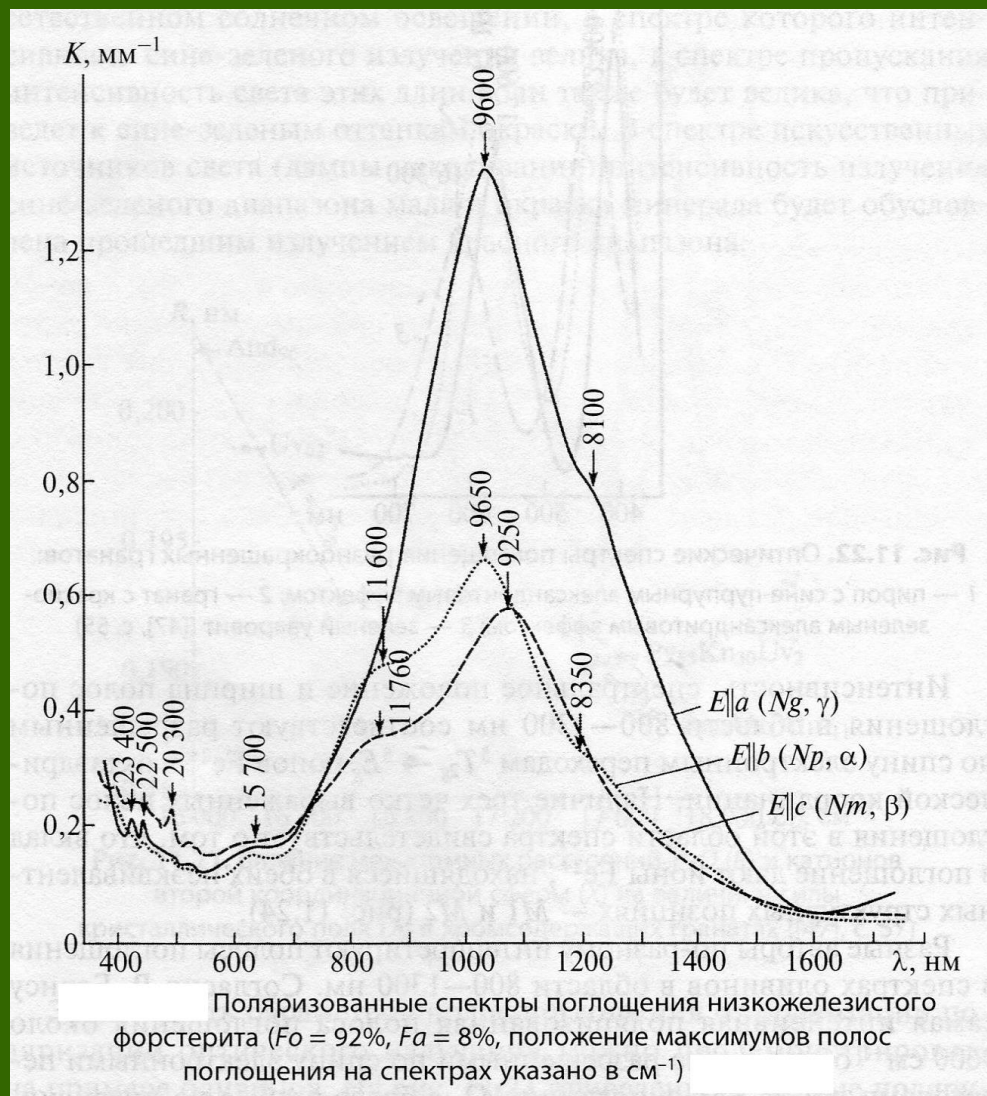


Диаграмма "состав-свойства" для
минералов гр.оливина. Треггер, 1958.

Влияние состава на цвет оливина



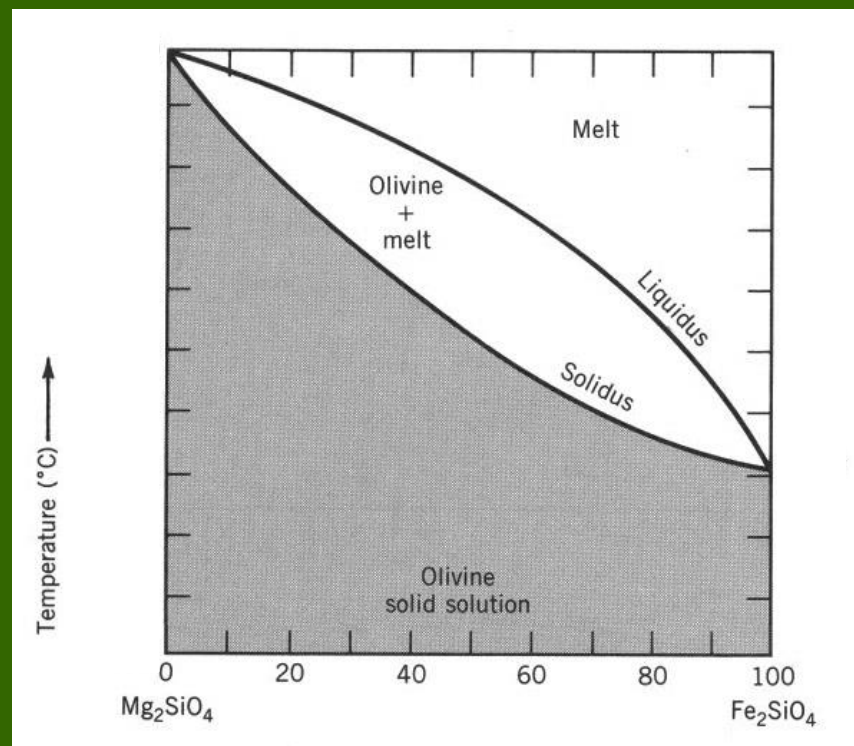
Согласно Р.Бернсу, самая интенсивная полоса 9600 см^{-1} - обусловлена переходами у Fe^{2+} в позиции M2, а более слабые полосы в области 11600 и 8250 см^{-1} - связаны с Fe^{2+} в позиции M2.

Группа оливина

Ряд форстерит-фаялит.

Оливин – важнейший минерал земной коры и мантии, обычно первая ликвидусная фаза.

По мере снижения $T_{кр}$ пород и увеличения их кремнекислотности (ультраосновные → основные → кислые) возрастает железистость оливина.



Fo₉₄ - $T\ 1420 \pm 20^0\ C$; Fo_{93.5} - $T\ 1400 \pm 20^0\ C$;
Fo_{92.2} - $T\ 1350 \pm 20^0\ C$; Fo_{91.5} - $T\ 1270 - 1210^0\ C$;
Fo₉₀ - $T\ \sim 1200^0\ C$

Группа оливина

Примеси и магнезиальность – важные типоморфные признаки.

Характерные примеси – Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} .

Магматический оливин всегда содержит Ca, Ni, Cr.

$\text{Mg}^{2+} (\text{Ni}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ca}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$

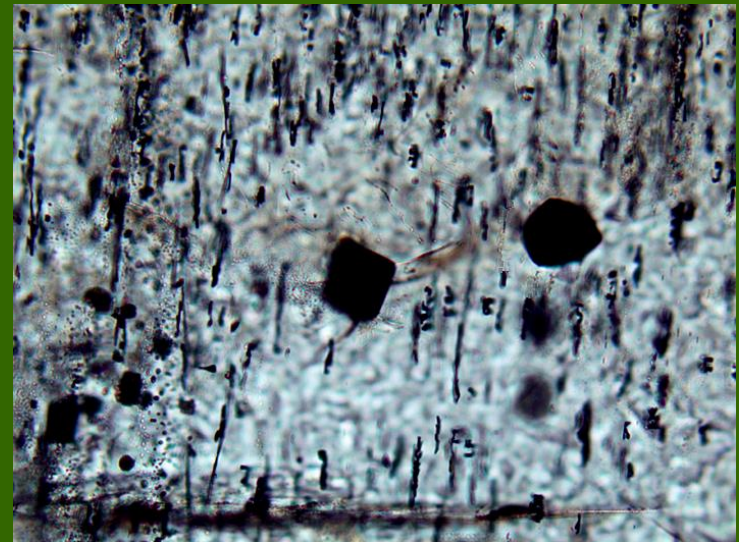
Индикатор степени дифференциации: Mg#, Mn, Ni/Co.

Индикатор T – Mg#, Ca.

При перекристаллизации оливин часто стремится к повышению магнезиальности и «очищению» от примесей.

Почему магматический оливин нередко непрозрачный, сероватый? Потому что испытал распад твёрдого раствора с обособлением тончайших ламелей хромшпинели.

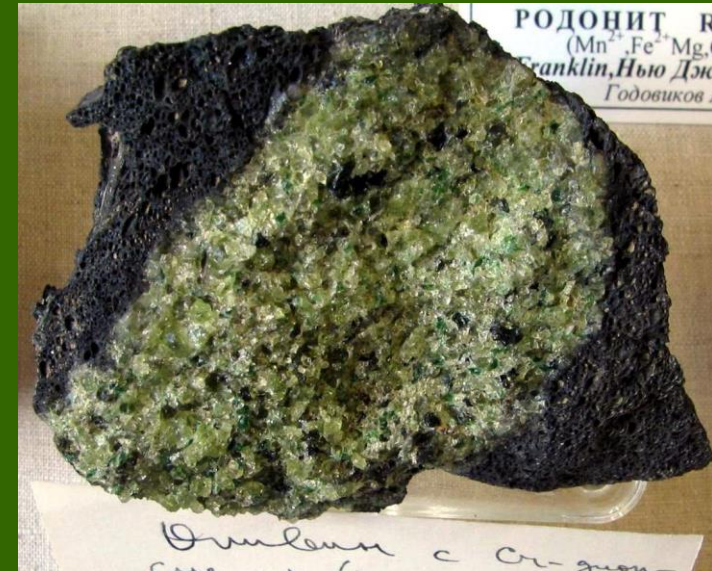
Ламели распада хромшпинелида и продукты их перекристаллизации



Группа оливина

Минералы гр. оливина – типичные гипогенные минералы

- Метеориты (форстерит)
- Магматические породы. Роль минералов гр. оливина меняется от породообразующих в ультраосновных и основных породах (форстерит) до акцессорных в кислых (фаялит)
- Карбонатиты и магнезиальные скарны (форстерит; ***Fo до 100!***); в некоторых скарнах формируется тефроит
- Региональный и контактовый метаморфизм (обычно форстерит, при метаморфизме железистых или марганцовистых толщ образуются фаялит и тефроит)
- Монтичеллит – кимберлиты, карбонатиты, скарны



Группа оливина

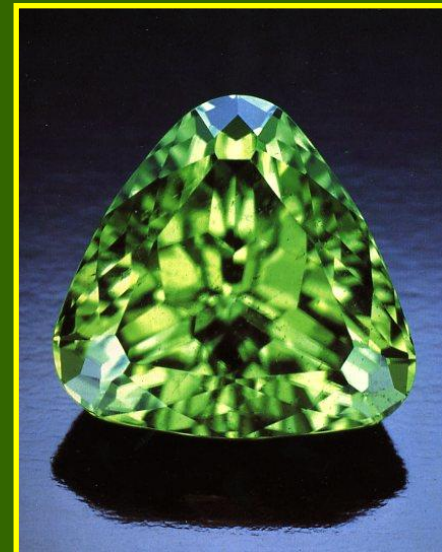
Изменения оливина

Оливин часто изменяется уже в магматическом расплаве, замещаясь пироксеном $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4] + \text{SiO}_2$ (из расплава) $\rightarrow \text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (фаялит при магматических параметрах равновесен с кремнезёмом, благодаря чему фаялит довольно типичен для кремнекислых магматитов повышенной щёлочности (например, гранитов-рапакиви)).

Оливин, особенно магнезиальный, под действием гидротермальных растворов легко серпентинизируется, отальковывается. В корях выветривания оливин и серпентин переходят в нонтронит и бейделлит (гр. смектитов).

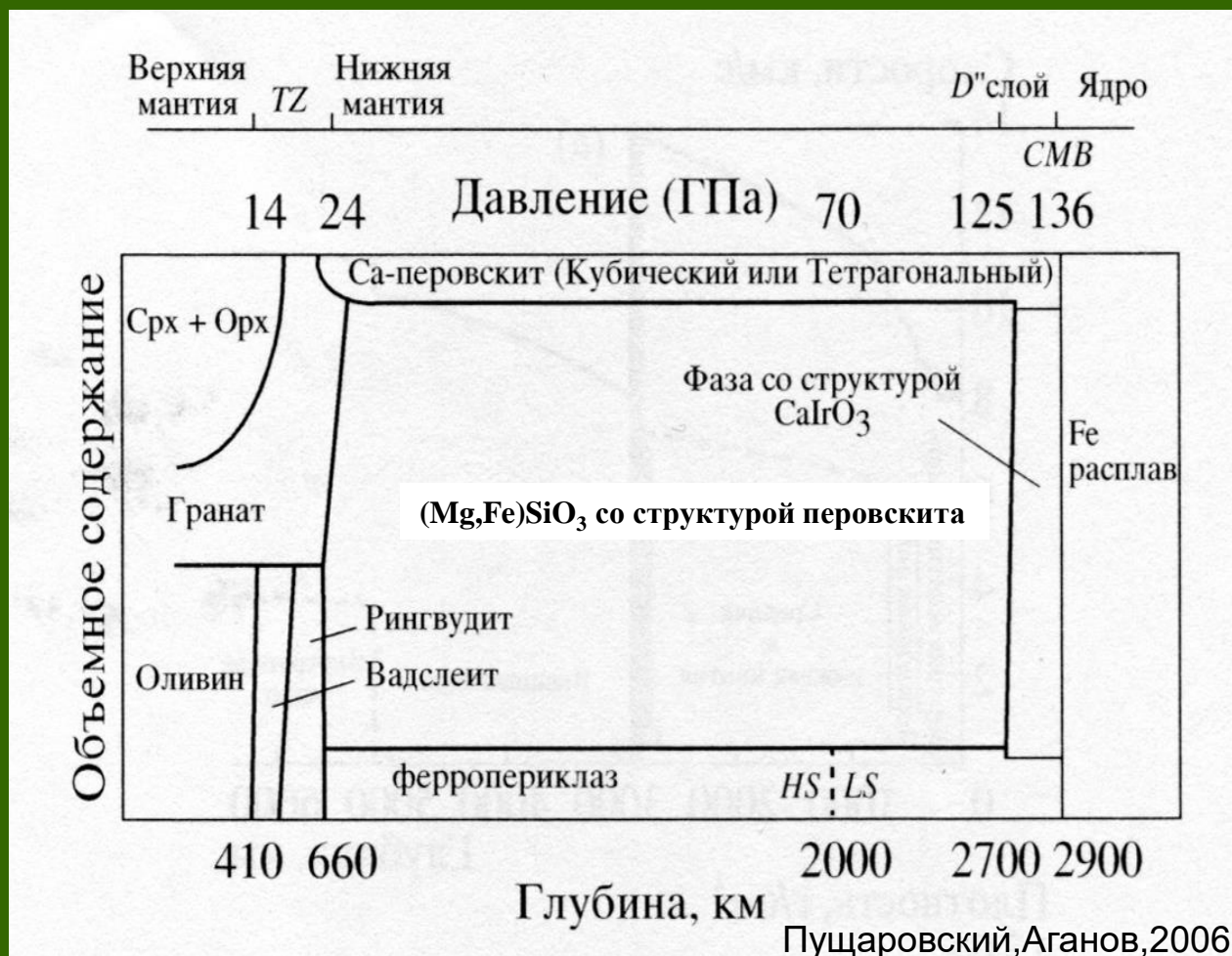
Значение

Форстерит - производство огнеупоров, хризолит – ДК; тефроит – может рассматриваться как руда на Mn. При изменении УО пород образуются м-я талька, асбеста, облицовочного серпентинита. Коры выветривания по УО породам – месторождения Ni, Co, Mn.



Оливин – важнейший минерал верхней мантии.

В переходной зоне между верхней и нижней мантией структура оливина трансформируется и он переходит в вадслеит (~410 км), а затем в рингвудит со структурой шпинели (~520 км).



Исследователи глубин Земли –
Вадсли, Ринвуд, Мейджер

Включение рингвудита размером 40 микрон было обнаружено в алмазе, найденном в 2008 году в Бразилии.

В исследованном зерне рингвудита оказалось около 1,5 мас.% воды (в гидроксильной форме).

Благодаря возможности частичного замещения $O^{2-} \leftrightarrow (OH)^-$ вадслеит и рингвудит рассматриваются как потенциальные аккумуляторы воды в мантии.



Кристалл алмаза с включением рингвудита, Бразилия
<http://www.nature.com>

Ортосиликаты с дополнительными анионами

Группа гумита



$M = \text{Mg}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}$ (+ главные примеси Fe, Ti), $R = \text{F}^-, \text{OH}^-$.

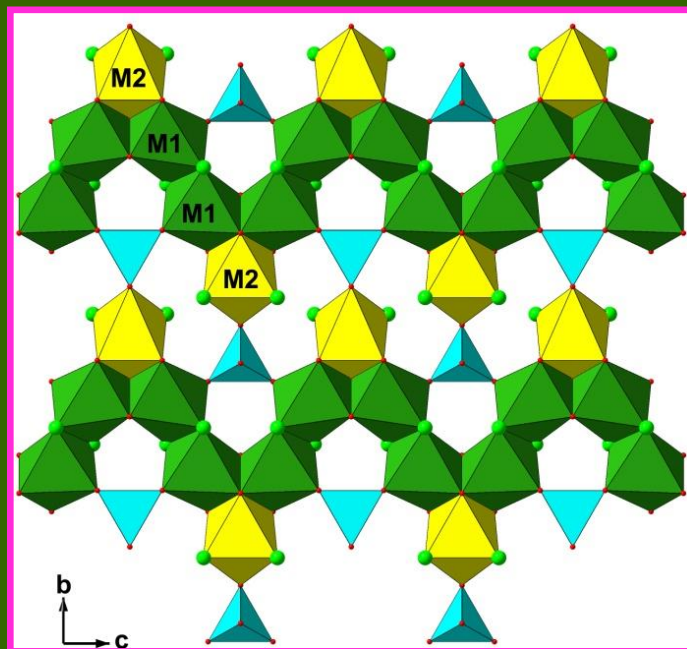
n — целое число от 1 до 4

Более 10 минеральных видов. Наиболее распространены магнезиальные фазы:

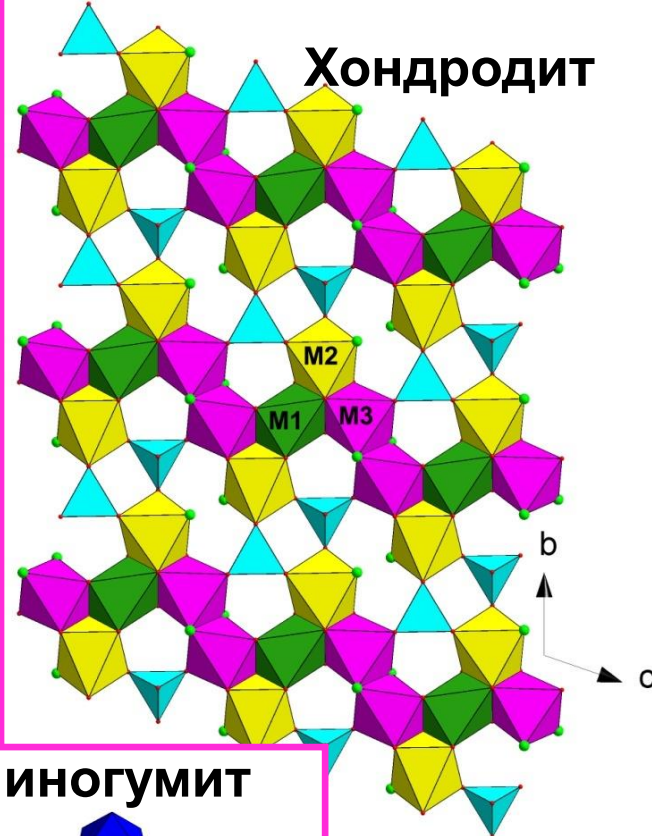
| | |
|---------------------|--|
| норбергит | $\text{Mg}_3[\text{SiO}_4]\text{F}_2$ |
| хондродит | $\text{Mg}_5[\text{SiO}_4]_2\text{F}_2$ |
| гумит | $\text{Mg}_7[\text{SiO}_4]_3\text{F}_2$ |
| клиногумит | $\text{Mg}_9[\text{SiO}_4]_4\text{F}_2$ |
| гидроксилклиногумит | $\text{Mg}_9[\text{SiO}_4]_4(\text{OH})_2$ |

Норбергит

Оливиноподобные
структуры
минералов группы
гумита

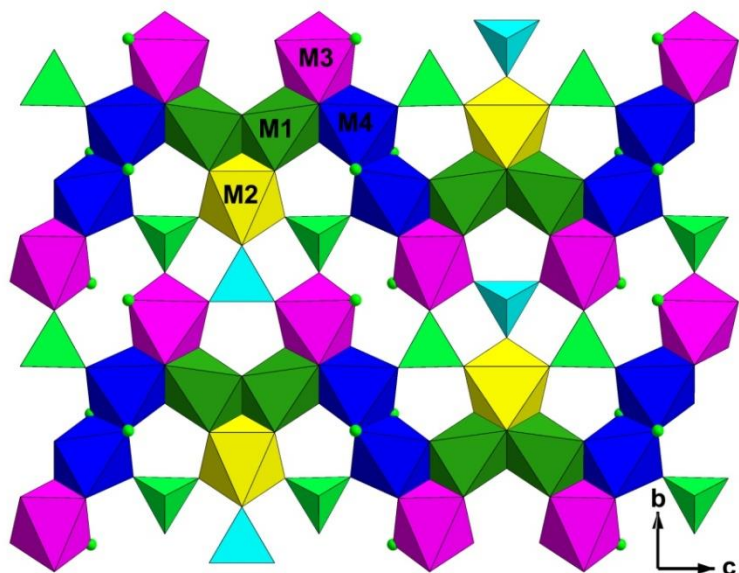


Хондродит

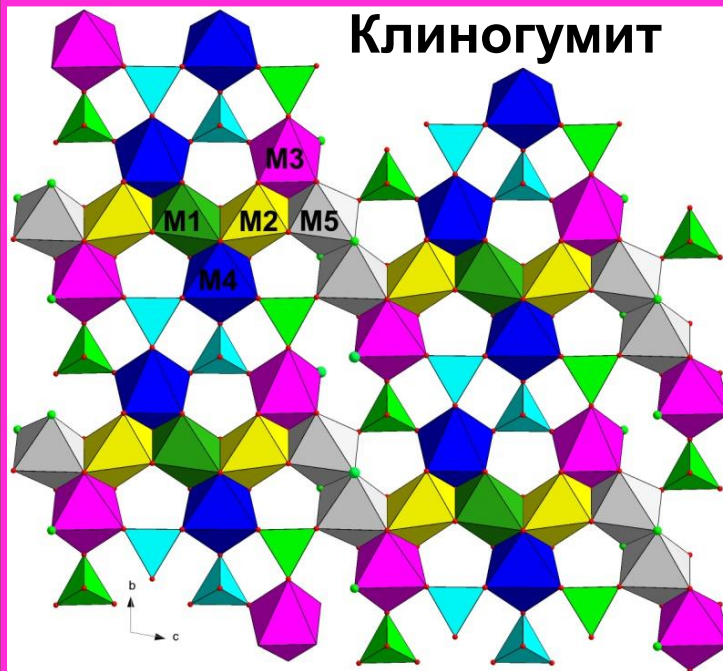


Зеленым шарикам
соответствуют (F,OH)
позиции

Гумит



Клиногумит



Топаз



Изоморфизм $\text{F}^- \leftrightarrow (\text{OH})^-$, а также
 $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$

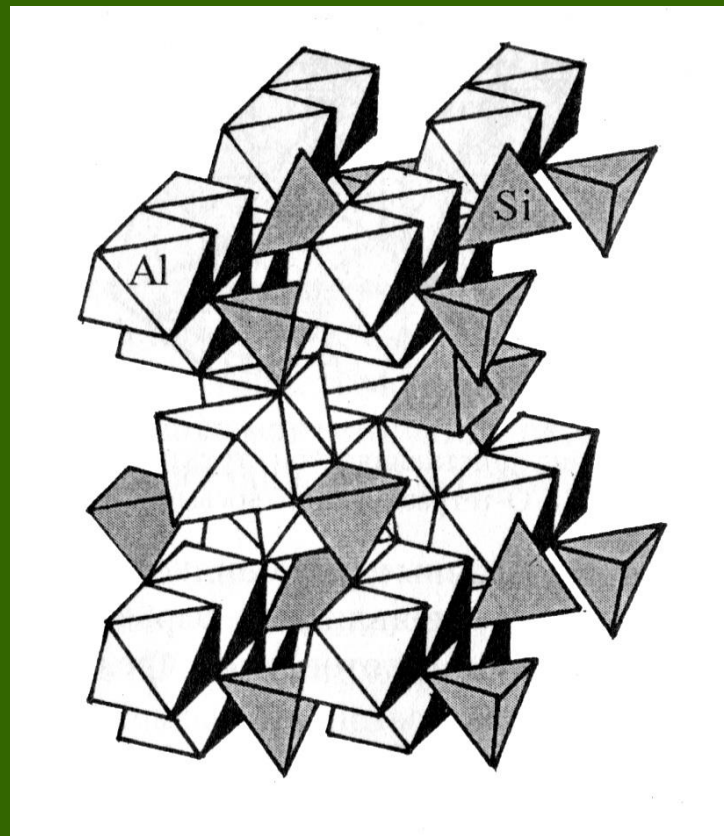
Ромбическая сингония.

Ионы O^{2-} вместе с добавочными анионами F^- ($\text{OH})^-$ образуют четырехслойную ПУ АВАС.

Ослабление связи в слоях с (F,OH) приводит к совершенной спайности по (001).

Al – 1/3 ОП Si – 1/12 ТП

Пары октаэдров $\text{AlO}_4(\text{F},\text{OH})_2$, связанных ребрами, соединяясь SiO_4 -тетраэдрами образуют зигзагообразные цепочки вдоль с, чем объясняется тенденция образовывать вытянутые кристаллы.



Топаз

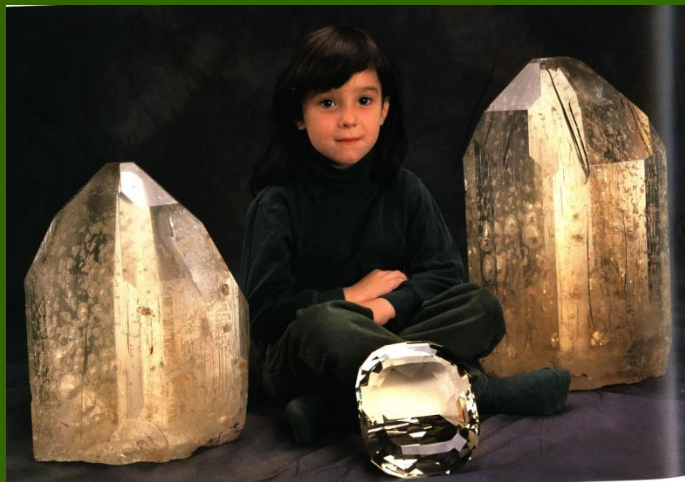
Характерны хорошо образованные, часто весьма крупные призматические кристаллы (Волынь - до 120 кг). Известно более 140 простых форм.

Пегматиты – хорошо развита грань пинакоида (001), которая может доминировать среди граней головки.

Грейзены и гидротермалиты – слабое развитие пинакоида (001) или полное его отсутствие. На гранях

призмы характерна штриховка.

Встречается в виде шестоватых и радиально-лучистых агрегатов



Топаз

Природа окраски топаза:

1. Окраска связанная с электронно-дырочными центрами.

Желтый и красноватый цвет - F-центры (вакансия фтора или гидроксила, захватившая электрон).

Голубой – спаренный анионные вакансии с одним или двумя электронами.

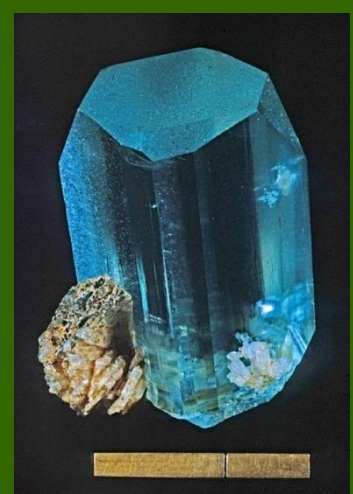
Дымчатые тона - дырочные центры типа O^-

2. Окраска связанная с примесью Cr^{3+} - *устойчивая розовая и розово-фиолетовая окраска.*

3. Комбинированная окраска

Красно-оранжевая - Cr^{3+} + F-центр

Желтая - Cr^{3+} + дырочный центры O^-



Топаз

Топаз генетически связан с гранитоидами и сопровождающими их постмагматическими изменениями.

- Редкометалльные (литий-фтористые) граниты и их эффузивные аналоги (онгониты)
- Риолиты (редко)
- *Гранитные пегматиты*
- *Грейзены*
- Вторичные кварциты
- Гидротермальные образования (редко)

Накапливается в россыпях.

Топаз



Топаз – популярный ювелирный камень

Самый крупный ограненный голубой топаз «Бразильская принцесса» - 21327 карат (Музей естественной истории, Нью-Йорк); самый крупный ограненный золотисто-желтый топаз - 22895.5 карат (Смитсоновский институт, Вашингтон)

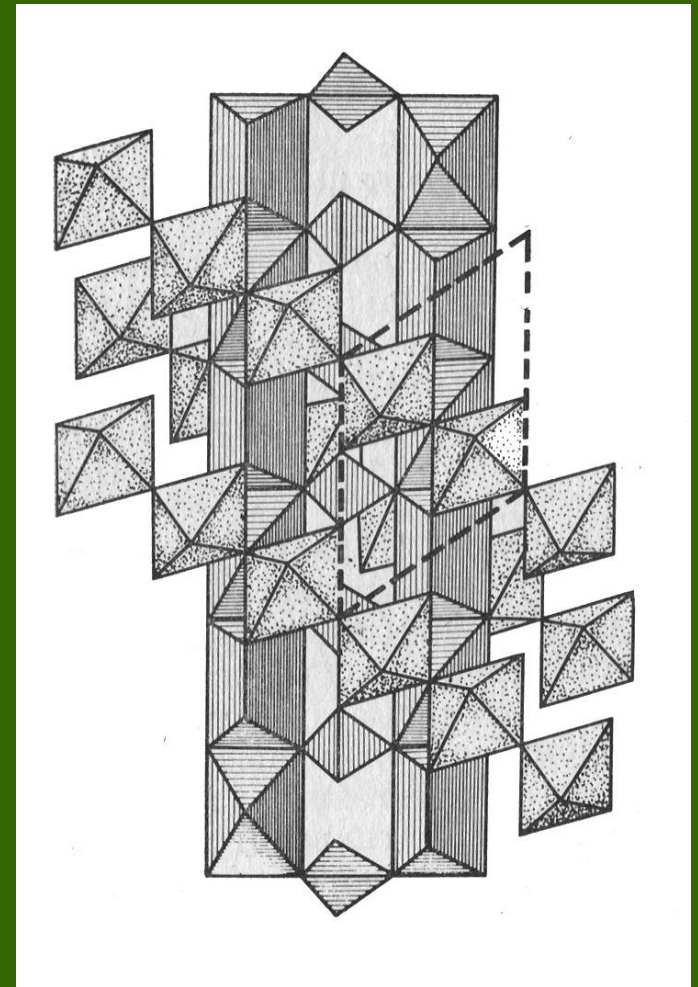
Топаз голубого цвета часто получают путем облучения нейтронами или электронами.

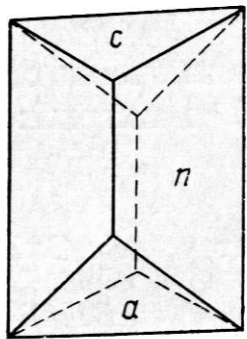
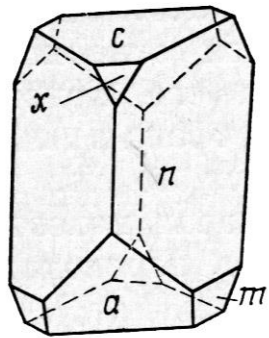
Титанит (сфен)



Вдоль оси вытянуты колонки семивершинников с Ca. Данные колонки связаны друг с другом SiO_4 -тетраэдрами и TiO_6 -октаэдрами, образуя сложные слои в плоскости (010).

Титаниту изоструктурен малаяит
 $\text{CaSn}[\text{SiO}_4]\text{O}$





Титанит (сфен)

Типичны конвертообразные кристаллы (сфен – от греч. «клин»), иногда столбчатые до игольчатых.

Двойники



Цвет

Белый, от желтого до коричневого (Fe^{2+} - Fe^{3+} ; Ti^{3+} - Ti^{4+}), изумрудно-зеленый (Cr^{3+}).

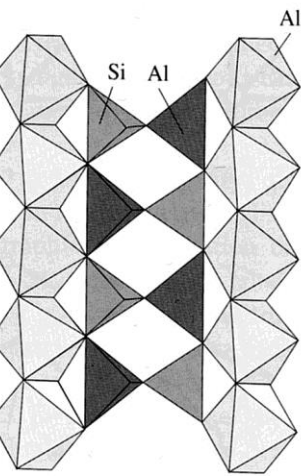
Типичный акцессорный минерал



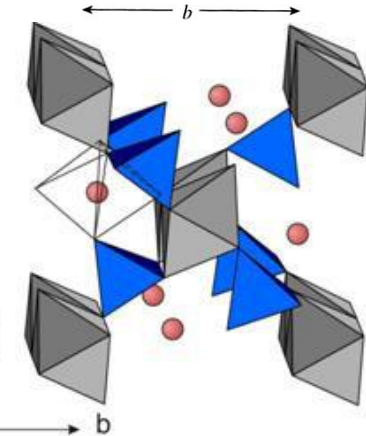
Полиморфные модификации $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$

В основе структуры кианита - искаженная ПКУ O^{2-} со слоями, параллельными (110). Часть AlO_6 -октаэдров формирует цепочки рутилового типа. Другая – находится вне цепочек. Октаэдры соединены изолированными SiO_4 -тетраэдрами. *Структура имеет слоистый мотив.*

(a)



(b)



(c)

Силлиманит - рутилоподобные цепочки AlO_6 -октаэдров вытянуты вдоль оси c и соединены с цепочками чередующихся поочередно SiO_4 - и AlO_4 -тетраэдров, которые формируют ленточный мотив. Тетраэдры с Al несколько крупнее тетраэдров с Si, поэтому можно считать их неравноценными и выделить изолированные SiO_4 -тетраэдры. Таким образом, силлиманит занимает промежуточное положение между островными силикатами и ленточными алюмосиликатами.

Андалузит - рутилоподобные цепочки AlO_6 -октаэдров вытянуты вдоль оси c и соединены изолированными SiO_4 -тетраэдрами таким образом, что входящие в оставшееся пространство дополнительные атомы Al приобретают пятерную координацию.

Кианит

Кианит — от греч. «кианос» - темно-синий. Синоним *дистен* связан с сильной анизотропией твердости (от греч. «двоякосопротивляющийся»).



Бесцветный,
зеленый (Cr^{3+}),
синий (Ti^{3+} - Ti^{4+} или
 Fe^{2+} - Fe^{3+}). Окраска
часто зональная.

Зональные кристаллы кианита.



Кианит в кварце. Бразилия.

Андалузит и силлиманит

Андалузит – по месту первой находки

Силлиманит – в честь амер. проф. Б.

Силлимана

Для андалузита типичны примеси Mn^{3+} до 7 мас. % и Fe^{3+} до 10 мас. %.

Андалузит с секториальным распределением включений графита - хиастолит



Андалузит. Бавария, Германия. Высота ~18 см.



Силлиманит, Roveredo, Швейцария



Андалузит (хиастолит). Китай

Все три полиморфные модификации $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ – типичные гипогенные минералы.

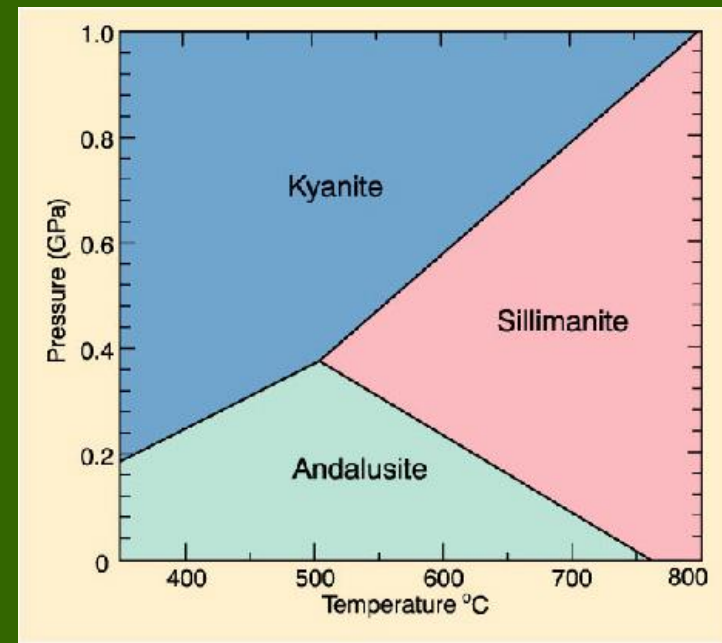
Образуются в гранитных пегматитах (в условиях избытка глинозема или дефицита кремнезема), в метасоматитах (грейзены, вторичные кварциты).

Характерны для метаморфических пород.

Типичны параморфозы.

Могут замещаться мусковитом, каолинитом и др. фазами. Силлиманит при T более 1500°C переходит в муллит $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$.

Все три минерала – сырье для изготовления жаропрочных и кислотоустойчивых материалов. Потенциальные источники Al.

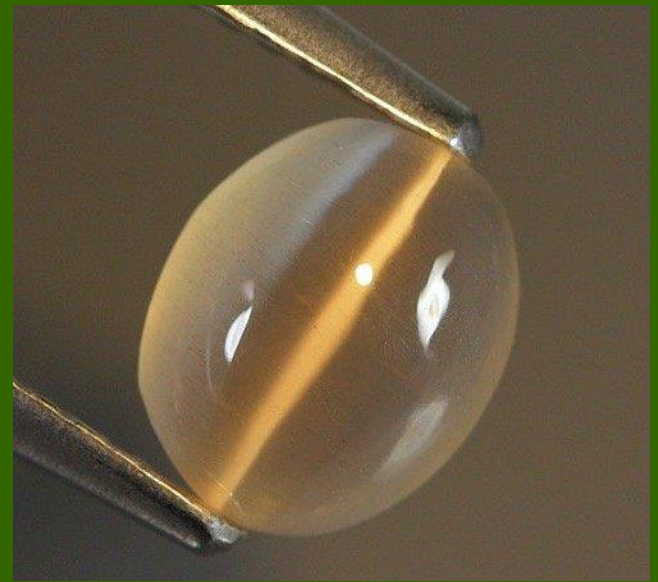


Параморфоза кианит по андалузиту (хиастолиту). Кейвы, Кольский п-ов, Россия.

Полиморфные модификации $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ - драгоценные камни!



Кианит



Силлиманит



Андалузит

Ставролит – от греч. «ставрос» - крест



Структура близка ПКУ атомов О. В плоскости, перпендикулярной оси *b*, чередуются слои кианитового типа со слоями $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_4$ -тетраэдров и AlO_6 -октаэдров.

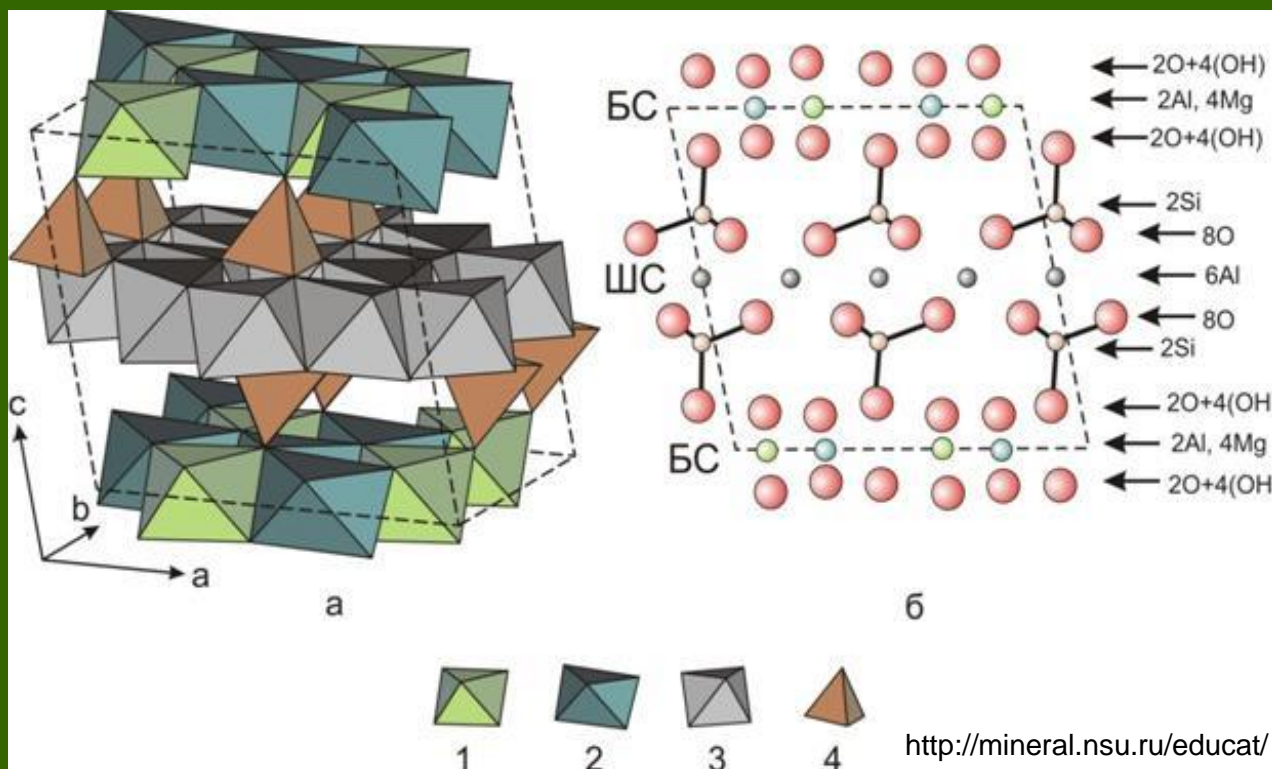
Двойники и тройники.
Эпитаксия с кианитом.

Типичный минерал средних ступеней метаморфизма.



Хлоритоид — назван из-за сходства с хлоритами

$(\text{Mg,Fe})_2(\text{Al,Fe})\text{Al}_3[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_4\text{O}_2$



1 - $(\text{Al,Fe}^{3+})(\text{OH})_4\text{O}_2$ -
октаэдр; 2 -
 $(\text{Mg,Fe}^{2+})(\text{OH})_4\text{O}_2$ -
октаэдр; 3 - AlO_6 -
октаэдр; 4 - SiO_4 -
тетраэдр.

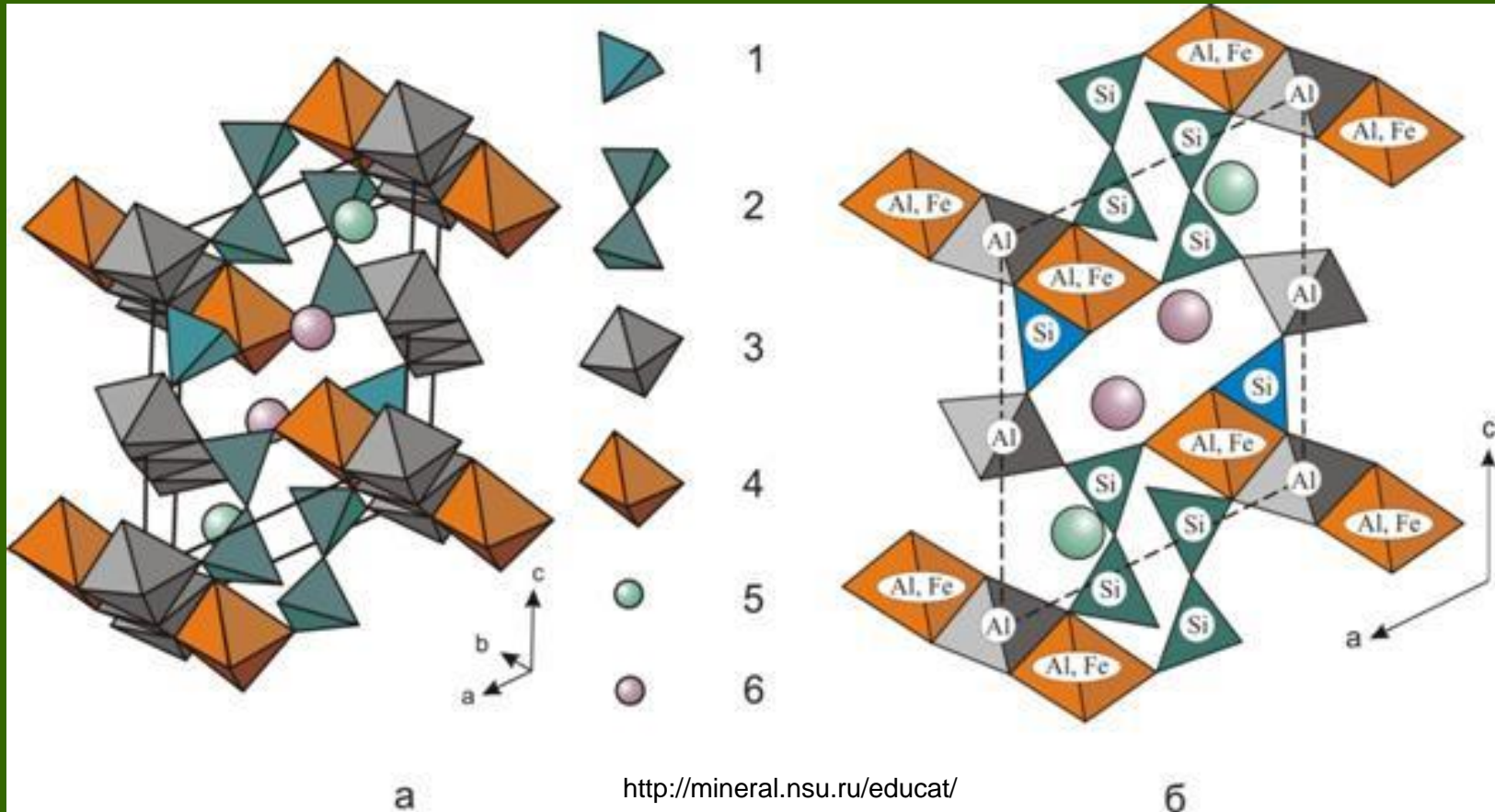
*ШС — шпинелеподоб-
ный слой, БС —
бруситоподобный
слой.*

Структура слоистая, но SiO_4 -тетраэдры изолированы — хлоритоид островной силикат. Благодаря сильной связи между слоями хлоритоид имеет высокую твердость (6,5), что отличает его от слоистых силикатов.

Типичный минерал начальных и средних ступеней метаморфизма.

Орто-диортосиликаты

Надгруппа эпидота. $A_2B_3[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$



Кристаллическая структура эпидота.

1 – SiO_4 -тетраэдры, 2 – Si_2O_7 -группы, 3 – AlO_6 - и $AlO_5(OH)$ -октаэдры рутилоподобных цепочек, 4 – AlO_6 - и/или FeO_6 -октаэдры (позиция, заселяемая в эпидоте Fe), 5 – Ca КЧ=7, 6 – Ca КЧ=8 (алланите КЧ повышается до 9).

Надгруппа эпидота

Моноклинные и ромбические силикаты (более 30 мин. видов (2020 г.)) с общей формулой $A_2B_3[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$, где А – Ca, Ce, Y, Sr, Pb; В – Al, Fe^{3+} , Mg, Mn^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} .

- Цоизит и клиноцоизит $Ca_2Al_3[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$
- Эпидот $Ca_2(Fe,Al)Al_2[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$
- Пьемонтит $Ca_2MnAl_2[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$
- Алланит (ортит)
 $(Ca,Mn)REE(Al,Fe^{3+},Fe^{2+},Mg)_3[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$

Схемы изоморфизма



Надгруппа эпидота

Эпидот – наиболее распространенный минерал надгруппы.

Характерны призматические кристаллы, игольчатые и радиально-лучистые агрегаты.

Для эпидота типична эпитаксия с клиноцоизитом, алланитом.

Между эпидотом и клиноцоизитом непрерывный изоморфный ряд.

Цвет определяется содержанием Fe, в некоторых случаях Cr, V.

Эпидот, клиноцоизит и цоизит – типичные продукты гидротермального изменения плагиоклазсодержащих пород, характерны для скарнов, метаморфических пород.



Эпидот, Австрия

Надгруппа эпидота

Алланит – за счет упрочения связи REE-O (по сравнению с Ca-O в эпидоте) отсутствует спайность. Наличие REE, а также примесей Th, U, Ti вызывают темную окраску и жирный блеск.

Наиболее распространен алланит-(Ce)
 $\text{CaCeAl}_2\text{Fe}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$. Известны алланит-(La), алланит-(Nd), алланит-(Y), ферриалланит-(Ce), ферриалланит-(La), ванадоалланит-(La).

Часто радиоактивный(!), метамиктный, с плеохроичными двориками.

Генезис

Алланит – акцессорный минерал гранитов, встречается в гранитных пегматитах, метасоматитах.



Рудник № 2, Улунтуй падь, Слюдянское м-е
флогопита, Иркутская область. <http://webmineral.ru>

Надгруппа эпидота

Цоизит



Разновидности:

- тулит (Mn^{2+})
- танзанит (V^{3+} ; обычно 0,1 мас.%)





Плеохроизм танзанита

Кристалл танзанита, 4,5
см. Мерелани, Аруша,
Танзания

Гр. везувиана

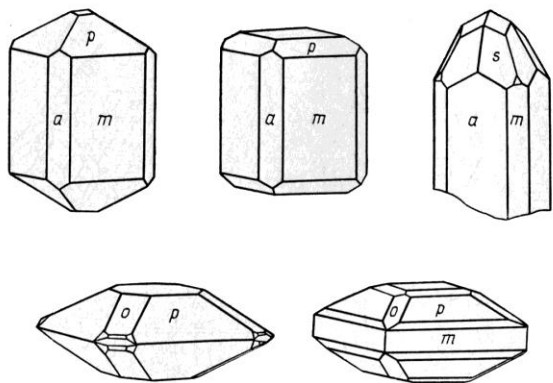
10 мин.видов (2019 г.). Тетрагональная сингония.

Везувиан – $\text{Ca}_{19}(\text{Al},\text{Mg})_{13}(\square,\text{B},\text{Al})_5[\text{SiO}_4]_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$

Примеси REE, B, Cr^{3+} , Ti, Be (в позицию Si).

Вилуит – $\text{Ca}_{19}(\text{Al},\text{Mg})_{13}(\text{B},\text{Al},\square)_5[\text{SiO}_4]_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4(\text{O},\text{OH})_{10}$

Везувиан – типичный метаморфический и метасоматический минерал, образование которого связано с изменением пород повышенной основности (известняки, доломиты, основные и ультраосновные породы).



Везувиан. Фушань, Китай.

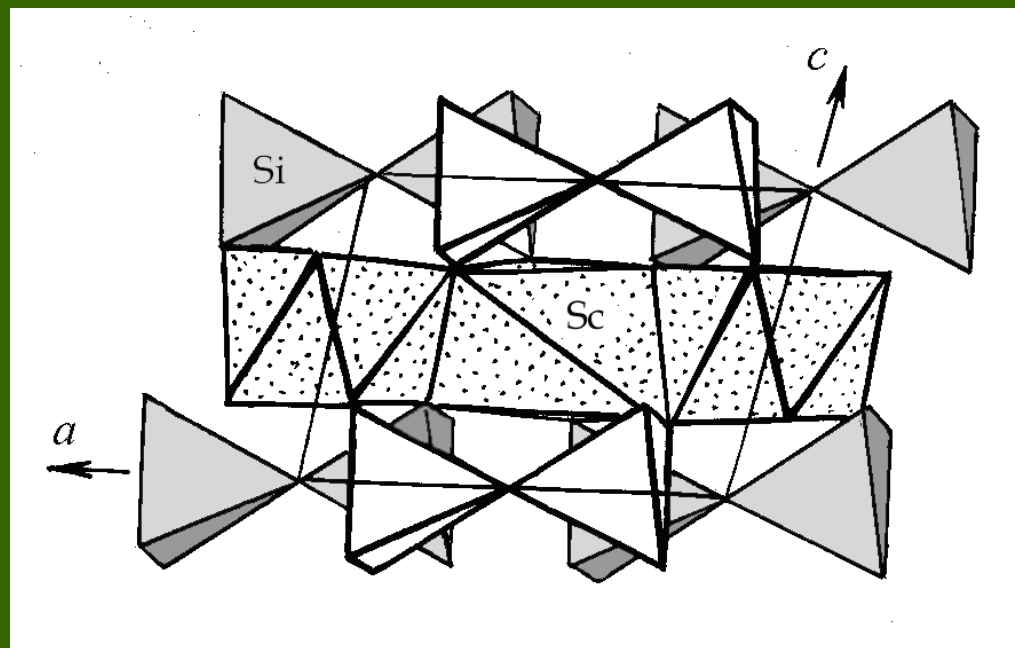


Bellecombe, Italy. www.mindat.org

Диортосиликаты

Тортвейтит $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$

Sc^{3+} входит в октаэдры, ребра которых несоизмеримы с ребрами Si-O-тетраэдров, что приводит к конденсации $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров с образованием несколько деформированных диортогрупп.



Гемиморфит



Сингония ромбическая.

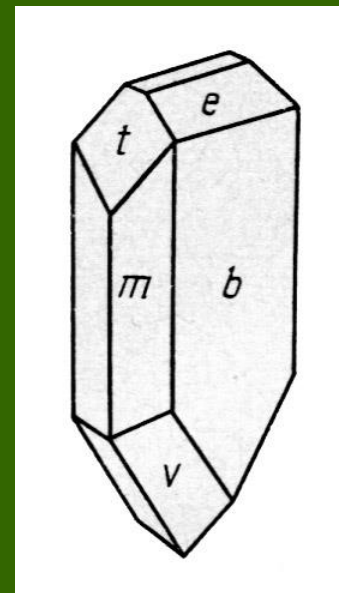
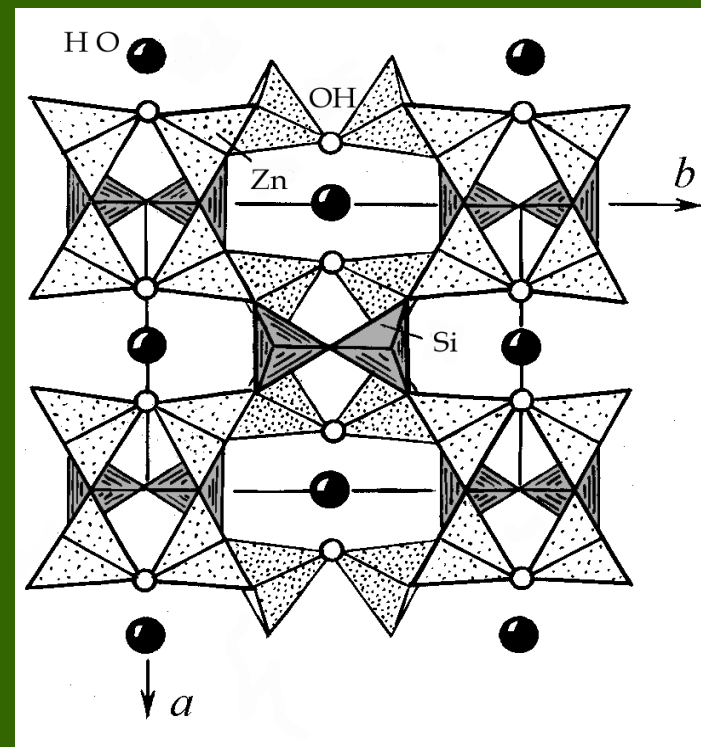
В структуре Zn находится в тетраэдрах, связанных диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

Такую же структуру имеет

берtrandит



Название гемиморфит (от греч. «геми» - половина, «морфо» - форма) связано с полярностью структуры и отчетливым гемиморфизмом кристаллов.



Вода в составе минералов

1) **конституционная вода** – входит в состав минералов в виде (ОН)-группы. Прочно удерживается в составе, ее удаление сопровождается разрушением структуры минерала.

2) **кристаллизационная вода**

2а) **кристаллогидратная вода** (например, вода в купоросах, в ряде боратов). Связь в структуре менее прочная, при нагреве минерала отделяется ступенчато, сопровождается структурными перестройками.

2б) **цеолитная вода**, располагается в полостях и каналах прочной кристаллической структуры. При нагревании уходит постепенно без изменения структуры минерала.

3) **адсорбционная вода** - межслоевая вода в глинистых минералах, вода в составе опала, вода удерживаемая на поверхности минерала, в межзерновом пространстве, в микропорах и трещинах. Удаляется легче всего.

Два типа воды в гемиморфите: (ОН)-группы, входящие в окружение катионов (*конституционная вода*) и молекулы H_2O , заполняющие крупные пустоты в структуре (*цеолитная вода*).

Потеря воды при нагревании до $T\ 400^\circ C$ происходит без значительных изменений структуры. При $T\ >500^\circ C$ удаляется (ОН) и структура разрушается.

Диортосиликаты

Ильваит (по по о. Эльба)



Ильваит – типичный минерал известковых скарнов, как правило связан с железными рудами.



Лампрофиллит $(\text{Na}, \text{Mn}^{2+})_3(\text{Sr}, \text{Na})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH}, \text{O}, \text{F})_2$

Мозандрит-(Ce) $(\text{Ca}_3\text{REE})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ca}_{0.5}\square_{0.5}\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$
(син. ринколит)

Аморфная или скрытокристаллическая разновидность - ловчоррит.

Типичные минералы щелочных пород и метасоматитов.



Диортосиликаты

Группа мелилита (от греч. мед).

Ряд окерманит (=акерманит) $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -
геленит $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$.

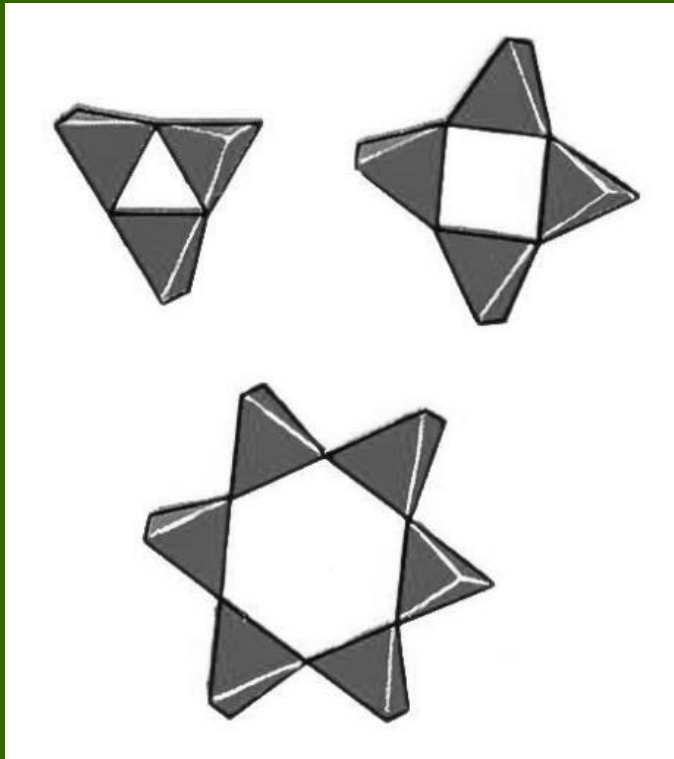
Кристаллическая структура образована сетками из чередующихся групп разноориентированных сдвоенных тетраэдров $[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7]$ и одиночных тетраэдров MgO_4 и AlO_4 .

Сетки связаны атомами Ca (или Na), окруженными 8 атомами кислорода.

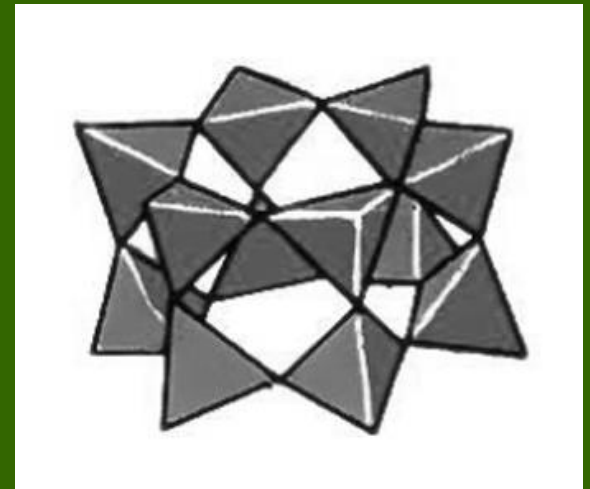
Являются породообразующими минералами щелочных ультраосновных и основных (базальты) пород, встречаются в метасоматически измененных карбонатных породах.

Кольцевые силикаты

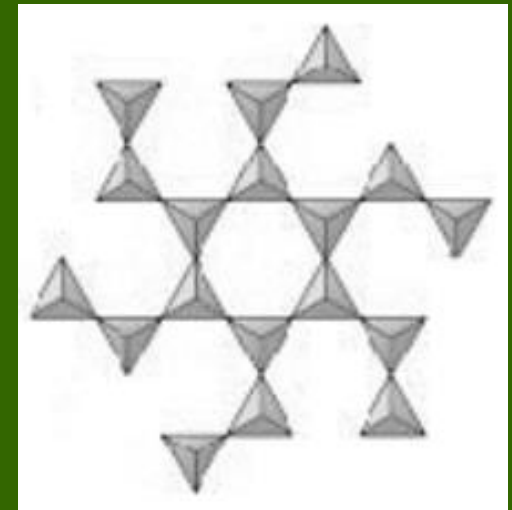
Радикал для обычных
колец $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]$



Тройное кольцо $[\text{Si}_3\text{O}_9]$, четверное
кольцо $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ и шестерное кольцо
 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$



Сдвоенное кольцо в
миларите $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$

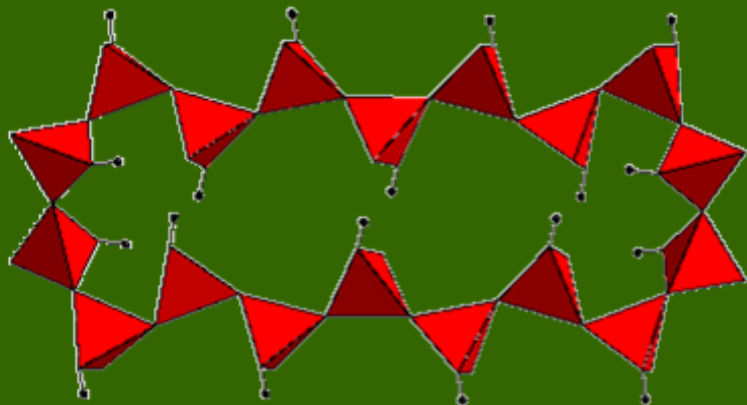


Разветвленное кольцо в
тяньшаните $[\text{Si}_{18}\text{O}_{54}]$

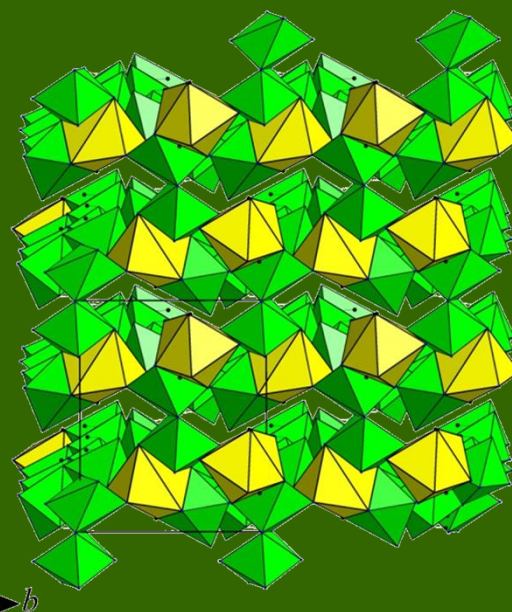
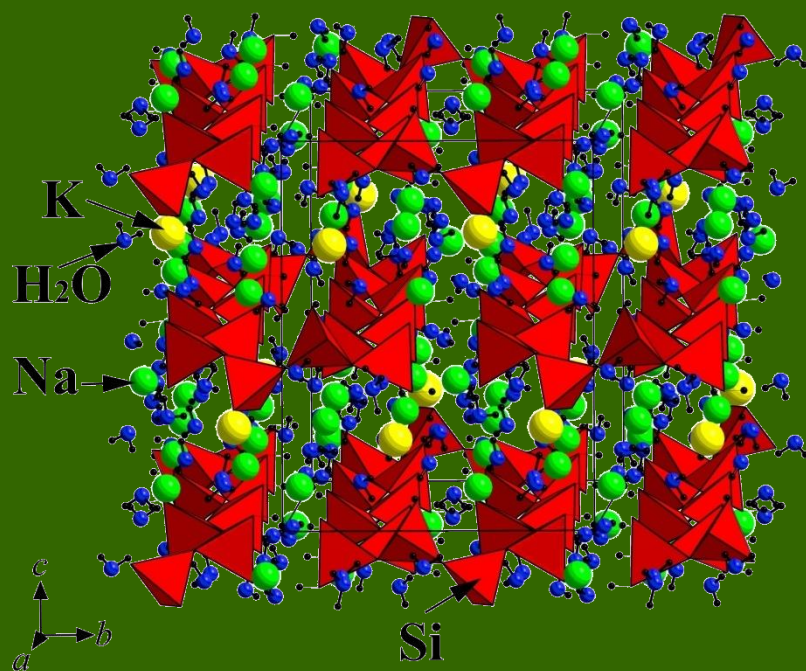
Мегациклит



Хибинский щелочной комплекс



18-членные эллиптические кольца Si-тетраэдров с диаметром $\sim 19 \text{ \AA}$.



Каркас из шести- и пятивершинников Na и семивершинников K

Кольцевые силикаты

Группа берилла.

берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

бацит $\text{Be}_3(\text{Sc},\text{Al})_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

пеззоттаит $\text{Cs}(\text{Be}_2\text{Li})\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

авдеевит $(\text{Na},\text{Cs})(\text{Be}_2\text{Li})\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

стоппаниит $\text{Be}_3\text{Fe}^{3+}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

джонкойвулит $\text{Cs}(\text{Be}_2\text{B})\text{Mg}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

индиалит $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$

Примеси в берилле: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Li, реже Mg, Cr^{3+} , V^{3+} , Sc^{3+} . В каналы могут входить Na, Cs, H₂O, Rb, K, а также He и Ar!

Изовалентный и гетеровалентный изоморфизм

О-берилл $\text{Al}^{3+} \rightarrow (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) + \text{R}^+$; Т-берилл $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{R}^+$

Морфология берилла



Beryl and its color varieties, 2005



Разновидности берилла

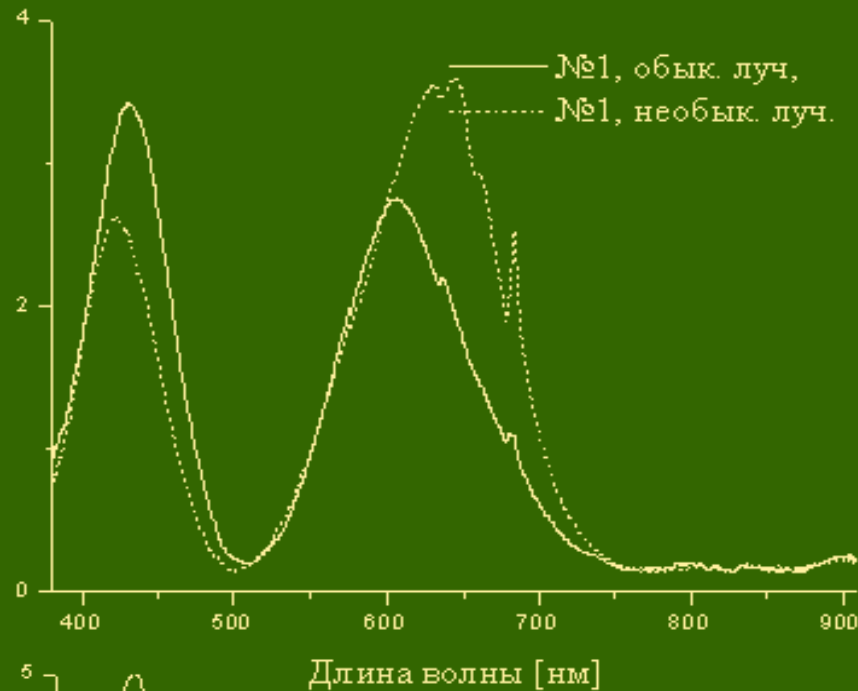
Изумруд – зеленая
ювелирная разновидность
Драгоценный камень



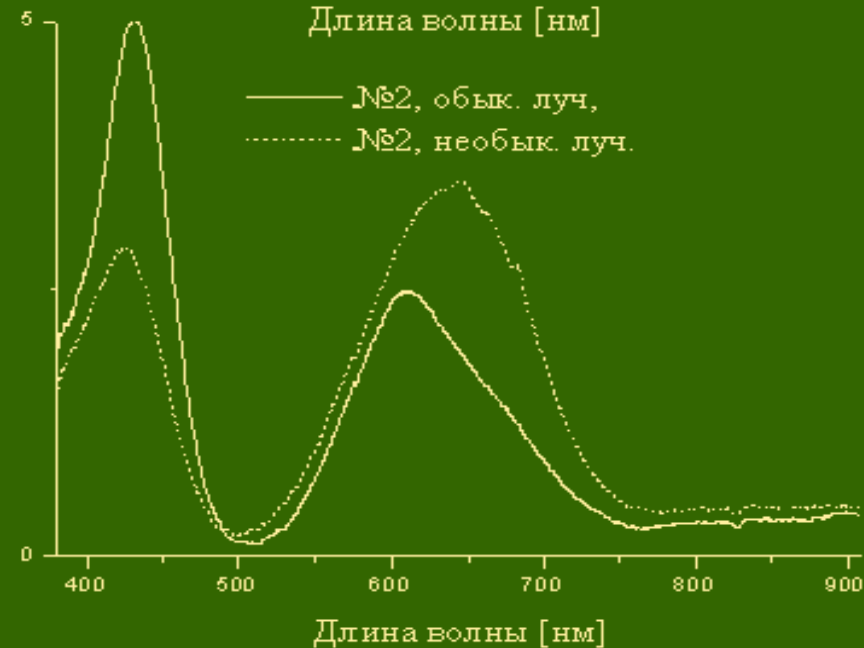
Окраска вызвана
примесью Cr (0,1 мас. %, редко до 2,0), иногда парой V+Cr, редко только V (до 3 мас. %).



Окраска изумруда



Спектр поглощения
колумбийского изумруда,
связанный с примесью Cr.



Спектр поглощения
колумбийского изумруда,
связанный с примесью V.

Разновидности берилла

Аквамарин – голубая, сине-зеленая разновидность.

Окраска связана с
вхождением в ОП Fe^{2+} и/или
переносом заряда в паре
 $\text{Fe}^{2+}_6 + \text{Fe}^{3+}_6$

Гелиодор – золотистый
берилл. Окраска - Fe^{3+}_4 или
 Fe^{3+}_6 (перенос заряд O^{2-} -
 Fe^{3+})

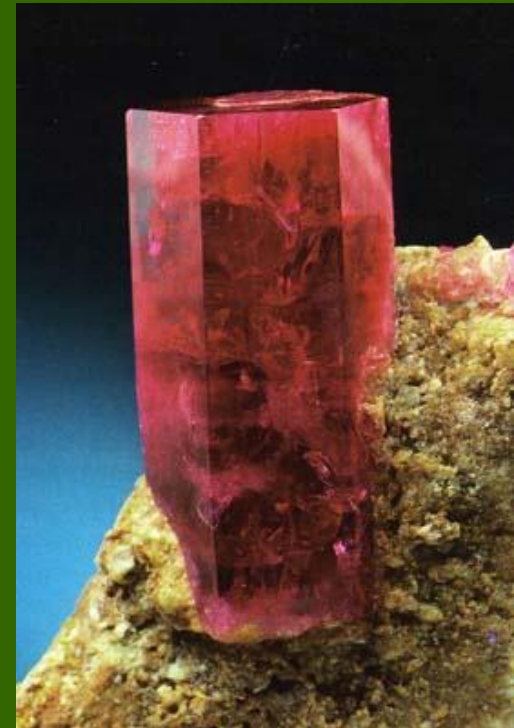


Разновидности берилла

*Воробьевит (морганит) —
Li,Cs-содержащий берилл.
Розовая окраска — Mn^{3+} в
искаженных октаэдрах*

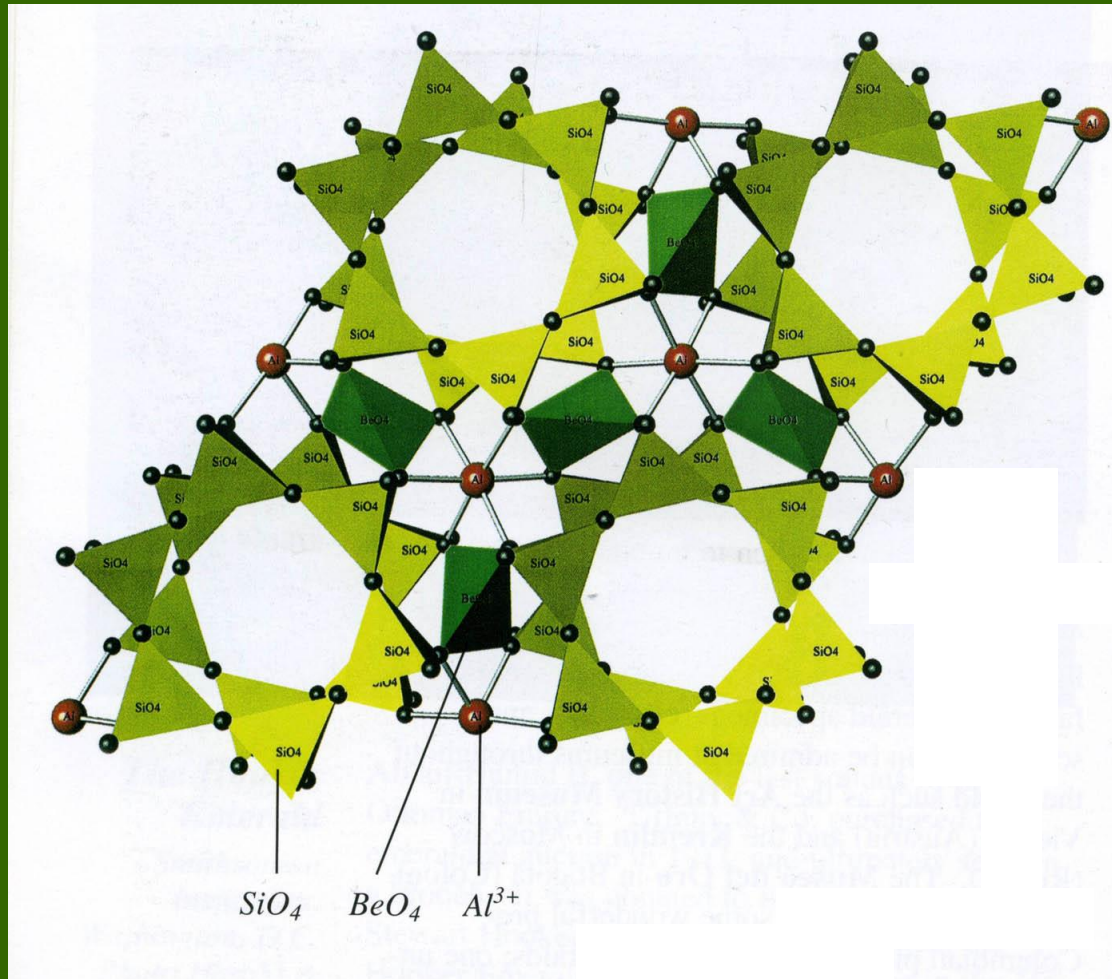
*Биксбит. Красная окраска —
 Mn^{3+}*

*Ростерит — водный Na,Li-
содержащий бесцветный
берилл*



Особенности структуры берилла

Шестерные кольца Si_6O_{18} связаны BeO_4 -тетраэдрами в гексагональные колонны, которые объединяются друг с другом через BeO_4 -тетраэдры и AlO_6 -октаэдры.



Особенности структуры берилла

Берилл можно рассматривать как:

1. кольцевой силикат - в структуре выделяются лежащие в плоскости (0001) изолированные шестичленные кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

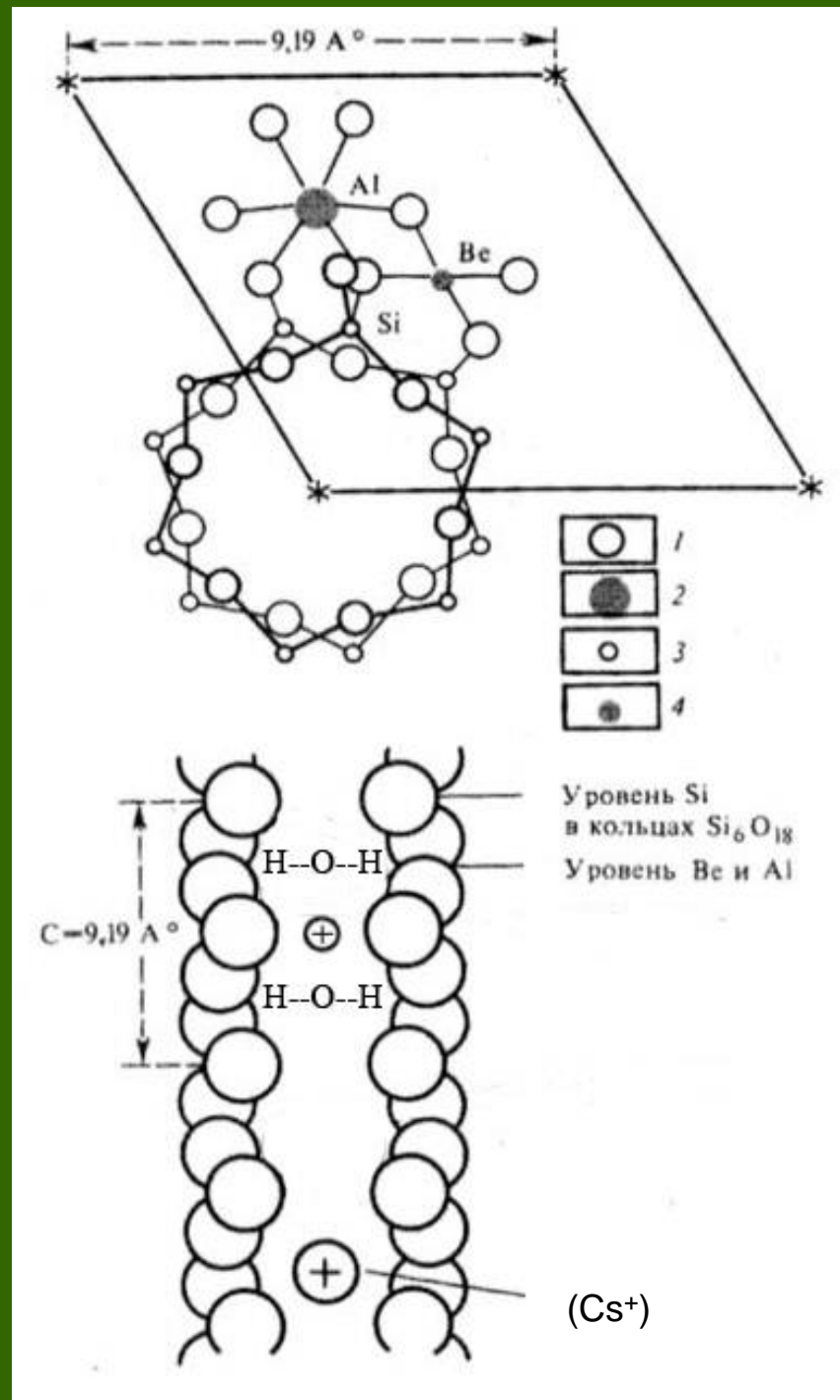
2. каркасный бериллосиликат Al - кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ соединены в единую каркасную постройку октаэдрами Al и тетраэдрами Be вдоль оси c ; через центры колец проходит ось 6-го порядка, одновременно являющаяся геометрической осью каналов диаметром от **2.5 до 5 Å** (в раздувах), в которых могут располагаться крупные низкозарядные катионы (**Na⁺**, K^+ , Rb^+ , **Cs⁺**) и/или молекулы H_2O , иногда в значительных количествах.

Особенности структуры берилла

Вместе с Cs в канал структуры берилла может входить Na. Наиболее крупные катионы Cs^+ находятся в раздувах каналов, а более мелкие катионы Na^+ — в пережимах.

Очень крупным катионам Cs достаточно координироваться атомами кислорода каркаса, ограничивающими канал, более мелкому же Na требуются для завершения координационного полиэдра еще два аниона.

Вода из каналов удаляется при T 900-1000°C без разрушения структуры. Это позволяет рассматривать берилл как **цеолитоподобный** каркасный бериллосиликат.



Берилл

Поскольку состав берилла широко варьирует, неоднократно предпринимались попытки классифицировать его разновидности по этому признаку, в первую очередь по содержанию щелочей, а также воды.

Четыре типа берилла (Гинзбург, 1955):

- 1) безщелочные или нормальные (сод. щелочей $< 0,5$ мас. %);
- 2) натриевые (Na_2O 0,5-2 мас. % и более);
- 3) литиево-натриевые с преобладанием Na;
- 4) цезиево-натриево-литиевые (Li доминирует над Na и присутствует около 1 % Cs_2O).

Существует связь между содержанием щелочных катионов и местом соответствующей разновидности берилла в эволюционной схеме пегматитовой системы. Так, ранний, высокотемпературный берилл большинства гранитных пегматитов содержит незначительные количества щелочей и воды, тогда как к поздним стадиям их содержания в целом растут.

Типичный «рудный» ранний берилл в гранитном пегматите. Портленд, Коннектикут, США.



Берилл

Редкометальные и особенно редкометально-самоцветные (где берилл кристаллизуется и при низких T , в миаролах) пегматиты характеризуются наибольшими вариациями химического состава берилла, вплоть до появления водно-натриевого берилла, высокощелочного воробьевита и даже пеззоттаита.

Переход от бесщелочной разновидности берилла к щелочным сопровождается закономерным изменением формы кристаллов: от столбчатой через изометричную к таблитчатой (характерна для воробьевита и ростерита).



Гелиодор и аквамарин. Минас Жерайс, Бразилия.

Воробьевит. Минас Жерайс, Бразилия.

Генезис берилла

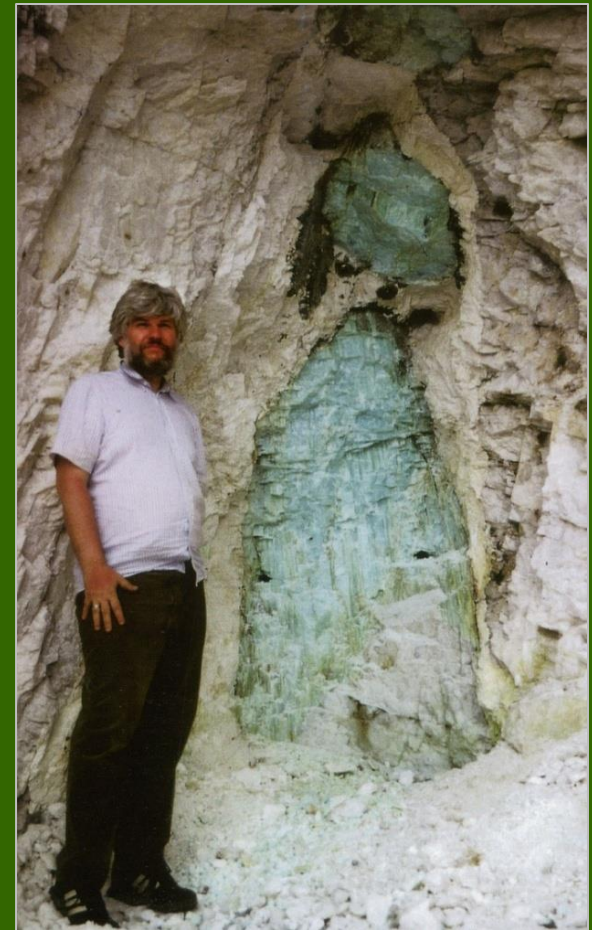
Распространенный минерал, образуется в широком интервале Т и Р.

При дефиците SiO_2 вместо берилла формируются фенакит, эвклаз $\text{BeAlSiO}_4(\text{OH})$, хризоберилл, бромеллит BeO .

Гранитные пегматиты

(Мадагаскар – кристалл берилла $18 \times 3,5$ м, масса 380 т)

Альбитизированные граниты



Генезис берилла

Метасоматиты грейзеновой формации (в том числе по ультрамафитам и черным сланцам)

Гидротермальные образования



Берилл. Шерловая Гора, Вост. Забайкалье. <http://geo.web.ru/druza/>



Изумруд, Колумбия



В 2001 году, в Бразилии, был добыт уникальный образец изумруда в породе общей массой более 380 килограмм. <http://www.latimes.com/local/california/la-me-adv-bahia-emerald-20150125-story.html>



Изумруд. Изумрудные копи, Ср. Урал. <http://geo.web.ru/druza/>

Значение берилла

Драгоценные камни.

Берилл – главный рудный минерал на Be. Другие рудные минералы - фенакит, берtrandит $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$, хризоберилл, гентгельвин $\text{Zn}_4[\text{BeSiO}_4]_3\text{S}$.

Be устойчив к коррозии, имеет низкую плотность как Al, но при этом тверже, упругий и более тугоплавкий. Он мог бы стать отличным конструкционным материалом, если бы не некоторые его свойства: 1) пыль Be и всех его соединений крайне токсична; 2) Be сильно рассеян в природе.

Be используется в высокотехнологичных производствах (атомная, космическая, электротехническая отрасли).

Be бронзы (сплавов Cu и 3-6% Be) – материал с очень большой устойчивостью к механической усталости, а также не дающий искр при механических ударах (изготовление инструментов для работы в шахтах, где существует опасность взрыва газа).

Значение берилла

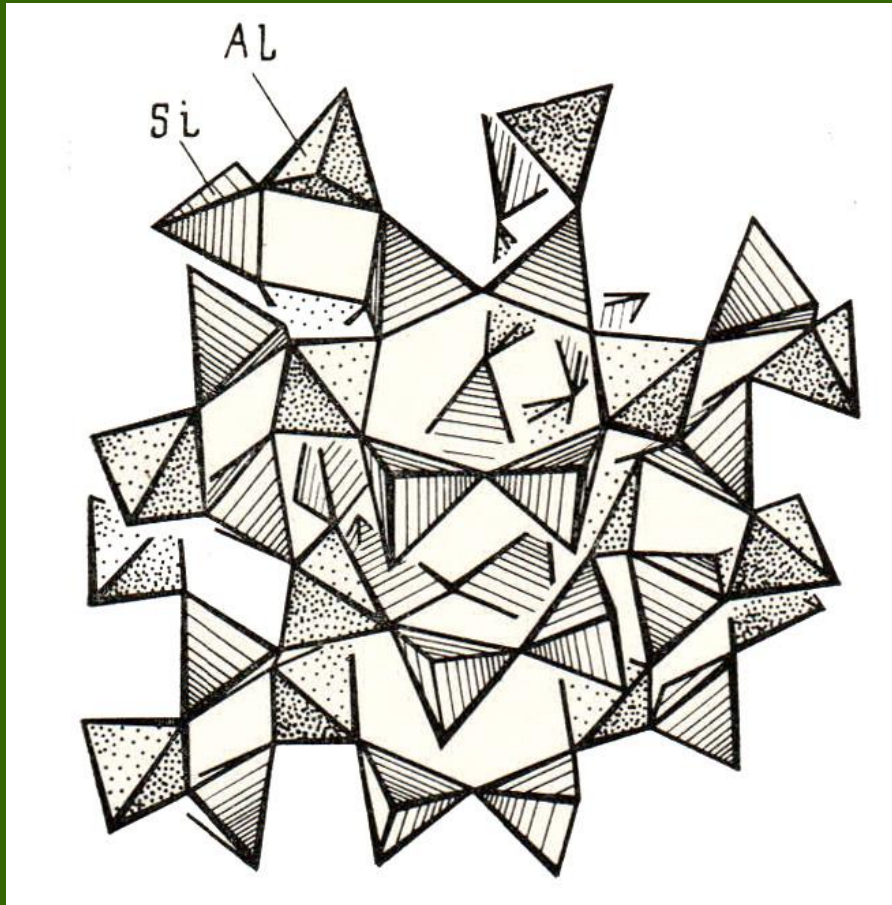
Другое направление - применение Be в ядерной энергетике. Be является неотъемлемой частью многих реакторов и тепловыделяющих элементов. Бериллию свойственны значительная радиационная стойкость, сохраняющаяся при очень высокой T, малое сечение захвата нейтронов и большое сечение их рассеяния. Рассеивая нейтроны, он изменяет направление их движения, возвращает в активную зону реактора, противодействует утечке и замедляет их скорость до величин, при которых цепная реакция протекает более эффективно. Из всех твердых материалов бериллий считается одним из лучшим замедлителем нейтронов.

Be способствует протеканию реакции, B – поглощает и останавливает ее.

Из Be изготавливались отражатели нейтронов для атомных бомб, позволяющие значительно уменьшить критическую массу делящегося материала.

В смесях с некоторыми радиоактивными нуклидами бериллий используется для изготовления ампульных источников нейтронов. Бериллометры на основе источников γ -квантов по реакции ${}^9\text{Be}(\gamma, n){}^8\text{Be}$

Кордиерит



Структура аналогична бериллу.

Шестерные кольца $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}$ связаны AlO_4 - и SiO_4 -тетраэдрами в гексагональные колонны.

Колонны объединяются друг с другом через AlO_4 - и SiO_4 - тетраэдры и $(\text{Mg,Fe})\text{O}_6$ -октаэдры.

Кордиерит



По характеру заселения тетраэдрических позиций выделяют два минеральных вида – *индиалит* (высокотемпературный неупорядоченный, гексагональная сингония – группа берилла) и собственно *кордиерит* (низкотемпературный упорядоченный, ромбическая сингония).

Степень упорядочения – показатель Т обр. и скорости охлаждения. Со степенью упорядоченности обратно коррелирует количество примеси Be!

В колоннах, как в берилле, могут располагаться H_2O и относительно крупные катионы - Ca^{2+} , Na^+ , K^+ .

Кордиерит – в честь французского минералога Кордье.

Синяя окраска связана с переносом заряда $\text{Fe}^{2+}_{\text{окт.}}$ - $\text{Fe}^{3+}_{\text{тетр.}}$ (синоним иолит – от греч. «иол» - фиалка).

Характерен сильный плеохроизм (синоним – дихроит от греч. «дихрос» - двухцветный).

Кордиерит – типичный метаморфический минерал, образующийся при повышении Т и Р за счет хлорита, граната, мусковита. Типичный минерал роговиков. Реже встречается в гранитных пегматитах, ассимилировавших богатые Al_2O_3 породы.

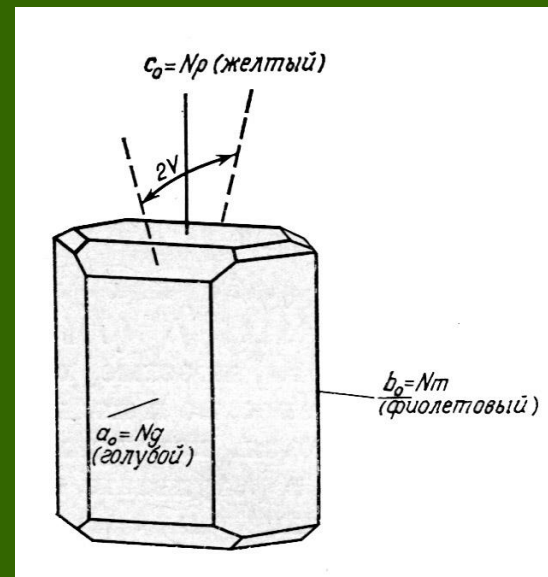


Схема плеохроизма в кордиерите



Группа турмалина

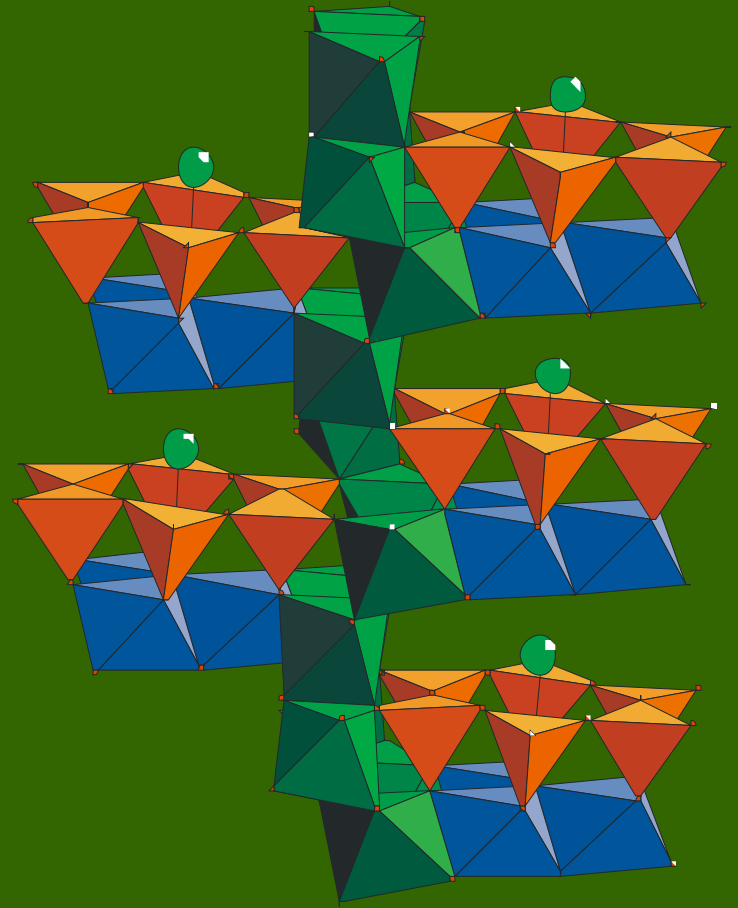
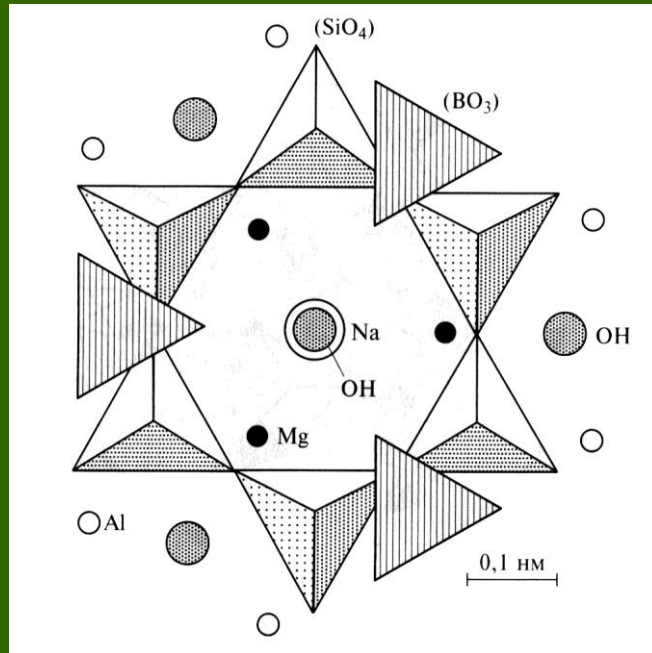
Турмалин – наименование группы минералов. Известно более 35 (2016 г.) минеральных видов.

Название «турмалин» восходит к сингальскому «*турмали*», под которым он был привезен вместе с другими драгоценными камнями с о. Цейлон в Голландию.



Автоэпитаксия
турмалина, Бразилия

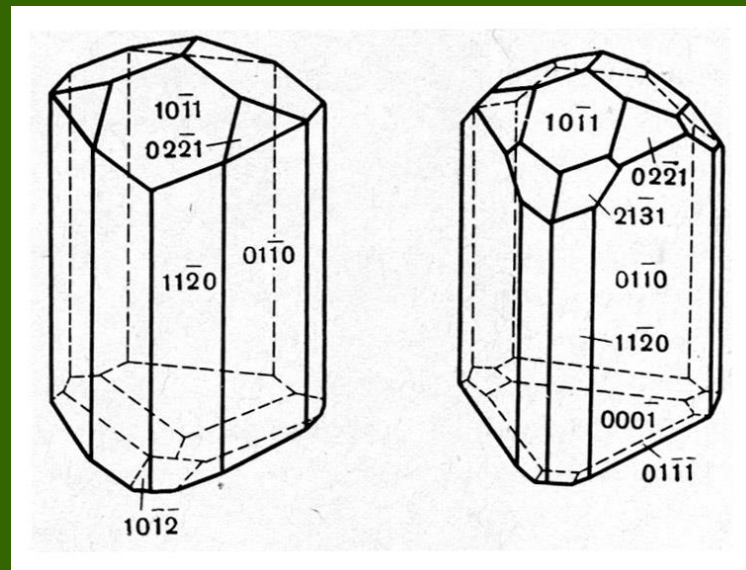
Структура турмалина



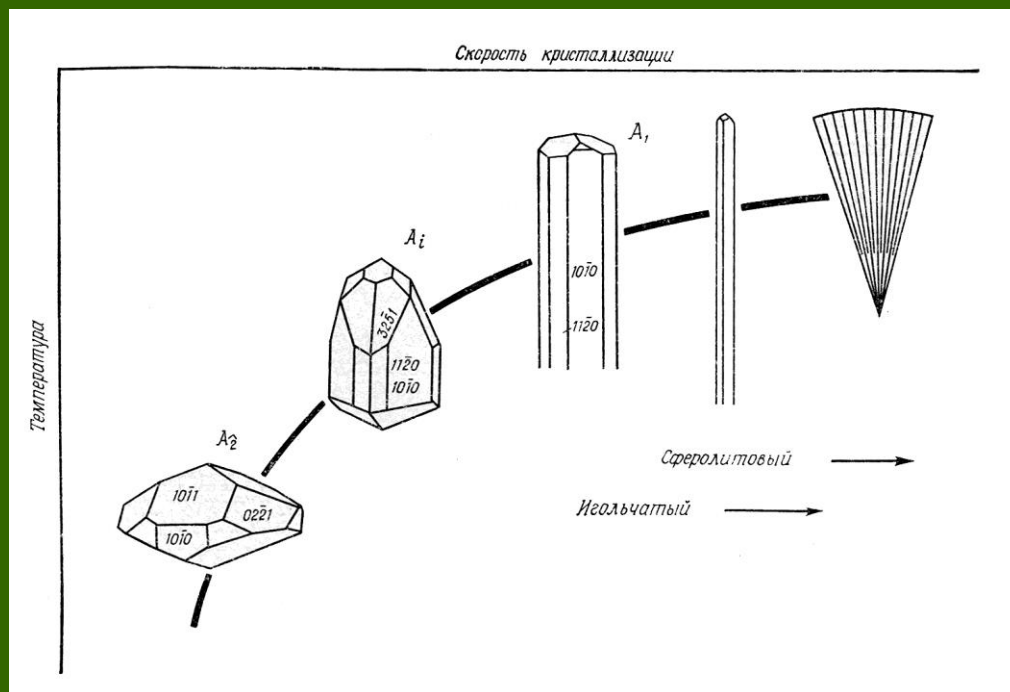
В основе структуры двухслойные кольцевые элементы, образованные кольцами T_6O_{18} и фрагментами бруситового слоя (Y). Кольцевые группы объединяются цепочками октаэдров (Z).

Полярные кольца T_6O_{18} , ориентированы все в одну сторону, что приводит к проявлению гемиморфизма.

Морфология кристаллов турмалина



Гемиморфизм турмалина.



Минералогическая классификация

Общая формула минералов группы турмалина



X - Ca, Na, K, (вакансия);

Y - Li, Mg, Fe²⁺, Mn²⁺, Al, Cr³⁺, V³⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, (Ti⁴⁺);

Z - Mg, Al, Fe³⁺, V³⁺, Cr³⁺, возможно Fe²⁺;

T - Si, Al, (B); B - B, (вакансия); V - OH, O; W - OH, F, O.

| Вид | (X) | (Y ₃) | (Z ₆) | T ₆ O ₁₈ | (BO ₃) ₃ | V ₃ | W |
|-----------------|-----|-------------------------------------|---|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|------|
| Эльбаит | Na | Li _{1,5} Al _{1,5} | Al ₆ | Si ₆ O ₁₈ | (BO ₃) ₃ | (OH) ₃ | (OH) |
| Дравит | Na | Mg ₃ | Al ₆ | Si ₆ O ₁₈ | (BO ₃) ₃ | (OH) ₃ | (OH) |
| Хромдравит | Na | Mg ₃ | Cr ₆ | Si ₆ O ₁₈ | (BO ₃) ₃ | (OH) ₃ | (OH) |
| Шерл | Na | Fe ²⁺ ₃ | Al ₆ | Si ₆ O ₁₈ | (BO ₃) ₃ | (OH) ₃ | (OH) |
| Повондраит | Na | Fe ³⁺ ₃ | Mg ₂ Fe ³⁺ ₄ | Si ₆ O ₁₈ | (BO ₃) ₃ | (OH) ₃ | O |
| Фторлиддикоатит | Ca | Li ₂ Al | Al ₆ | Si ₆ O ₁₈ | (BO ₃) ₃ | (OH) ₃ | F |
| Увит | Ca | Mg ₃ | MgAl ₅ | Si ₆ O ₁₈ | (BO ₃) ₃ | (OH) ₃ | (OH) |
| Россманит | □ | LiAl ₂ | Al ₆ | Si ₆ O ₁₈ | (BO ₃) ₃ | (OH) ₃ | (OH) |
| Фойтит | □ | Fe ₂ Al | Al ₆ | Si ₆ O ₁₈ | (BO ₃) ₃ | (OH) ₃ | (OH) |

«Геммологическая» классификация

«Геммологическая» классификация основана на цвете кристалла.

В соответствии с этим приняты следующие названия:

Ахроит - бесцветный и слабо-окрашенный турмалин

Дравит - желтый и темно-бурый,

Рубеллит — розовый

Верделит — зеленый

Индиголит - темно-синий

Шерл - зелено-черный и черный

Однако, в последнее время принцип этого подхода был несколько нарушен благодаря обнаружению ярко-зеленых и изумрудных турмалинов из метаморфитов Танзании, которые получили название **хром-турмалинов** по основному элементу хромофору и находкам ярко-синих медьсодержащих турмалинов в штате Параиба в Бразилии, получивших название «**Параиба**» (Paraíba).

Турмалин



Бразилия



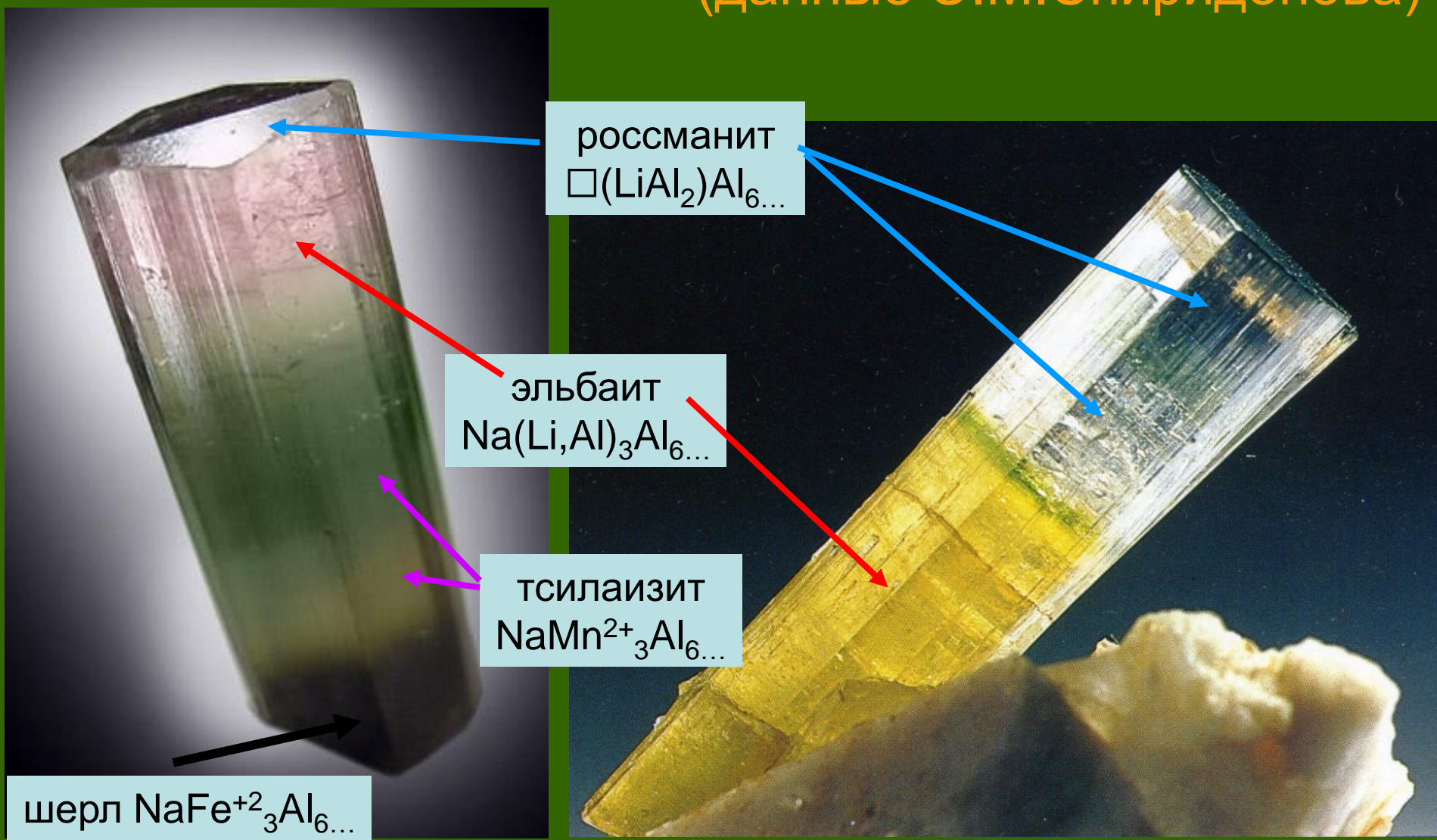
Окраска минералов гр. турмалина

Окраска связана с содержанием в них переходных элементов, особенно Fe, Mn, Cr, V, а также Ti, Cu.

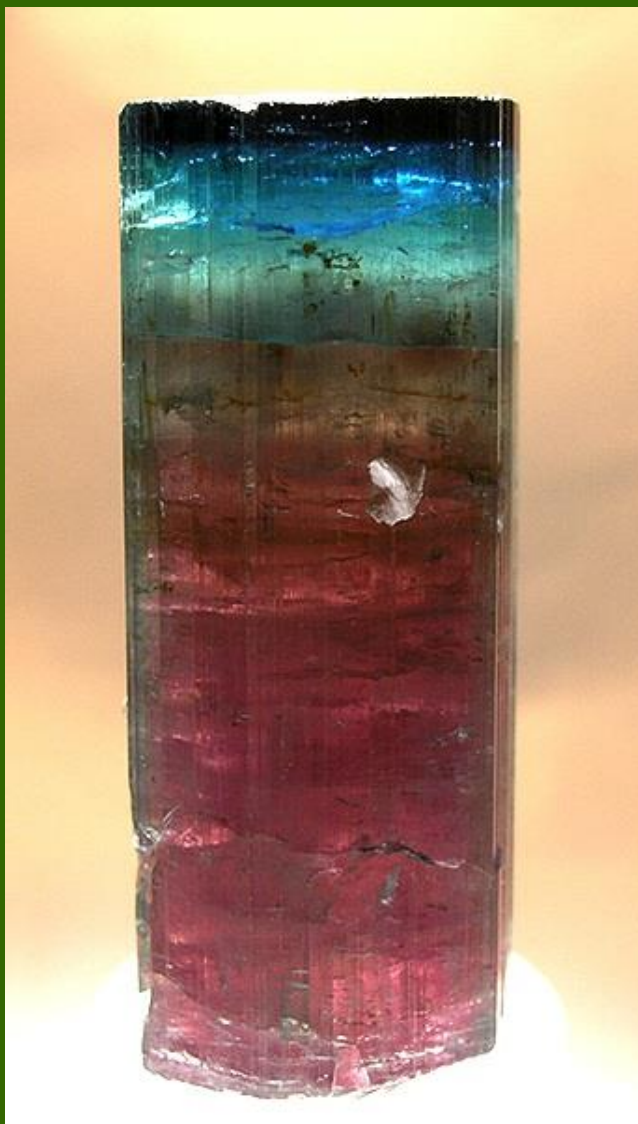
- В отсутствие железа **марганец** в низких концентрациях может давать розовые до красных оттенки.
- Комбинация **Fe^{2+}** и **Fe^{3+}** дает зеленый или синий цвет.
- Бледно-желтая окраска может быть обусловлена **Mn^{2+}** - **Ti^{4+}** парами, светло и темно-коричневая - **Fe^{2+}** - **Ti^{4+}** взаимодействием
- **Cu** дает голубые до фиолетовых оттенки.
- **Cr** и **V** вызывают изумрудно-зеленые окраски.

Для турмалина характерно зональное и секториальное строение!

(данные Э.М.Спиридонова)



Зональная и секториальная окраска турмалина



Зональные кристаллы
турмалина, Бразилия



Турмалин



Секториально-зональные кристаллы
эльбаита, Мадагаскар

Турмалин

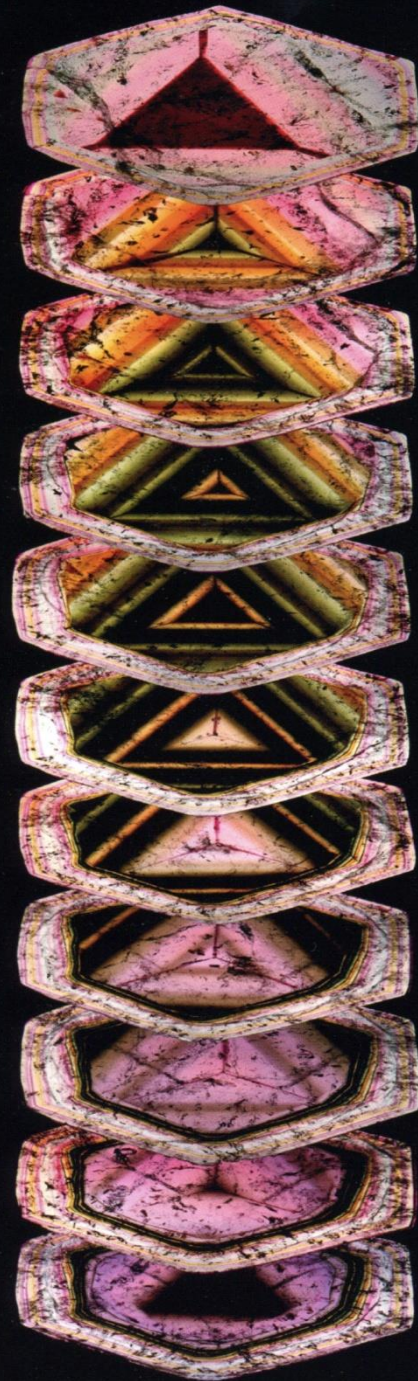


Зональные
кристаллы
фторлидди-
коатита,
Мадагаскар

Турмалин

Секториально-
зональные кристаллы
фторлиддикоатита,
Мадагаскар

Turmalin II. Lapis. 2011



Турмалин



Turmalin II. Lapis. 2011

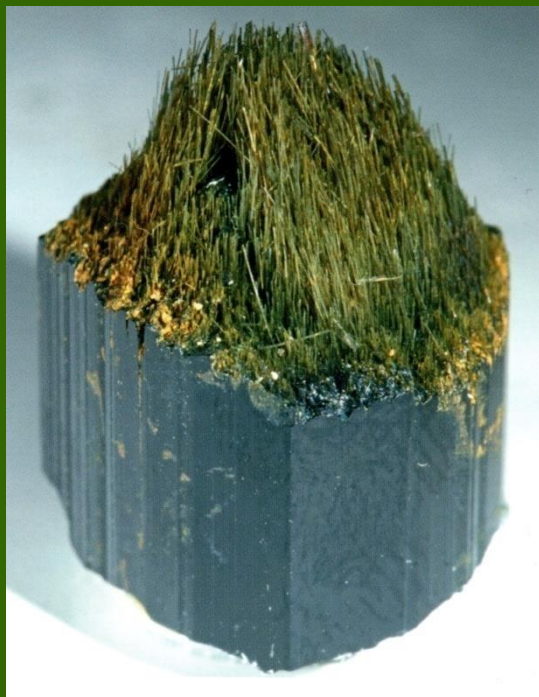


Турмалин

Сложно образованные
кристаллы



Кристалл турмалина двух
генераций, Пакистан



Генетические обстановки формирования турмалина

Диапазон Р-Т условий формирования турмалина - от низко-температурных гидротермальных до магматических и высоко-градных метаморфических. Элементы в позиции X и W легче всего подвержены замещению, соответственно они чувствительнее всего к условиям формирования (преобразования) турмалина. *Заселение этих позиций – типоморфный признак.*

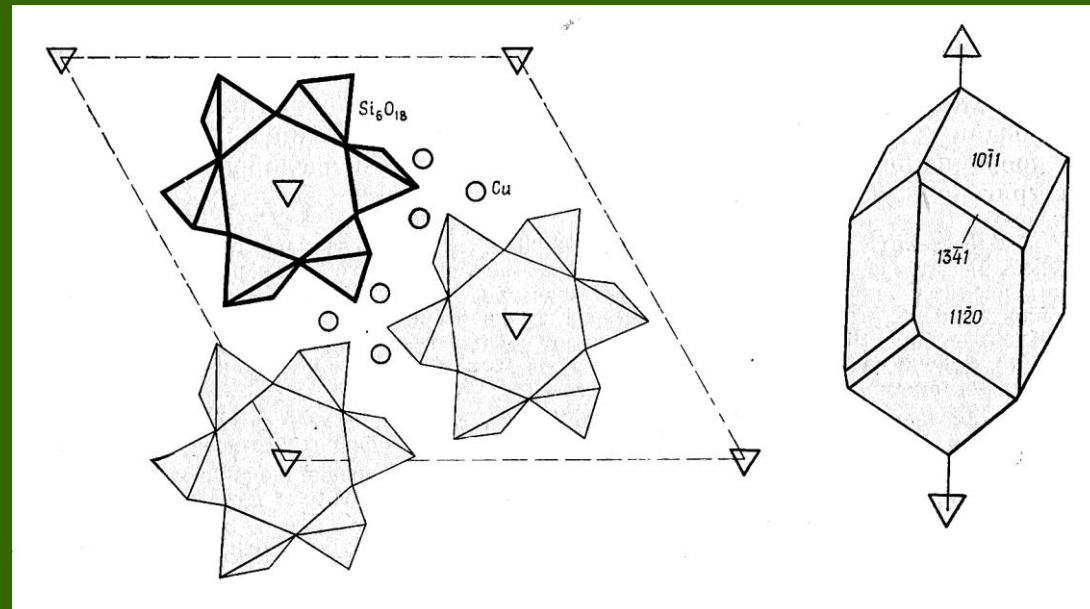
- Гранитоиды (шерл, редко дравит)
- Гранитные пегматиты (шерл, эльбаит, фторлиддикоатит, россманин, фойтит)
- Скарны (магнезиофойтит, увит, дравит)
- Грейзеновая формация (дравит до фтордравита, шерл до фторшерла)
- Золоторудные плутогенные месторождения (дравит, магнезиофойтит)
- Метаморфиты от низких (зеленосланцевая фация) до высоких (гранулитовая фация) ступеней (дравит, шерл, фойтит, магнезиофойтит, увит, ферувит).

Диоптаз



Впервые обнаружен в Казахстане
на мест. Алтын-Тюбе

Типичный минерал
хорошо проработанных
зон окисления
месторождений районов
с жарким климатом



Минералы группы аксинита

Одни из самых распространенных боросиликатов.

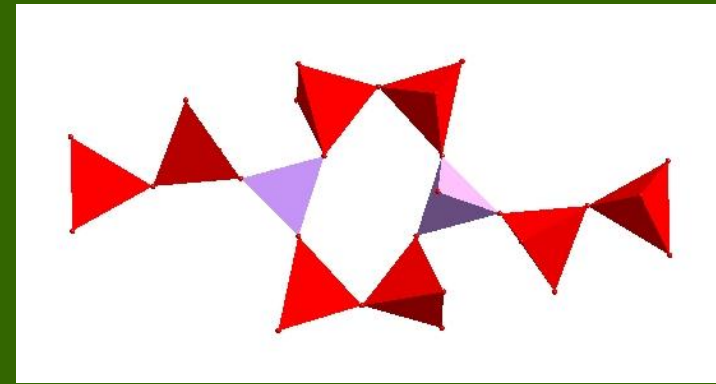
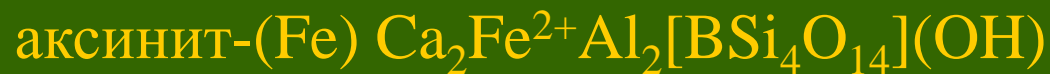
В основе структуры лежат островные тетраэдрические кластеры $[B_2Si_8O_{30}]$.

Общая формула



где A — в большинстве случаев Ca , и лишь в **тинцените** (Mn, Ca), а $B = Fe, Mn, Mg$.

Наиболее распространены:



Дальнегорское м-ние, Приморье

Группа эвдиалита

Кристаллохимическая уникальность эвдиалита:

а) вовлекает в свою структуру практически все химические элементы, присутствующие в минералообразующей среде (*почти треть Периодической системы!*)

б) *практически каждый компонент может занять собственную позицию!* Такие элементы как Zr, Ti, Nb в минералах группы эвдиалита могут занимать разные позиции, тогда как в других цирконо- и титаносиликатах они, обычно, изоморфно замещают друг друга.

Таким образом, минералы группы эвдиалита являются, без преувеличения, одними из самых сложных представителей минерального мира.

Широкий изоморфизм элементов в большинстве позиций выдвигает эту группу в разряд уникальных по числу потенциально возможных минеральных видов.

В настоящее время группа эвдиалита объединяет около 30 самостоятельных минеральных видов.

Группа эвдиалита

Сложный и изменчивый состав эвдиалита долгое время был препятствием написания формулы эвдиалита. Только в 2002 году Комиссией по новым минералам (КНММА) была разработана номенклатура и предложена общая формула минералов группа эвдиалита в типовой ячейке с параметром $c \sim 30 \text{Å}$:



$\text{N}(1-5) = \text{Na}, \text{H}_3\text{O}^+, \text{K}, \text{Sr}, \text{REE}, \text{Y}, \text{Ba}, \text{Mn}, \text{Ca};$

$\text{M}(1) = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{REE}, \text{Na}, \text{Sr}, \text{Fe};$

$\text{M}(2) = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Na}, \text{Zr}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{K}, \text{Ba}, \text{H}_3\text{O}^+;$

$\text{M}(3) \text{ и } \text{M}(4) = \text{Si}, \text{S}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{W}, \text{Na};$

$\text{Z} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Nb};$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{CO}_3, \text{SO}_4, \text{AlO}_4, \text{MnO}_4.$

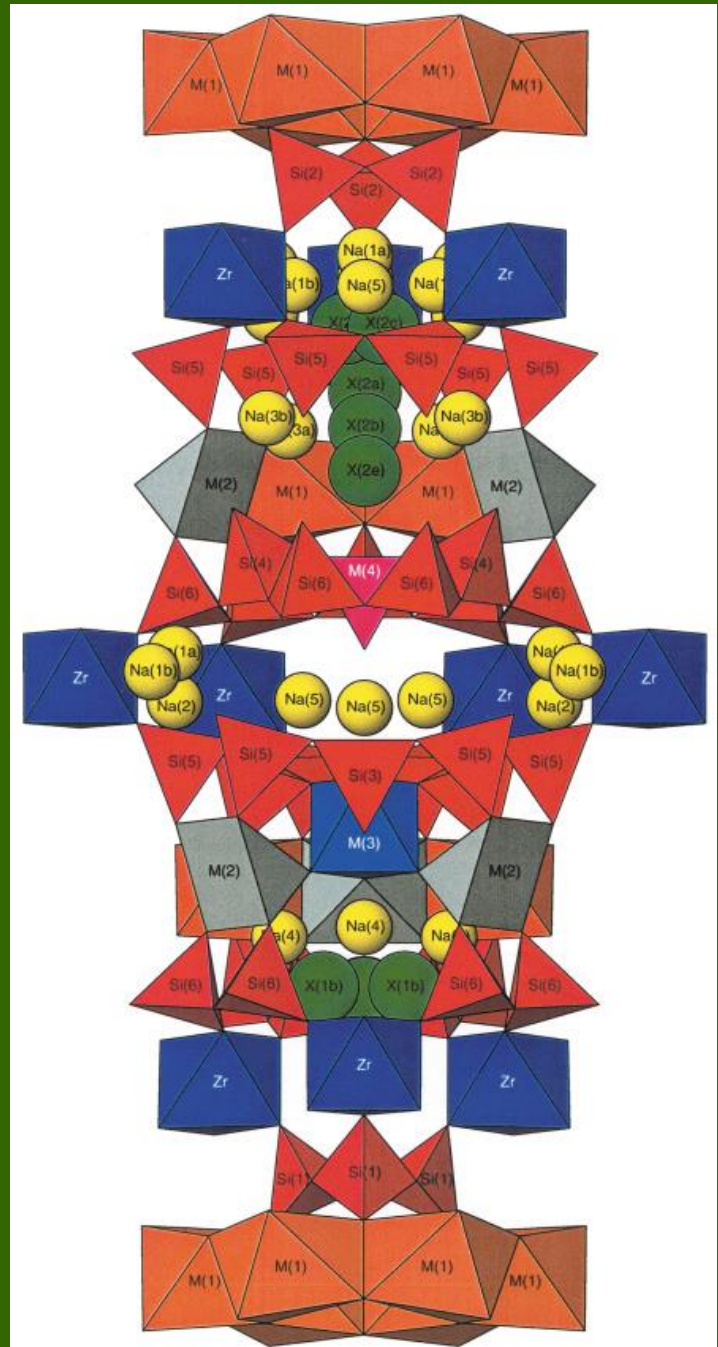
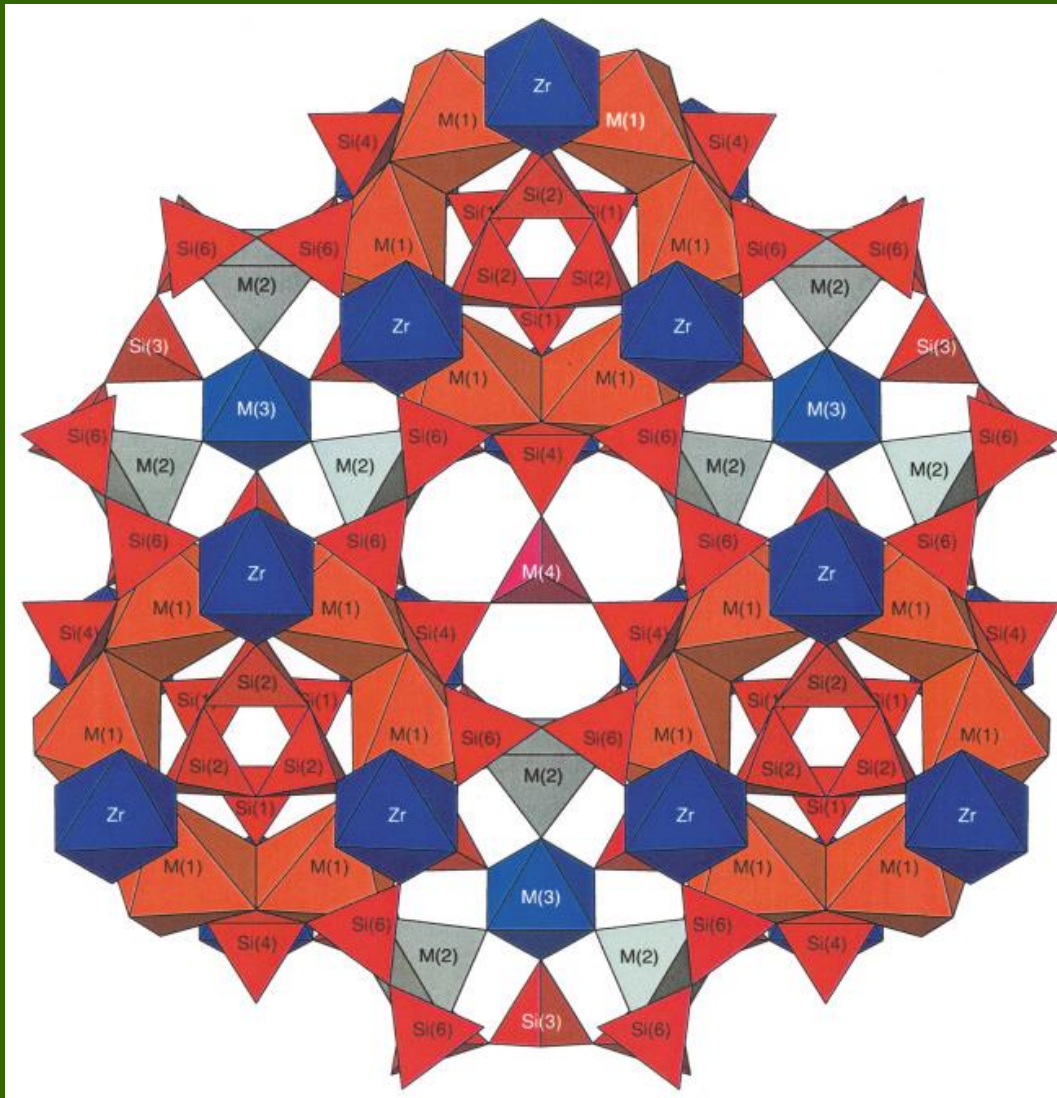
Группа эвдиалита

Структурный мотив эвдиалита содержит уникальные кольца — девятичленное кремнекислородное Si_9O_{27} и шестичленное из Ca-октаэдров Ca_6O_{24} , не найденные в других минералах.

Эти структурные фрагменты вместе с тройными кремнекислородными кольцами Si_3O_9 объединяются в ажурный цеолитоподобный каркас дискретными ZrO_6 -октаэдрами.

В полостях каркаса локализуются разнообразные по величине ионного радиуса с валентностью от +1 до +6 катионы и дополнительные анионы, анионные группировки и молекулы воды.

Группа эвдиалита



Johnsen et.al., 2003

Группа эвдиалита

Номенклатура группы сложна, кроме того, большая часть представителей — минералогические редкости.

Наиболее распространенные представители:

- собственно эвдиалит. Это железистый представитель группы (позиция М(2)). Образует промышленные залежи.
- кентбруксит — Mn-Nb аналог эвдиалита. Также весьма распространенный минерал.



Окраска эвдиалита

Наиболее часто эвдиалиты окрашены в разные оттенки красного цвета — от красно-коричневого до малинового (хотя известны желтые, зеленоватые, бесцветные разновидности). Интересно, что оттенок красного цвета зависит от координационного полиэдра Fe^{2+} в позициях $M(2)$: если это плоский квадрат, то окраска малиновая, а если пятивершинник — то буро-красная. Появление Fe^{3+} приводит к усилению коричневого цвета.



Эвдиалит.
Хибины, Кольский п-ов.



Эвдиалит.
Илимауссак,
Гренландия.



Фекличевит —
член группы
эвдиалита
с $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$.
Ковдор,
Кольский п-ов.

Группа эвдиалита

- Минералы **гр.эвдиалита** – самые распространенные цирконо-силикаты агпаитовых щелочных комплексов, акцессорные, а в ряде случаев и породообразующие минералы (Хибинский массив, Ловозерский массив, массив Илимаусак (о.Гренландия); в последних двух имеются промышленные концентрации магматического эвдиалита).
- Под воздействием высокощелочных гидротермальных растворов эвдиалит обычно замещается целым рядом щелочных цирконосиликатов, как правило, водных.
- Сочетание набора редких элементов и способности легко разлагаться при воздействии многих реагентов (*эвдиалит* – от лат. «легко разлагающийся») постоянно привлекают к эвдиалиту внимание как к возможному комплексному полезному ископаемому, тем более что для него известны крупные и богатые месторождения.
- Интерес исследователей вызывают и ионообменные свойства эвдиалита (практический интерес – возможность использовать эвдиалит в качестве сорбента Cs, Sr, Co, Rb, Pb, Hg и радиоактивных элементов).