



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

# МИНЕРАЛОГИЯ. ЧАСТЬ 1

ВЛАСОВ  
ЕВГЕНИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ  
—  
ГЕОЛФАК МГУ

—  
КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН  
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ  
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ  
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.  
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ  
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://VK.COM/TEACHINMSU).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ  
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,  
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,  
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ  
[VK.COM/TEACHINMSU](https://VK.COM/TEACHINMSU).

## Оглавление

<b>ЛЕКЦИЯ 1. ВВЕДЕНИЕ В МИНЕРАЛОГИЮ .....</b>	<b>6</b>
ЛИТЕРАТУРА .....	6
ВОЗНИКНОВЕНИЕ МИНЕРАЛОГИИ .....	6
ПИСЬМЕННЫЕ РАБОТЫ О МИНЕРАЛОГИИ, ДОШЕДШИЕ ДО НАШЕГО ВРЕМЕНИ .....	6
ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ .....	8
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ .....	8
<b>ЛЕКЦИЯ 2. ИСТОРИЯ МИНЕРАЛОГИИ. МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ВИДЫ .....</b>	<b>9</b>
МИНЕРАЛОГИЯ В МГУ .....	9
ИСТОРИЯ МИНЕРАЛОГИИ ВО ВТОРОЙ ПОЛОВИНЕ ХХ ВЕКА .....	9
НАПРАВЛЕНИЯ МИНЕРАЛОГИИ .....	9
НОМЕНКЛАТУРА МИНЕРАЛОВ .....	11
<b>ЛЕКЦИЯ 3. КЛАССИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛОВ. НОМЕНКЛАТУРА .....</b>	<b>12</b>
ГРАНИЦЫ МИНЕРАЛЬНЫХ ВИДОВ .....	12
КЛАССИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛОВ .....	13
ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ .....	15
<b>ЛЕКЦИЯ 4. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ .....</b>	<b>17</b>
ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ .....	17
ВАЖНЕЙШИЕ ТИПЫ СТРУКТУР .....	17
ИЗОМОРФИЗМ .....	18
ПРАВИЛО ПОЛЯРНОСТИ ГОЛЬДШМИДТА – ФЕРСМАНА .....	20
ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ .....	20
<b>ЛЕКЦИЯ 5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ .....</b>	<b>22</b>
МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ .....	22
ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ .....	23
НАПИСАНИЕ ФОРМУЛ МИНЕРАЛОВ .....	23
<b>ЛЕКЦИЯ 6. ОТОБРАЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛА .....</b>	<b>25</b>
СПОСОБЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ СОСТАВОВ МИНЕРАЛОВ .....	25
<b>ЛЕКЦИЯ 7. САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ .....</b>	<b>28</b>
САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ .....	28
МИНЕРАЛЫ Fe-Ni .....	29
МИНЕРАЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ .....	29
ИЗОМОРФИЗМ В МПГ .....	30
<b>ЛЕКЦИЯ 8. МИНЕРАЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ .....</b>	<b>32</b>
ТЕЛЛУРИДЫ, ВИСМУТИДЫ, СТИБНИТЫ, ПЛЮМБИДЫ, СТАННИТЫ ЭПГ .....	32
МИНЕРАЛЫ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И МЕДИ .....	33
<b>ЛЕКЦИЯ 9. ЗОЛОТО .....</b>	<b>34</b>
ЗОЛОТО В РОССИИ .....	34
МИГРАЦИЯ ЗОЛОТА .....	34
ТИПЫ ЗОЛОТОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ .....	37
<b>ЛЕКЦИЯ 10. МИНЕРАЛЫ СИСТЕМЫ Au - Ag. САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ .....</b>	<b>38</b>
МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ МЕДИ .....	38

САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.....	38
САМОРОДНЫЕ ПОЛУМЕТАЛЛЫ .....	38
САМОРОДНЫЕ НЕМЕТАЛЛЫ .....	38
<b>ЛЕКЦИЯ 11. МОДИФИКАЦИИ САМОРОДНОГО УГЛЕРОДА. МИНЕРАЛОГИЯ АЛМАЗА.....</b>	<b>40</b>
УГЛЕРОД.....	40
ФИЗИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ АЛМАЗОВ .....	41
ГЕНЕЗИС АЛМАЗА .....	42
<b>ЛЕКЦИЯ 12. АЛМАЗЫ. ХАЛЬКОГЕНИДЫ.....</b>	<b>44</b>
Главные минералогические критерии алмазоносности .....	44
Халькогениды .....	44
Свойства сульфидов и аналогов.....	47
Классификация халькогенидов .....	47
Моносульфиды .....	47
<b>ЛЕКЦИЯ 13. СУЛЬФИДЫ И ИХ АНАЛОГИ .....</b>	<b>49</b>
Группа вюртцита ZnS ГЕКС.....	49
Группа галенита.....	49
Группа никелина .....	49
Тиошпинели и аналоги.....	51
<b>ЛЕКЦИЯ 14. МОНОСУЛЬФИДЫ, ДИСУЛЬФИДЫ И ИХ АНАЛОГИ.....</b>	<b>53</b>
Полисерные соединения и их аналоги. Дисульфиды и их аналоги.....	53
<b>ЛЕКЦИЯ 15. ГЕНЕЗИС ХАЛЬКОГЕНИДОВ .....</b>	<b>56</b>
Минералы структуры блеклых руд.....	56
Генезис халькогенидов .....	56
<b>ЛЕКЦИЯ 16. СОЕДИНЕНИЯ КИСЛОРОДА .....</b>	<b>58</b>
Простые оксиды.....	58
Окраска минералов .....	59
<b>ЛЕКЦИЯ 17. ИДИОХРОМАТИЧЕСКАЯ ОКРАСКА МИНЕРАЛОВ .....</b>	<b>60</b>
<b>ЛЕКЦИЯ 18. ОКРАСКА МИНЕРАЛОВ. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ .....</b>	<b>62</b>
Окраска, связанная с переносом заряда .....	62
Люминесценция минералов .....	63
Использование люминесцентных минералов.....	64
<b>ЛЕКЦИЯ 19. ОКИСЛЫ И ГИДРООКИСЛЫ.....</b>	<b>65</b>
Корунд .....	65
Гематит .....	65
Группа ильменита .....	66
Минералы группы рутила .....	66
<b>ЛЕКЦИЯ 20. ПРОСТЫЕ ОКСИДЫ .....</b>	<b>68</b>
Генезис рутила .....	68
Жилы альпийского типа .....	68
Минералы кремнезема .....	70
Лекция 21.....	71
Минералы кремнезема .....	71
Аллохроматическая окраска .....	71

Образование кварца .....	71
Свойства минералов кремнезема.....	73
Полиморфные превращения минералов SiO <sub>2</sub> .....	73
<b>ЛЕКЦИЯ 22. ОПАЛ. НАДГРУППА ШПИНЕЛИ .....</b>	<b>74</b>
Опал .....	74
Сложные оксиды .....	74
Надгруппа шпинели .....	75
<b>ЛЕКЦИЯ 23. ГРУППА ХРОМШПИНЕЛИДА И ПЕРОВСКИТА.....</b>	<b>78</b>
Хромшпинелиды.....	78
Группа перовскита.....	80
<b>ЛЕКЦИЯ 24. СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ .....</b>	<b>81</b>
Группа вольфрамита .....	81
Группа пирохлора .....	83
<b>ЛЕКЦИЯ 25. ГИДРОКСИДЫ .....</b>	<b>85</b>
Гидроксиды.....	85
Фосфаты, арсенаты и ванадаты .....	87
<b>ЛЕКЦИЯ 26. НАДГРУППА АПАТИТА .....</b>	<b>89</b>
Группа вивианита .....	91
<b>ЛЕКЦИЯ 27. ФОСФАТЫ .....</b>	<b>92</b>
Группа бирюзы .....	92
Минералы редкоземельных элементов .....	92
Минералы Урана .....	94
<b>ЛЕКЦИЯ 28. МИНЕРАЛОГИЯ УРАНА. КАРБОНАТЫ .....</b>	<b>95</b>
Карбонаты.....	95
<b>ЛЕКЦИЯ 29. КАРБОНАТЫ. СУЛЬФАТЫ.....</b>	<b>98</b>
Сидерит .....	98
Минералы группы арагонита .....	99
Карбонаты с дополнительными анионами .....	99
Сульфаты .....	100
Без дополнительных анионов .....	101
<b>ЛЕКЦИЯ 30. СУЛЬФАТЫ .....</b>	<b>102</b>
Водные сульфаты .....	102
Сульфаты водосодержащие, не относящиеся к семейству купоросов .....	104
<b>ЛЕКЦИЯ 31. БОРАТЫ .....</b>	<b>106</b>
Бор .....	106
Классификация боратов .....	106
Бораты гранитных пегматитов .....	108
Галогениды халькофильных элементов .....	111
Фториды .....	111
Хлориды .....	112

## Лекция 1

### Введение в минералогию

Курс закладывает базовые знания для изучения дальнейших геологических дисциплин. Автор рекомендует посетить такие музеи как: Минералогический Музей им. А.Е. Ферсмана, Геологический музей им. Вернадского, Музей самоцветы, Музей землеведения МГУ, Самоцветный развал в Сокольниках.

#### Литература

- учебники: «Общая минералогия» Булах А.Г. Кривовчев В.Г. Золоторев А.А. СПб, 2008,
- «Курс минералогии» Бетехтин А.Г.
- «Минералогия» Годовиков А.А. издательство «Недра» 1975 и 1983,
- «Минералогия» Миловский А.В. Кононов О.В. МГУ, 1982.
- Списки минералов. Ресурсы для использования: <https://www.mindat.org> <https://webmineral.ru/> <https://www.ima-mineralogy.org/> <https://www.minsoc.ru/> <https://www.geo.web.ru/druza/> <https://www.geo.web.ru/> <https://www.wiki.web.ru> данные сайты содержат различную информацию по минералогии. Символы минеральных видов можно брать из работ по минералогии или петрологии, во введении.

#### Возникновение минералогии

**Минералогия** – одна из научных дисциплин, начавшая формироваться в конце XVIII - начале IXX века. Однако нельзя сказать, когда начался процесс накопления минералогических знаний. В каменном веке – минералы и горные породы являлись материалом для изготовлений орудий труда. Изготавливали их из кварцодержащих пород, обсидиана, а реже из нефрита или жадеита. Также в качестве красителей использовались оксиды и гидроксиды железа. В гончарном деле использовались глинистые минералы. В неолите кроманьонцы освоили шлифовку, сверление, и распилку камней. При переходе в бронзовый век производство каменных орудий отходит на второй план. Минералы, однако, используют как источник металлов для создания украшений, иногда как валюту. В конце седьмого тысячелетия впервые была выплавлена медь.

Древний Египет – первая страна, выплавлявшая золото. На севере Египта добывали медные руды. Египтяне использовали железо, получаемое из метеоритов, что доказано наличием минерала шрейберзита  $((\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{P})$ .

#### Письменные работы о минералогии, дошедшие до нашего времени

«Древнее сказание о горах и морях» (Сан-Хей-Дин) - предположительно коллективный труд, примерная датировка – 2000 – 1000 лет до н. э. В работе описано 17 минералов, с некоторыми признаками.

Аристотель разделил мир на животное, растительное и минеральное царства. Теофраст написал трактаты «О металлах», «О солях, щелоче и квасцах», «Об окаменелостях», «О лавовом потоке на Сицилии», «О камнях». Суммарно в его работах упоминаются до 50 минеральных видов.

В Греции добывались руды свинца и серебра (месторождение Лавриона). Первые разработки – приблизительно 3100 лет до н.э., в Афинах появилось первое законодательство для разработки рудников. Протяженность шахт более тысячи километров. Добывали галенитовую руду с большим содержанием серебра, дробили ее, измельчали в пудру, отмывали, используя наклонные желоба. Позже их плавили, восстанавливали металлы, очищали нагреванием до 950 °C. При такой температуре свинец окисляется, а серебро нет. Свинец использовали для создания водопроводов.

Плиний старший написал 37 томов естественной истории. Об основах геммологии, месторождениях руд, обработке камня и прочее. В то время открывались, обрабатывались месторождения в Европе и на ближнем востоке. При падении римской империи были сильно отработаны месторождения драгоценных металлов, из-за чего в средневековой Европе был недостаток золота.

В средневековье основной очаг науки пришелся на ближний и средний восток. В работе Абу Рейхан аль-Бируни «Минералогия или книга сводок для познания драгоценностей» описано 100 минералов и пород. Он предлагал определять минералы по твердости, а также новый метод – сравнение по плотности. С XIII века в западной Европе начинают разрабатывать многочисленные месторождения медных, серебряных руд, а также поваренной соли.

Георг Бауэр – Агрикола описал 20 минералов и отделил понятие породы и минерала.

В XVIII веке М.В. Ломоносов в работе «Первое основание металлургии и рудных дел» вводит идею о корпускулярном строении минералов, предположения о происхождении минералов.

А.Г Вернер – создатель немецкой школы минералогии. Он ввел новую классификацию минералов, описал более 300 минеральных видов. Рассматривал минералы и горные породы как продукт кристаллизации из водной среды, за исключением молодых вулканитов. Основоположник нептунистической школы.

Севергин - академик, основатель Минералогического общества. По Севергину минералогия включает в себя описательную минералогию, минералогическую химию, минеральное землеописание, экономическую минералогию, науку о горах и историческую геологию.

В XIX веке было описано по составу около 450 минералов, в них открыты почти все химические элементы. Берцелиус дал первую химическую классификацию минералов. Джон Дэн, также дал используемую и сейчас классификацию минералов.

### **Исследования физических свойств минералов**

А. Брейтгаупт исследовал плотность, Ф. Моос – твердость. Оптические свойства использовались также Г. Сорби, Г. Розенбушем, А.А. Иностранцевым, А.П. Карпинским.

Г. Сорби предложил методику изготовления прозрачных шлифов и их изучения с помощью поляризационного микроскопа. Е. С. Федоров привнес в этот метод комбинацию двух теодолитов - федоровский столбик, помогающий хорошо замерять оптические свойства. Затем появилось самостоятельное направление - петрография.

### **Кристаллография**

Были выведены 230 федоровских групп – законы распределения частиц по решетке. Появилось экспериментальное направление, синтез кристаллов и изучение их свойств, моделирование процессов кристаллообразования. Французский химик Вренейль синтезировал корунд. Появилось направление геммология.

## Лекция 2

### История минералогии. Минералы и минеральные виды

#### Минералогия в МГУ

Минералогия в московском государственном университете начала преподаваться в 1804 году, на отделении физических и математических наук. В 1870 году кафедру минералогии возглавил М.А. Толстопятов. С 1892 по 1911 год – В.И. Вернадский возглавлял кафедру минералогии в МГУ. Благодаря его деятельности стали проводить полевые практики для студентов. Вернадский является одним из основоположников геохимии, космохимии, радиохимии, радиогеологии, биогеохимии. Вернадский работал над учением об изоморфизме, кристаллохимии силикатов и алюмосиликатов, занимался генетической минералогией. А.Е. Ферсман – ученик В.И. Вернадского. Он работал над учением о типоморфизме минералов, предложил теорию об окраске минералов, изучал минералогию пегматитов. С его подачи были учреждены многие экспедиции, открывшие многие месторождения руд.

Кроме того, в первой половине XX века появились многие методы, показывающие состав минералов. В 1912 году Лауз обнаружил явление дифракции лучей рентгена на кристаллах. Подтвердилось решетчатое строение кристаллов. Появились рентгенографические методы исследования кристаллов.

#### История минералогии во второй половине XX века

Вторая половина XX века. Происходило накопление большого количества информации о минералах, появлялись также новые методы. Рентгеноструктурный анализ, электронно-зондовые системы, спектроскопические методы, изотопные исследования. Электронно-зондовые микроскопы позволяли разглядывать объекты при помощи пучка ускоренных электронов. Например, просвечивающий электронный микроскоп имеет увеличение порядка миллиона раз, тогда как в оптическом микроскопе увеличение в пределах тысяч раз. На подобных микроскопах мы можем видеть решетчатое строение вещества. Также благодаря появляющемуся после возбуждения электронами вещества рентгеновского излучения мы можем изучить состав малого объема вещества. Благодаря новым методам исследования ускорилось открытие новых минералов.

#### Направления минералогии

На данный момент минералогия – связующее звено между геологическими и фундаментальными дисциплинами. В ней можно выделить такие направления как:

- Кристаллохимия минералов
- Генетическая минералогия
- Экспериментальная минералогия
- Физика минералов

- Региональная минералогия
- Минералогия космических тел
- Прикладная минералогия (поисковая, технологическая, минералогическое материаловедение)
- Биоминералогия
- Наноминералогия

**Минерал** – базовое понятие минералогии, однако разные авторы понимают этот термин несколько по-разному.

**Минерал** – твердое кристаллическое вещество определенного химического состава, с определенными кристаллографическими (структурными) характеристиками, возникшее в природе в результате геологических процессов на земле или внеземных объектах.

Однако существуют также исключения:

- самородная ртуть и некоторые амальгамы жидкие, однако традиционно относятся к минералам,
- аморфные опал и аллофан также относят к минералам,
- метамиктные фазы – фазы, утратившие в силу некоторых процессов свою кристаллическую структуру, также относят к минералам. Например, циркон после распада содержащегося в нем урана теряет свою кристалличность.
- иногда органические минералы также относят в царство минералов.
- антропогенные соединения не могут являться минералами.

**Минеральный индивид** – конкретный природный объект. **Минеральный вид** – таксон в минералогической структуре. **Минеральный вид** – совокупность природных химических соединений, характеризующийся определённым составом (и пределами его вариаций) и кристаллической структурой.

**Минерал:**

- Имеет природное происхождение.
- Принадлежит к определенному структурному типу.
- Имеет определенный химический состав.

Новый минерал должен соответствовать всем критериям. Если новый минерал имеет известный структурный тип, то основной характеристикой является состав. Таким образом, разнообразие минералов задается разнообразием структурных типов и химического состава. На данный момент открыто приблизительно 5500 минеральных видов. Обычно новые минералы – это мелкие и экзотические фазы (размеры первые десятки микрон). Иногда это породообразующие минеральные виды, например, чароит, в 1970 году был найден в бассейне реки Чара и сейчас используется как поделочный

камень. Некоторые минералы открываются несколько раз, но позже исключаются из минералогической номенклатуры.

А. Е. Ферсман: «Природа выбирает лишь простейшие пути и простейшие соединения. Законы кристаллохимии и термодинамики нам показывают, что далеко не все сочетания химических элементов геохимически и энергетически возможны». Ограничения геологические, геохимические, кристаллохимические и другие.

Однако благодаря аномальным геологическим и геохимическим обстановкам и появлению новых структурных видов при таких обстановках количество минералов значительно увеличилось. Так, в Хибинском и Лавозерском щелочных массивах открыто более 230 минералов. В фумаролах Толбачика открыто более 80 минеральных видов, так как диапазон условий, а минералы имеют не устойчивые структуры. В пустыне Атакама много новых хроноксенов – минералов не устойчивых во времени, например, водорастворимые минералы.

### **Номенклатура минералов**

- Названия в честь известных людей, изредка в честь политика, обычно в честь ученых минералогов (ломоносовит, гетит, пушаровскит, хомяковит, ферсмит, ферсмонит, пиковит, кононовит, стишовит).
- Названия в честь известных организаций (вимсит, мгрийт, карлсбергит).
- Названия по географическим объектам (везувиан, ильменит, эльбайт, рутений, мусковит).
- По химическому составу или свойствам (титанит, аргентит, купроаурит, канасит).

## Лекция 3

### Классификация минералов. Номенклатура

#### Названия:

- -традиционные (древние).
- -новые (обычно заканчиваются на -ит).

Амфиболы  $A_{(1-0)}B_2C_2T_8O_{22}X_2$ . Подгруппы определяются по разделению позиции **B**. определяют корневое название по основным элементам, а при изменению состава дают название, как приставку к корневому. Оксо-амфибол. Трамит (Na-Са амфибол)  $Na(NaCa)(Mg_3Al_2)[Si_6Al_2O_{22}](OH)_2$

При замене  $Mg^{2+}$  на  $Fe^{2+}$  получается ферротарамит -  
 $Na(NaCa)(Fe_3Al_2)[Si_6Al_2O_{22}](OH)_2$

При замене  $Al^{3+}$  на  $Fe^{3+}$  получаем ферритарамит  
 $Na(NaCa)(Mg_3Fe_2)[Si_6Al_2O_{22}](OH)_2$

**Суффиксы уточнители Левинсона.** Применяется при работе с минералами редкоземельных элементов, в ситуациях, когда необходимо показать какой редкоземельный элемент преобладает. Например, монацит-(Ce) (моноцит-церий), где моноцит – не минеральный вид, а серия. Применяется при работе с редкоземельными элементами.

#### Границы минеральных видов

**Минерал** – твердое кристаллическое в-во, определенного химического состава, с определенными кристаллографическими (структурными) характеристиками, возникшее в природе в результате геологических процессов на земле или внеземных объектах.

$SiO_2$  (тригональный) – кварц

$(Mg,Fe)_2[SiO_4]$  – оливин

В старой литературе выделяли различные фазы, однако нет причин выделения таких минеральных видов.

$Mg_2[SiO_4]$

$Fe_2[SiO_4]$

Форстерит	Хризолит	Гиалосидерит	Гортонолит	Феррогортонолит	Фаялит
$Mg^{2+}$					$Fe^{2+}$

Самостоятельные названия приписываются к конечным членам серии твердых рядов, отождествляемых с минеральными видами, а видеообразующим для структурной

позиции считается преобладающий в нем химических элемент. В двухкомпонентных системах принцип носит название «правило 50%».

Применение правила 50% к простым системам приводит к уменьшению количества наименований, к сложным - к увеличению. Правило 50% наблюдается в системах с двумя (оливины) и тремя взаимозамещаемыми ионами. Смотри треугольные диаграммы, один из примеров – самородные иридий, осмий и рутений (рис. 1.1).

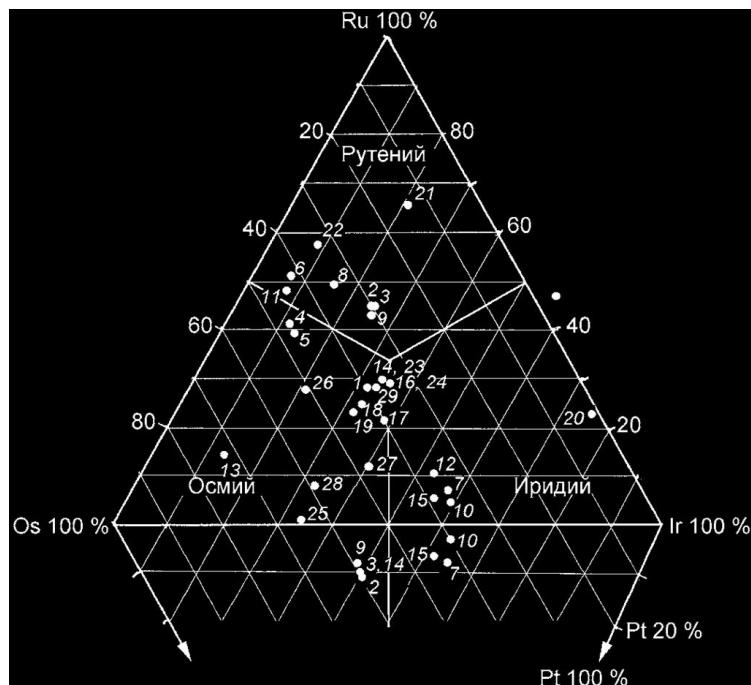


Рис 3.1. Фазовая диаграмма Ru-Ir-Os по Д. Харрису и Л. Кабри. 1991

### Классификация минералов

Классификация минералов основана Берцелиусом.

Современные классификации основаны на кристаллохимическом подходе. IMA в 2009 году приняла иерархическую схему. (Mills et al., 2009.)

1. Класс
2. Подкласс
3. Семейство
4. Надгруппа
5. Группа
6. Подгруппа (ряд)
7. Минеральный вид
8. Минеральная разновидность.

### Классы:

- Простые вещества (самородные вещества и интерметаллиды)
- Сульфиды и аналоги (халькогениды)
- Кислородные соединения (окислы гидроокислы силикаты фосфаты арсенаты ванадаты сульфаты, бораты, карбонаты).
- Галогениды (фториды, хлориды, бромиды, иодиды)
- Органические соединения (оксалаты)

Для минералов сложного состава смотрят на анион с преобладающим зарядом, однако этот принцип соблюдается не всегда.

### Подклассы:

Выделяются в крупных классах, обычно основываются по кристаллохимическим особенностям (силикаты: каркасные, слоистые, цепочечные, островные).

### Семейства:

Выделяются по уникальным структурным, химическим и физическим особенностям. Семейство цеолитов выделяется по характеру кристаллической структуры, обладающей каналами, из-за чего они обладают ионопроводимыми свойствами, хотя могут принадлежать к разным группам и надгруппам минералов.

### Надгруппы:

Надгруппы минералов включают в себя две или более групп с одинаковой структурой и сходными составами. Надгруппа пирита включает в себя:

Группа пирита: пирит ( $\text{FeS}_2$ ), эрлихманит ( $\text{OsS}_2$ ), лаурит ( $\text{RuS}_2$ ), сперрилит ( $\text{PtAs}_2$ )

Группа кобальтина: герсдорффит  $\text{NiAsS}$ , кобальтит  $\text{CoAsS}$

Надгруппа граната.

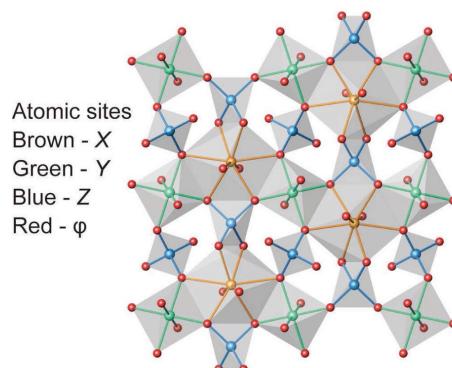


Рис 3.2. Структура граната, проекция грани  $\{001\}$  (American Mineralogist, Volume 98. Nomenclature of the garnet supergroup)

*Таблица 3.1. Группы надгруппы минерала*

<b>Заряд в позиции Z</b>	<b>Группа/минерал</b>	<b>Формула</b>	<b>Класс</b>
0	Катоит	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	Гидроксид
+3	Криолитионит	$\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Li}_3\text{F}_{12}$	Галогенид
+6	Яфсоанит	$\text{Ca}_3\text{Te}_2\text{Zn}_3\text{O}_{12}$	Оксид
+8	Анрите́рмье́рит (гр.)	$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_4$	Силикаты
+9	Битикле́йт (гр.)	$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Z}_3\text{O}_{12}$	Оксиды
+10	Шорломит (гр.)	$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$	Силикаты
+12	Гранат (гр.)	$\text{X}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Силикаты
+15	Берцелии́т (гр.)	$\text{Ca}_2\text{NaY}_2\text{Z}_3\text{O}_{12}$	Ванадаты и арсенаты.

В группах минералов содержатся минеральные виды с одной структурой и близкие с химической точки зрения.

### **Подгруппы**

Выделяются не всегда, по различным признакам, часто по составу.

Группы пироксенов – подгруппы Mg-Fe, Ca, NaCa пироксены.

### **Минеральные виды**

Отвечают определению минерального вида.

### **Минеральные разновидности:**

Зачастую определяются по физическим качествам, цвет, морфология, прозрачность. Иногда по химическим свойствам, по аномальному содержанию элемента, что часто связано с цветом, часто это отражено в названии, хром-диопсид, хром-клинохлор, фуксит (хромосодержащих мусковит).

Структурные разновидности – отклонение от структуры группы, (понижение/повышение симметрии).

### **Типы химической связи**

*Химическая связь в кристаллах* – взаимодействие между атомами, ионами или молекулами в кристаллической решетке в результате электрических сил притяжения, тип и свойства химической связи определяются электроотрицательностью элементов.

Типы связей: металлическая, ковалентная, ионная, ван-дер-ваальсовая, водородная.

При образовании связи атомы стремятся приобрести устойчивую электронную оболочку (содержит 2, 8, 18 электронов)

**Металлическая связь** – самородные металлы, интерметаллиды, для металлов не применимо понятие валентности. При создании такой связи образуется электронный газ.

*Свойства:* связь не направлена; слабая.

Для металлической связи не применимо понятие валентности.

Минералы состоят из атомов почти одного радиуса. Минералы непрозрачны, электропроводны, с металлическим блеском.

**Ковалентная связь** – образуется путем объединения двух соседних атомов в решетке. Два атома могут обобществлять несколько пар электронов. Чем больше пар электронов, тем связь короче и прочнее.

*Свойства:* связь направленная, прочная, образуется между неметаллами

**Механизмы:**

**Обменный** – каждый атом дает по одному неспаренному электрону в общую пару.

**Донорно-акцепторный** – один атом (донор) представляет свободную электронную пару, другой (акцептор) – свободную орбиталь для этой пары. Такой механизм при сильном проявлении близок к металлической связи, если механизм проявлен слабо, то минералы ближе к ковалентным.

Ковалентная связь может быть полярной (атомы различаются по электроотрицательности) и неполярной (атомы однотипные). Сильно полярные соединения близки к ионным.

**Ионная связь** – обусловлена переносом валентных электронов с одного атома на другой, с образованием положительных и отрицательных ионов и электростатическим взаимодействием между ними.

Связь ненаправленная, прочная. Катионы и анионы имеют различные радиусы и разнообразие структур.

## Лекция 4

### Кристаллические структуры

#### Типы химической связи

##### Остаточная (ван-дер-ваальсова) связь

Образуется за счет остаточных электростатических сил, возникающих из-за неравномерного распределения зарядов в молекулах (их полярности). Это одна из самых слабых связей, свойственна для гетеродесмических структур, но проявляется во всех кристаллах. В таких минералах низкая твердость и температура плавления.

##### Водородная связь

Водородную связь иногда рассматривают как самостоятельный тип связи. Возникает за счет коллективного использования протона соседними атомами кислорода. Она слабее ионной и ковалентной, но сильнее ван-дер-ваальсовой.

#### Важнейшие типы структур

- Координационный структуры.
- Гомодесмические структуры – все атомы связаны между собой одинаковыми или близкими по свойствам связями. Пример, NaCl.
- Гетеродесмические структуры с гетерогенным распределением связи. Часто двух или более типов. Часто это островные структуры (а-S, берилл, малахит, карбонаты), цепочечные и ленточные структуры (амфиболовые ленты, сульфиды, такие как антимонит и киноварь), слоистые структуры (графит, слюда), каркасные структуры (полевые шпаты).

**Полиморфизм** – способность вещества существовать в различных кристаллических структурах в различных термодинамических условиях. Такие модификации являются самостоятельными минеральными видами, за исключением политипов.

##### Типы полиморфных переходов:

- a) С изменением КЧ, энергоемкий переход (графит – алмаз, коэсит – стишовит)
- b) С изменением взаимного расположения полигидров (а-кварц – б-кварц, сфалерит – вюрцит)
- c) Превращения типа порядок – беспорядок, упорядочение или разупорядочение структуры ((Cu, Au)-CuAu, микроклин – санидин).
- d) Переходы типа смятия или сдвига (перовскит, лейцит)

### **Важнейшие механизмы полиморфных переходов:**

- a) Реконструктивный переход с изменением структуры. Для перехода от одной модификации необходим разрыв связей и полная перестройка структуры. Необходима большая энергия активации. (алмаз – графит, кристаллы алмаза метастабильны – если придать алмазу необходимую энергию, он перейдет в стабильный графит)
- b) Переход искажения – поворот отдельных атомных групп, не требует больших затрат энергии. (а-кварц – б-кварц, в условиях поверхности существует лишь параморфоза а-кварца по б-кварцу)

Иногда полиморфные переходы могут тормозиться в минералах контейнерах, типичные минералы контейнеры – циркон (для алмаза, коэсита арагонита), пироп (для коэсита).

### **Политипия – явление существования у минералов двух и более кристаллических структур.**

Для обозначения политипных модификаций используют символы Рамсделла, в которых цифры – число слоев, а буквой тип ячейки. Символы Рамсделла – С- кубическая Q – тетрагональная Н – гексагональная О – ромбическая, М – моноклинная, ТС – триклиническая, Р – ромбическая, Т – тригональная.

### **Изоморфизм**

**Изоморфизм – способность атомов, ионов или группировок замещать другие атомы ионы или группировки в соединениях переменного состава без изменения их кристаллических решёток.**

#### **Условия изоморфизма:**

- Небольшие радиусы, разница не более 15% от меньшего атома (правило Гrimма – Гольдшмита).
- Сходство свойств элементов.
- Сохранение электронейтральности структуры.

Изоморфная емкость минералов возрастает с увеличением температуры.

- 1) Межатомный

Изовалентный изоморфизм

Гетеровалентный изоморфизм

- a) Без вычисления общего числа атомов
- b) С изменением общего числа атомов
  - с вычитанием

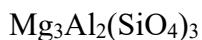
- с внедрением

2) Блочный (кластерный)

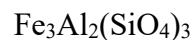
По степени совершенства выделяют неограниченный (совершенный) и ограниченный (несовершенный) изоморфизм.

**Изовалентный изоморфизм**

Группа граната



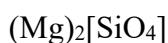
Mg<sup>2+</sup> замещен на Fe<sup>2+</sup>



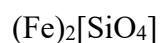
Пироп

Альмандин

Оливины



Mg<sup>2+</sup> замещен на Fe<sup>2+</sup>



Корунд



Al<sup>3+</sup> замещен на Cr<sup>3+</sup>

рубин

**Гетеровалентный изоморфизм**

a) без изменения числа атомов.



Na<sup>+</sup>+Si<sup>4+</sup> замещены на Ca<sup>2+</sup>+Al<sup>3+</sup>



Корунд



2Al<sup>3+</sup> замещен на Fe<sup>2+</sup>+Ti<sup>4+</sup>

сапфир

b) с изменением числа атомов.

- с вычитанием

В сфалерите



3Zn<sup>2+</sup> - 2In<sup>3+</sup>+ вакансия

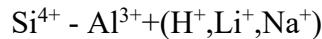
В рутиле



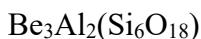
2Ti<sup>4+</sup>+O<sup>2-</sup> - 2Me<sup>3+</sup> вакансия

- с внедрением

В кварце

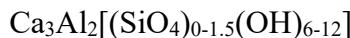


В берилле



(Na в каналах)

В катоите



### Правило полярности Гольдшмидта – Ферсмана

Ион с меньшим радиусом или большим зарядом входит как примесь в кристаллическую структуру легче, чем ион с большем радиусом или меньшим зарядом. Так, ион с большим зарядом и меньшим размером укрепляет решетку, значит является энергетически выгодным.

*Изовалентное замещение* – ион с меньшим радиусом будет входить в общую кристаллическую структуру легче, чем ион с большим радиусом или меньшим зарядом.

*Гетеровалентное замещение* – ион с большим зарядом входит в кристалл легче, чем ион с меньшим зарядом, занимающий ту же кристаллографическую позицию. Так,  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r=0,72\text{\AA}$ ) может замещаться на  $\text{Sc}^{3+}$ , ( $r=0,75\text{\AA}$ ), а обратное замещение маловероятно.

### Твердые растворы

Минералы переменного состава называют **твердыми растворами**. При разных соотношениях компонентов твердые растворы обладают близкими или одинаковыми структурами.

**Минал** – реальный или теоретический конечный член твердого раствора (изоморфного ряда). Это же понятие иногда обозначается термином молекула, что неуместно.

Твердые растворы замещения.

Твердые растворы внедрения, Типичные твердые растворы внедрения.

- Халькопирит  $\text{Cu}_{16}\text{Fe}_{18}\text{S}_{32}$
- Талнахит  $\text{Cu}_{18}\text{Fe}_{16}\text{S}_{32}$
- Моихукит  $\text{Cu}_{18}\text{Fe}_{18}\text{S}_{32}$

Твердые растворы вычитания

- Пиротин  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , основанный на базе троилита  $\text{FeS}$ .

Твердые растворы имеют ограниченность по смесимости.

Процесс распада твердого раствора. При снижении температуры наступает пресыщение и происходит явление распада высокотемпературных твердых растворов.

Магнетит – герцинит – ульвошпинель

Кассiterит - рутил

### Два типа распада твердого раствора

- 1) **Когерентный распад** – гетерогенный распад с образованием зародышей твердых фаз.
- 2) **Спинодальный** – гомогенный распад без образования зародышей, происходит при быстром охлаждении зародыша, не образуется раздел новых фаз, обычно быстро перекристаллизуются в отдельные фазы.

Состав твердых растворов можно использовать для оценки температуры их формирования.

Например, титаномагнетит, образуется при высоких температурах. Анализируя состав, мы можем предположить температуру формирования. Система  $\text{NaAlSiO}_4$  –  $\text{KAlSiO}_4$  (нефелин – кальцилит) так распадается при понижении температуры, а образование обычно происходит при высокой температуре. Иногда по характеру расплавившегося раствора можно понять скорость распада.

Со структурами распада твердых растворов связаны оптические эффекты. Для примера – иризация полевых шпатов. Там в основной массе полевого шпата находятся тонкие прослойки альбита, иногда сопоставимые с длиной волн. На таких вростках иногда можно наблюдать интерференцию. Также существует замечательный эффект, наблюдаемый иногда в корундах, звездчатых сапфирах, содержащих титан и железо. При распаде растворов появляются иглы рутила, создающие шестилучевую звезду.

## Лекция 5

### Методы исследования минералов

На сегодняшний день в геохимии насчитывается около 160 методов исследования вещества.

- Спектроскопические методы – анализ спектров взаимодействия электромагнитного излучения. Помогает исследовать состав, структуру, ее дефектность, природу окраски.
- Микроскопия.
- Дифрактометрия.
- Методы анализа химического состава минералов.
- Масс-спектрометрические методы.
- Ядерно-физические методы (активационные методы).
- Экспериментальные методы.
- Термодинамические методы.

*Спектроскопия* – используется широко, благодаря различным длинам волн.

*Электромагнитные волны* – ЭПР, позволяет находить дефекты в структуре, или иные парамагнитные центры.

*Инфракрасные волны* – ИК-спектроскопия, КР, используют для структурных задач, КР – фиксация рассеивания монохроматического света и изменения частот волн. Так можно проводить диагностику минералов как больших образцов, так и кристаллов порядка десятка микрон. Также метод позволяет исследовать включения в другие кристаллы.

*Оптическая и УФ спектроскопия, люминесценция минералов.*

*Рентгеноспектральные методы.*

*Гамма-лучи – ЯГР.*

### Микроскопические методы

Оптическая и электронная микроскопии. Для рудных (антимонит) минералов используют инфракрасное излучение, так как оно спокойно проходит через них.

Электронные микроскопы, в отличии от обычных, имеют большее разрешение, так как используют пучок электронов. Существуют сканирующие электронные микроскопы и просвечивающие электронные микроскопы. На просвечивающих микроскопах можно получать изображения атомарного разрешения.

Электронно-зондовый рентген-спектральный микроанализатор (электронный микрозонд). Локальность снимков – первые микронаны, скорость проведения порядка пяти минут.

### Масс-спектрометры. Ионные зонды.

На полированную поверхность образца отправляют поток ионов (например,  $O^{2-}$ ), выбивающее вещество с поверхности. На таком приборе можно проводить как химический состав вещества, так и изотопный состав, что используется при датировании.

Масс-спектрометрические методы. ИСП. Позволяют достигать хорошей точности химического анализа. Вещество отправляют в ионизирующую «горелку» с температурой порядка  $7000^{\circ}C$ . Вещество ионизируется, выжигается и отправляется в микрозонд.

### Химический анализ минералов

Результаты химического анализа обычно даются в массовых процентах (доля элемента или оксида от общей массы).

Сфалерит ZnS Zn-67.09 S-32.91

Хоулит CdS Cd-77.81 S-22.19

Если разделить массовый процент цинка на его атомную массу и сравнить его с отношением массового процента серы на ее атомную массу, то получим тождественные отношения. В формулах отношение 1/1, в массовых отношении иное, из-за разницы масс. Из-за этого для удобства работы массовые проценты переводят в стехиометрические отношения. *Стехиометрические отношения = (массовый процент) / (атомную массу)*

В кислородсодержащих минералах анализы дают в виде оксидов.

Некоторые пункты.

- Химический анализ ведется из предположения из электронейтральности структуры, исходя из постоянства какого-то кристаллохимического параметра.
  - На сумму всех атомов (в самородных металлах, халькогенидов)
  - На сумму всех катионов/анионов
  - На сумму катионов/анионов по выбранным позициям
  - На сумму отрицательных зарядов

### Написание формул минералов

- 1) В начале формулы записывают катионы, в конце анионы.
- 2) При наличии катионов с разной структурной позицией их записьдет по мере уменьшения КЧ.

- 
- 3) Элементы в одной позиции записываются в скобках, если они заменяют друг друга, их записывают через запятую.
  - 4) После катионов указываются комплексные анионы, если таких анионов несколько, их располагают в порядке уменьшения коэффициента.
  - 5) Число молекул кристаллизационной воды указывают в конце формулы.

## Лекция 6

### Отображения химического состава минерала

#### Способы представления составов минералов

- 1) В виде таблиц массовом содержании оксидов/элементов
- 2) В виде таблиц формул или формул, приводимых в строчку
- 3) В виде миналов
- 4) Графический способ

#### Представление в виде миналов

Составы некоторых минералов для удобства представляют в виде миналов – реальных/гипотетических конечных членов изоморфных рядов.

Пример: оливин  $Mg_{1.5}Fe_{0.5}[SiO_4]$  можно записать как минал форстерита 75% и минал фаялита 25%

Таким способом часто записывают составы пироксенов, гранатов, амфиболов, и проч.

#### Графический способ

Отрезок прямой – для простых систем.

Бинарный график – для отражения соотношения каких-либо элементов в минерале или их отношений.

Треугольные диаграммы – для сложных систем.

Трапеция (часть треугольника) для пироксенов. Так как  $Ca_2Si_2O_6$  не встречаются.

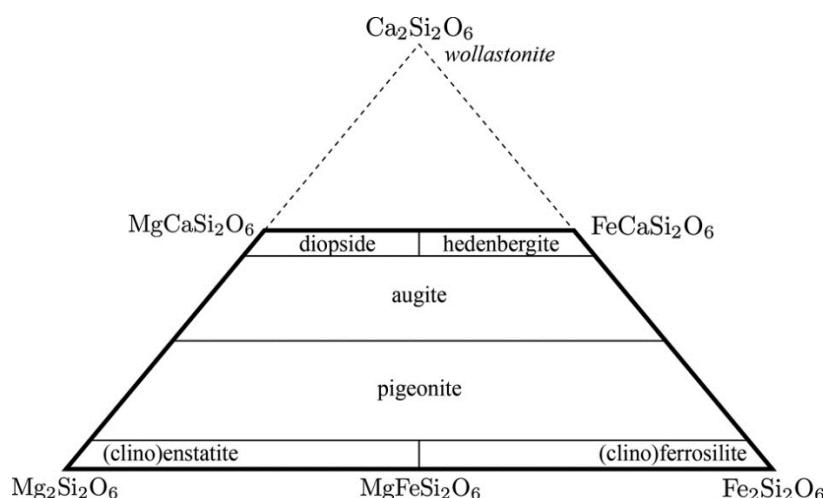


Рис. 6.1. Трапеция (часть треугольника) для пироксенов

Тетраэдр обычно раскладывают на несколько треугольников.

### Примеры построения треугольных диаграмм

Построение диаграммы при известных процентных содержаниях различных ионов и их атомарных масс.

элемент	Масс. %	M	А.к.	Ф.к
Cu	29,56	63,5	0,465	2
Fe	12,99	55,8	0,233	1
Sn	27,61	118,4	0,233	1
S	29,84	32,1	0,929	4
				$\Sigma=1,862$

$$\Phi.k.(Cu)/\Sigma\Phi.k=A.k.(Cu)/\Sigma A.k$$

Ф.к. – формульный коэффициент

$$\Phi.k.(Cu)=A.k.(Cu)*\Sigma\Phi.k./\Sigma A.k.$$

А.к. – атомное количество

$\Sigma\Phi.k./\Sigma A.k.$  – для всех элементов универсален, можно записать как коэффициент.

$$\Sigma\Phi.k./\Sigma A.k.=K$$

Сумму формульных коэффициентов выбирают из предположительного состава минерала.

$$K=\Sigma\Phi.k./\Sigma A.k.=8/1.861=4.299.$$

Умножаем %м на K, получая формульные коэффициенты.



Наносим состав на треугольник.

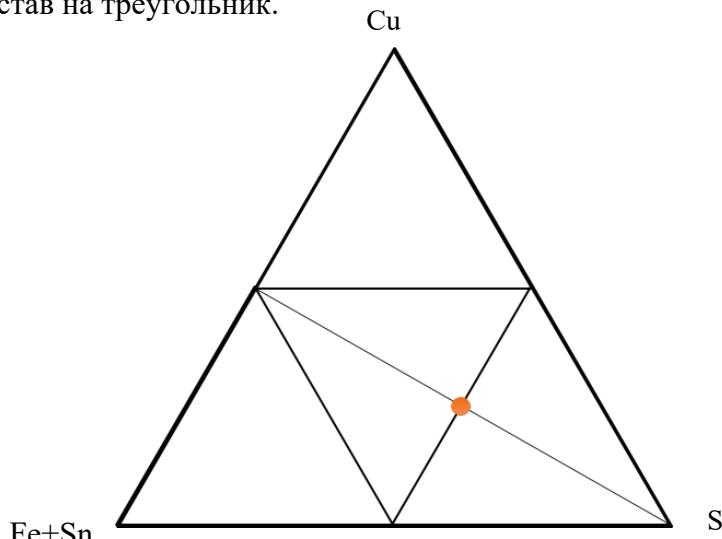


Рис. 6.2. Треугольная диаграмма

Откладываем точку середине на прямой  $\text{Fe}+\text{Sn} - \text{Cu}$ . Сумма катионов равна сумме анионов. Далее проведем прямую, перпендикулярную  $\text{Fe}+\text{Sn} - \text{Cu}$ , до вершины треугольника, отвечающего составу серы. Содержание  $\text{Fe}+\text{Sn}$  равно содержанию  $\text{Cu}$

На ней ставим точку в середине прямой, это и будет состав исследуемого минерала.

### Пример 2

Построение диаграммы при известных процентных содержаниях различных оксидов и их молярных масс.

Такая запись часто используется в оксидах, силикатах и прочих кислородосодержащих минералов.

Оксид	Масс. %	M	М. к.	Ф. к
CaO	20,1	56	0,36	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,62	102	0,72	2
SiO <sub>2</sub>	43,28	60	0,72	2

$$\text{М.к}(\text{CaO}) = \text{Масс. \%}(\text{CaO})/\text{M}$$

В строке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> молекулярное количество удваивается, так как в составе оксида находится два иона алюминия, а расчёт производим на сумму катионов.

$$\Sigma \text{Ф.к.}( \text{кат} ) / \Sigma \text{М.к.} = K$$

$$\Phi. \text{k.}(\text{Ca}) / \Sigma \Phi. \text{k.} = M. \text{k.}(\text{Ca}) / \Sigma M. \text{k.}$$

Предполагаем формулу минерала. Близок к ней анортит CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, в нем сумма формульных коэффициентов катионов равна пяти.

$$\Phi. \text{k.}(\text{Ca}) = K * \Sigma M. \text{k.}(\text{Ca})$$

Высчитываем формульные коэффициенты каждого составляющего оксида. Составляем формулу, используя готовые коэффициенты: CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, что совпадает с формулой анортита.

## Лекция 7

### Самородные элементы

Тип – простые вещества (безанионные соединения)

Классы:

- Самородные вещества
- Карбиды
- Силициды
- Нитриды
- Фосфиры

**Самородные вещества** – около 100 минеральных видов, составляют не более 0,02% массы земной коры, остальные классы в сумме имеют около 40 видов.

**Нитриды** – высокотемпературные, находятся в метеоритах, один из примеров – калсбергит ( $\text{CrN}$ ) (назван в честь пивоваренной компании Карлсберг).

**Силициды** – высокотемпературные вещества.

**Фосфиры** – шарейберзит  $(\text{Fe},\text{Ni})_3\text{P}$  найден в метеоритах, изредка находят в самородном железе.

**Карбиды** – очень редко встречается в природе, когенит  $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Co})\text{C}$  (ромбический), встречается в метеоритах, в самородном железе, в кимберлитах, ультрабазитах. Муассанит –  $\text{SiC}$ , искусственный муассанит используют как абразив, полупроводник, имитацию алмазов, обладает большой теплопроводностью, из-за чего сложно определить по этому параметру алмаз и муассанит. В природе был найден в метеоритном кратере в Аризоне, также находят в кимберлитах, лампроитах, установлен как включение в алмаз.

### Самородные элементы

Чистые элементы, твердые растворы, интерметаллиды (в отличие от твердых растворов, интерметаллиды имеют упорядоченные структуры, благодаря чему часто отличаются от твердых растворов).

Их разделяют по характеру связи:

- Металлы
- Полуметаллы
- Неметаллы

Многие минералы имеют важнейшее значение для промышленности.

**Металлическая связь** – характерна плотнейшая упаковка, часто встречаются твердые растворы, (Au-Ag, Pt-Fe, Os-Ru-Ir, Fe-Ni-Co). Минералы не имеют спайности, имеют металлический блеск, мягкие, ковкие, электропроводные (осмий исключение, он хрупкий, обладает спайностью, твердость 7).

### Минералы Fe-Ni

Fe- $\alpha$  феррит – кубическая I (объемоцентрованная) ячейка, никеля меньше 8%

Fe-Ni- $\gamma$  тенит до 75% никеля, гранецентрированная ячейка кубическая

Ni<sub>3</sub>Fe аваруит (гранецентрированная ячейка) и самородный никель формируются в процессе серпентинизации основных пород, никель образуется при отсутствии серы.

Земное железо и никель не имеют промышленного значения.

Видманштеттовы структуры – результат распада твердого раствора Fe-Ni в метеоритах.

### Минералы платиновой группы

Общепринятые обозначения:

- Элементы платиновой группы – ЭПГ (PGE)
- Минералы платиновой группы – МПГ (PGM)

Платиновая группа насчитывает 6 элементов.

- Платина – от *platina* – серебришко. Открыт в доколумбовой Америке.
- Палладий – в честь астероида Паллада
- Родий – от греческого *rhodon* – розовый
- Осмий – *Osme* – запах
- Иридий – от латыни *iris* – радуга
- Рутений – в честь России.

В России минералы платиновой группы используют как драгоценные металлы, в ювелирных сплавах, в электронике, в термопарах (работают при высоких температурах), как катализаторы (Pt, Pd) для крекинга нефти и очистки выхлопных газов.

**Сидерофильные элементы** – обычно встречаются в качестве самородных элементов, твердых растворов и интерметаллидов.

Платиноиды часто проявляют также халькофильные свойства, но чаще их находят в самородках. В природе два важнейших твердых сульфидных раствора Fe-Ni (Mss), в него входит Ru, Os, Ir, Rh. В растворы Fe-Cu-Ni (Iss) входит Pt, Pd. Платиноиды также обладают сродством к сурьме, висмуту, мышьяку.

Для образования требуется накопление, в результате процессов дифференциации вещества.

Миграция ЭПГ осуществляется посредством СО комплексов, иридий, рутений, осмий и родий не подвижны, палладий и платина могут мигрировать в виде хлоридных комплексов.

### **Изоморфизм в МПГ**

Изоферроплатина  $Pt_3Fe$

$(Pt,Ir,Rh,Os)_3(Fe,Ni,Cu)$

Неблагородные минералы не занимают первую позицию, тогда как вторую не занимают ЭПГ.

Половина МПГ – минералы палладия, реже платины. Самородный палладий – редкость, обычно встречается как сульфид. Во всех МПГ халькогениды – важнейшая составляющая.

#### ***Система Pt-Fe***

Самородная платина более 80% платины гранецентрированная решетка.

Изоферроплатина  $Pt_3Fe$  кубическая решетка. Высокотемпературный более 10000°C часто в ассоциации с хромитами среди дунитов. Типичные примеси Ir, Os, Rh. При снижении температуры твердый р-р распадается.

Железистая платина (Pt, Fe) где платины от половины до 80%

Тетраферроплатина  $PtFe$

Туламинит  $CuFePt_2$

Ферроникельплатина  $(Fe, Ni)Pt_2$

Платиновые минералы можно использовать для определения точного возраста, так как имеет шесть изотопов, один из которых не устойчив. Продукт распада – гелий.

#### ***Система Os-Ru-Ir***

Самородный иридий кубический, плотность 22-22,7 г/см<sup>3</sup>.

Самородный рутений гексагональный

Самородный осмий гексагональный, твердый, хрупкий со спайностью по (001) грани.

Рутенириодосмин. (Гексагональный) иридий преобладает, но все еще гексагональный.

---

Плотность г/см<sup>3</sup>. = Удельный вес - отношение веса вещества определенного объема к весу такого же объема воды при 4°C. Это безразмерная величина.

Плотность важна для минералов, так как помогает определять минералы конечного состава. Кальцит легче арагонита. Также в рядах переменного состава (форстерит фаялит) при помощи плотности можно найти приблизительный состав. В промышленности используют при обогащении руд.

Плотность можно рассчитать, зная структуру и состав, либо измерить вручную. Один из самых простых методов – гидростатический. По этому свойству минералы делятся три условные группы:

- Легкие – легче кварца
- Тяжелые – от биотита до гематита
- Очень тяжелые - кассiterит иридий.

## Лекция 8

### Минералы элементов платиновой группы

#### Теллуриды, висмутиды, стибниты, плюмбиды, станниты ЭПГ

Инизвает  $\text{PtBi}_2$ , геверсит  $\text{PtSb}_2$ , Масловит  $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ , кубические минералы группы пирита.

Лаурит  $\text{RuS}_2$  – минерал группы пирита – формируется раньше Эрилхманита  $\text{OsS}_2$ , из-за чего ядро кристалла обогащено рутением, а края осмием. Образуют твердый раствор, являются одними из распространенных минералов рутения и осмия. Высокотемпературные минералы.

Кашинит  $\text{Ir}_2\text{S}_3$  ромбический

Куперит ( $\text{PtS}$ ) бреггит ( $\text{Pt},\text{Pd}\text{S}$  тетрагональные – температура кристаллизации куперита – 1200 °C, при снижении температуры появляется бреггит ( $\text{Pt},\text{Pd}\text{S}$  и высоцкит  $\text{PdS}$ .

Серрилит  $\text{PtAs}_2$  минерал группы пирита, наиболее распространенный арсенат минералов платиновой группы.

Группа кобальтина: Платарисит  $\text{PtAsS}$ , иарсит  $\text{IrAsS}$ , холлингворит  $\text{RhAsS}$ .

Группа Арсенопирита: Осарсит  $\text{OsAsS}$ , Руарсит  $\text{RuAsS}$ .

**Типы месторождений металлов платиновой группы.** Расслоенные и дифференцированные ультраосновные комплексы – главные магматогенные месторождения Pt-Pd. Коматиты (один объект в Австралии). Зональные дунит-клинопироксенит-габбровые массивы, именуемые массивами уральского типа. Щелочно-ультраосновные массивы. Офиолитовые комплексы. Гидротермальные золото-молибден-меднопорфировые месторождения. Телетермальные месторождения золота, россыпи, коры выветривания.

Расслоенные ультраосновные комплексы: основные два месторождения – Южная Африка, Бушвельдский расслоенный комплекс и Норильский рудный узел. Бушвельдский расслоенный комплекс самый крупный базит-гипераблитовый комплекс, на него приходится приблизительно 80% мировых запасов платины, и около 50% Cr, Ti, V. Месторождения платиновых металлов связаны с маломощными хромитовыми горизонтами, мощность первые десятки сантиметров. Риф Меренского, также маломощный горизонт – содержит большое количество минералов платиновых металлов, главные из которых бреггит, куперит и высоцкит, продукты позднемагматической кристаллизации из высокотемпературных силикатных расплавов. Месторождение Норильского рудный узел. Содержит сульфидные руды, никеля, меди кобальта, платиновых металлов, золота и серебра. 2 стадии формирования: захват ЭПГ

сульфидными твердыми растворами, флюидная переработка ЭПГ-содержащих твёрдых растворов и кристаллизация интерметаллидов платины и палладия в резко восстановительных условиях, при температурах 450-350 °C, при низкой активности сульфидной серы. Залежи сульфидных руд в этом месте обладают мощностью около 27 метров, но достигают и 75 метров.

Норильские минералы: тетраферроплатина, рустенбургит, инсизванит-геверсит, паоловит, атокит, соболевскит, используются как промешенные источники ЭПГ.

Офиолитовые комплексы, самородная минерализация осмия, иридия, рутения, тетраферроплатина, изоферроплатина, туламинит, а также сульфиды и арсениды этих элементов.

Россыпные месторождения в настоящее время используются для производства ЭПГ. На Урале попадались уникальные самородки платины, масса таких самородков – первые килограммы.

### **Минералы золота, серебра и меди**

История добычи золота. Золото добывалось еще со времен древнего Египта, в верхнем и среднем течении Нила, что дало Египту монополию. Позже в Риме были открыты и разработаны многие месторождения. В средневековой Европе золото не добывалось, а поступало из Африки.

После открытия Америки, дефицит на золото спал. В 1848 году, в США открылись россыпные месторождения, Америку захлестнула золотая лихорадка, в 1859 году открыто коренное золотосеребряное месторождение Комсток (в Неваде). В 1891 году Крипл-Крик с теллуридами золота и серебра (Колорадо). Россыпи Аляски отрабатываются и по сей день. В 1851 году в восточной Австралии также были найдены месторождения золота. В 1880 году - открытие рудного района Витватерсранда, в этом месторождении добыта треть добытого за историю человечества золота 45000 тонн. Комплексные руды – извлекают еще и уран, иридий, осмий, маленькие алмазы и пирит. Глубина подземных выработок – до 4-х километров. Многие рудники остановлены.

## Лекция 9

### Золото

#### Золото в России

Золото в России известно с XVIII века из полиметаллических руд Забайкалья и Алтая. Также золото добывалось в Карелии при добыче меди, однако добычи золота были небольшие. В 1745 году установлено наличие коренного золота на Урале, открытие березовского месторождения. Там же были открыты первые россыпи. На некоторых россыпях до сотен грамм на тонну, также присутствовали месторождения самородков.

Россыпи Западной Сибири (Алтай, верховья Иртыша, Енисейский район золотоносных россыпей). Россыпи Восточной Сибири, россыпи Приамурья. 1920 год – россыпи Алдана, 1928 – россыпи Колымы. Рудные месторождения Забайкалья (Балей, Дарасун) в послевоенный период – россыпи Чукотки, коренные месторождения средней Азии, Забайкалья, Дальнего Востока.

Мировые запасы золота – около 150 тыс. тонн. Распределение золота в мире:

- Государственные организации и ЦБ – 30 тыс. тонн
- Ювелирные изделия – 79 тыс. тонн
- Электронная промышленность и стоматология – 17 тыс. тонн
- Инвестиционные накопления – 24 тыс. тонн

Золото образует разнообразные сплавы, использующиеся в ювелирной промышленности, в электронике, как сусальное золото в реставрации помещений, благодаря возможности создавать тончайшие пленки. Поиск месторождений золота – выгодное для государства направление.

#### Миграция золота

При высоких температурах золото растворяется в любых металлических расплавах, а также в сульфидных расплавах. При флюидной переработке золото покидает твердые растворы и формирует собственные минералы. В эндогенных условиях золото  $AuCl_3$  и комплексы типа  $HAuCl_4$   $Au(CO)_n$ . В гидротермальных р-рах золото мигрирует в хлоридных, гидросульфитных и гидрооксидно-гидросульфидных комплексах. Палладий и платина мигрируют совместно с золотом только в гидротермах, с повышенным окислительным потенциалом. В экзогенных (гипергенных) условиях золото мигрирует в виде золотоорганических соединений с фульвокислотами (кислоты почв, торфяников и др.). Совместно с кремнеземом золото мигрирует в сернокислотных растворах с низким рН.

Золото и серебро близки по свойствам, однако кларк серебра в 10-100 раз больше кларка золота. (Кларк – усредненное содержание в объекте). Однако серебро обладает высоким сродством к сере, теллуру и др. Из-за этого при наличии этих элементов серебро

связывается в сульфиды (акантит) и сульфосоли (минералы ряда прустит – пирагирит и блеклые руды). На данный момент известно 33 минерала золота, однако самый распространенный минерал – самородное золото (минерал группы меди), структура КПУ.

Существуют ряды твердых растворов золота и других металлов. Система золото – серебро непрерывный ряд твердых р-ров, кубические. Система золото – серебро - ртуть (амальгамы). Золото – медь твердые растворы, интерметаллиды гексагональные. Золото – платина, золото - палладий.

### **Система золото - серебро**

Пробность Au/(Au+Ag)\*1000 в промилле. Чем выше пробность, тем золото желтее и снижается плотность и твердость.

- 1000-700 – самородное золото
- 700-300 – электрум
- 300-100 – кюстелит
- 100-0 – золотистое серебро

Однако составы минералов в научном мире рассматривают по правилу 50%. Формы выделения – тонкодисперсное, порошковидное, пленочное, губчатое и тонкодендритное зачастую не видно глазу. Самородки >1г, но зачастую золото не видно глазом, и его сложно извлечь из пород.

### **Минералы системы золото-серебро-ртуть**

Ртутистое золото, ртутистый электрум, ртутистый кюселит, ртутистое серебро и интерметаллиды: ауригидраргиумит и вейшанит. Такие минералы могут формироваться только при слабой активности сульфидной серы, так как ртуть связывается в сульфидные минералы.

### **Система золото – медь**

Высокотемпературные твердые растворы меди и золота, встречаются в природе, также известно несколько интерметаллидов.

Аурикуприд – AuCu<sub>3</sub> кубический

Тетрааурикупирд - AuCu тетрагональный

Au<sub>3</sub>Cu – не признан минералом, но часто встречается.

Минералы системы Au-Cu - продукты реакции золотоносных р-ров с самородной медью при крайне низкой активности серы.

## **Минералы системы золото – платина, золото – палладий**

- Непрерывные твердые растворы Au – Pt,Pd
- Ограниченнная смесимость Au с Rh
- Фг твердые растворы с Os, Ru и Ir не образует

Встречается в природе чаще палладистое золото (порпецит), встречаются как твердые растворы, ограниченная смесимость с Rh, твердые растворы с остальными платиноидами не образуется. Образуется при низкой активности сульфидной серы. По виду, начиная с некоторого содержания платиноидов, становится тверже, и цвет становится холоднее.

## **Минералы системы золото висмут, золото сурьма**

Мальдонит -  $Au_2Bi$  кубический образуется в реакции золотоносных растворов с самородным висмутом при условиях низкой активности сульфидной серы.

Джонсонит –  $AuBi_5S_4$  моноклинальный. Образуется в условиях образования мальдонита, с высокой активностью серы.

Ауростибит -  $AuSb_2$  кубический минерал группы пирита. Образуется по самородному золоту в присутствии растворов сурьмы.

## **Сульфиды золота и серебра**

Образуются на вулканогенных объектах, формируются при высокой активности сульфидной серы. Минералы экзотичные, но могут рассматриваться как второстепенные минералы на золото и серебро.

Айтебогардит  $AuAg_3S$ , петровскант  $AuAg(S, Se)$

Пенженит  $AuAg_4(S,Se)_4$

## **Теллуриды золота и серебра**

Монтбейреййт  $Au_2Te_3$

Калаверит –  $AuTe_2$  золото вулканогенного месторождения Крипл – Крик, Колорадо.

Краннерит –  $Au_3(Ag, Au, Cu)Te_8$

Сильванит –  $Au(Ag, Au)Te_4$  письменная золотая руда.

Костовит –  $Au(Cu, Ag, Au)Te_4$

Петцит –  $Ag_3AuTe_2$  используются как рудные

Гессит –  $Ag_2Te$  поздний теллурид золота

## **Сложные халькогениды золота, содержащие теллур**

Типоморфные образования вулканогенных месторождений золота

Нагианит  $\text{AuPb}(\text{TeSb},\text{As},\text{Bi})\text{S}_6$  концентратор золота, серая листоватая золотая руда, формируются в вулканогенных месторождениях.

Музеумит  $\text{AuPb}_5\text{Te}_2\text{SbS}_{12}$

Бакхорнит  $\text{AuPb}_2\text{Te}_2\text{BiS}_3$

Криддлеит  $\text{AuAg}_3\text{TlSb}_{10}\text{S}_{10}$

### **Типы золотой минерализации**

#### **Пневматолитовая:**

В отложениях вулканических эксгалаций – например в фумаролах Толбачика, не имеют промышленных перспектив, золото растет из газовой фации.

В магматических сульфидных залежах – руды Норильска.

В зональных базит-гипербазитовых платиноносных комплексах, например, нарастаю на платиноиды.

#### **Гидротермальная:**

Плутоногенные формации – золотокварцевая березит-лиственитовая медно-порфировая и проч. Разделяют по глубине на:

- Гипабиссальные (1-3 км)
- Мезоабиссальные месторождения (3-5 км)
- Абиссальные месторождения (5-12 км).

Малоглубинные месторождения часто содержат твердые растворы ртути. Такие формации содержат крупное золото, часто служат источниками россыпей.

#### **Вулканогенная формации**

Большое разнообразие и частая изменчивость условий. Кристаллы растут быстро, из-за чего могут образовываться зональные кристаллы, скелетные кристаллы, дендриты и листовые агрегаты. Золото тонкое, с большим содержанием серебра.

#### **Телетермальные формации**

Гипергенное золото может выноситься, приходить, вступать в химические реакции. Разрушение теллуридов, стибинитов. Такое золото может иметь высокую пробность, за счет выноса золотин. В зонах окисления так же образуются сульфиды, теллуриды золота. Так могут встречаться Билибинскит  $\text{A}_{5-6}\text{Cu}_{3-2}(\text{Te},\text{PbSb})_5$ , богдановит-Fe  $\text{Au}_5\text{FeCu}_2(\text{Te},\text{Pb})_2$ , богдановит-Cu  $\text{Au}_5\text{Cu}_3(\text{Te},\text{Pb})_2$ , безсмертновит  $\text{Au}_4\text{Cu}(\text{Te},\text{Pb})$ .

## Лекция 10

### Минералы системы Au - Ag. Самородные элементы

#### Минералы группы меди

Гранецентрированная кубическая ячейка, КПУ. Примеры – самородная медь, серебро.

##### Серебро:

Распространенный минерал, редко содержит примеси, за исключением золота при его наличии, ртуть, сурьму, маловероятно, висмута. Морфология: пленки, самородки, дендриты, скелетные кристаллы, проволочные образования, зерна. Формируется при низкой активности сульфидной серы, селена или теллура. Малоглубинные вулканогенные Ag и Ag-Au месторождения, медноколчеданные месторождения, там серебро присутствует в подчиненном количестве из-за активности серы. Гидротермальные жилы пятиэлементной формации (Ag-Co-Ni-Bi-U). Зоны окисления рудных месторождений.

##### Медь:

Примеси серебра, редко мышьяка, первые массовые проценты. Морфология: кристаллы, дендриты, проволочные образования, пластинки, пленки, вкрашенность, псевдоморфозы. Ассоциация с другими минералами меди. Формируется при низкой активности сульфидной серы. Изредка встречается в магматических породах, в серпентинизированных ультраосновных породах, как продукт низкоградусного метаморфизма, зоны окисления медных месторождений, может накапливаться в россыпях.

#### Самородные элементы

#### Самородные полуметаллы

Самородный мышьяк, сурьма и висмут. Тригональная структура на базе решетки NaCl с гофрированными параллельными слоями {0001}. Связь между атомами слоя в мышьяке ковалентная, однако степень металличности увеличивается в ряду As-Sb-Bi, между слоями слабая ван-дер-ваальсовая связь. Спайность по {0001} низкая твердость и низкая температура плавления. Обнаруживаются в гидротермальных образованиях, при умеренных температурах (200-300°C). Наиболее распространен самородный мышьяк и самородный висмут.

#### Самородные неметаллы

##### Самородная сера

α-серу, (до температуры в 95,6°C, ромб.), β-серу (мон.) γ-серу (розицкит, мон. не устойчива при атмосферном давлении и низких температурах)

в основе структуры  $\alpha$ -S – кольцевые структуры  $S_8$  (можно представить, как два квадрата, в вершинах которых располагаются атомы серы, развернутые на  $45^\circ$ , расстояние между атомами молекулы и самими молекулами отличаются примерно в полтора раза, с чем связана низкая твердость. Кольца располагаются слоями, развернутыми относительно соседних.

Содержит до 5% Se, As, Te.

Самородная сера образует дипирамидальные кристаллы, щетки, друзы, порошковатые агрегаты и налеты, в виде застывших потоков.

### Образование самородной серы:

**Гипогенная сера** – лазуритовые магнезиальные скарны. Вулканогенная сера. Зоны окисления сульфидных месторождений. При разложении гипсоносных толщ. Биогенно-осадочная сера.

Серы используют при производстве серной кислоты, целлюлозы, ядохимикатов, в резиновой промышленности, производство ВВ. Может возникать при окислении сероводорода воздухом, что происходит в фумаролах.

## Лекция 11

### Модификации самородного углерода. Минералогия алмаза

#### Углерод

**Углерод** – шестой элемент таблицы Менделеева, два стабильных изотопа,  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  и один нестабильный  $^{14}\text{C}$ . Имеет малый период полураспада, образуется в стратосфере из азота. Из-за малого периода полураспада можно определять датировку на небольших исторических расстояниях.

Для С характерно образование гибридных орбиталей. Самый простой случай – образование двух гибридных орбиталей. Натуральный аналог карбина – чаоит. Был встречен в виде прожилков в графите. Чаоит имеет цепочечную структуру, в нем существует две гибридные орбитали SP гибридизация.

Другой случай –  $\text{SP}_2$  гибридизация, в итоге получается три гибридные орбитали. Такое характерно для графитов, фуллеренов. Между атомами углерода образуются очень прочные связи, благодаря наличию трех направленных связей. Фуллерены могут находиться в метеоритах и метаморфических породах. В графите наблюдаются сетки, образующиеся за счет гибридных орбиталей, связи направленны, ковалентны, длина связи в кольце 1,42 Å. Расстояние между слоями сеток 3,35 Å, связь Ван-дер-вальсовая. В направление параллельно сеткам электропроводность, за счет таких ван-дер-ваальсовой связи. Связь в сетке прочная, а между сетками слабая, из-за этого графит мягкий, и имеет спайность. Как минерал со слоистой структурой имеет несколько политипных модификаций, 2H и 3R. С графитом сталкиваются часто. Изредка может образовывать таблитчатые кристаллы, радиально лучистые агрегаты, чаще сплошные массы. Может образовывать параморфозы по алмазу. По графиту может развиваться чаоит. Его можно обнаружить в метеоритах, каменных и железных. Образуется за счет разложения соединений углерода при магматических процессах. Может встречаться в скарнах. Часто находят в метаморфических породах, при разложении карбонатов или пиролизе каменного угля. При метаморфизме структура упорядочивается, по мере увеличения температуры, из-за этого параметр, зависящий от упорядоченности можно рассматривать как геотермометр. В природном графите можно обнаружить примеси азота, водорода, углекислоты, угарного газа, иногда воды и сероводорода.

$\text{SP}_3$  гибридизация дает 4 гибридных орбитали. Алмаз и лонсдейлит имеют такой тип связи. Лонсдейлит имеет структуру на базе ГПУ, алмаз сложен на базе КПУ. Алмаз – более распространён чем лонсдейлит. Алмаз – уникальный минерал, между всеми атомами углерода связи прочные. Плотность 3,52 г/см<sup>3</sup> рекордсмен по твердости и теплопроводности. Показатели его теплопроводности больше, чем показатели теплопроводности металлов более чем в два раза. Близка к нему теплопроводность графита и муассанита. Это свойство используют для быстрой диагностики алмаза. Твердость алмаза больше твердости корунда примерно в пять раз, хотя по шкале Мооса

отличаются на один пункт. Для алмаза характерна анизотропия твердости, максимальная твердость на октаэдрических гранях, минимальная на гранях куба. Алмаз диэлектрик. Борсодержащий алмаз – полупроводник. Прозрачен во всем видимом, УФ, ИК и рентгеновских лучах. Химически стойкий к агрессивным средам, свойства сохраняются при высоких температурах. Устойчив в атмосфере до 850°C, в кислороде при 720° также сгорает, без доступа кислорода при температурах 1500-1800°C происходит его графитизация. Оптически – изотропный, показатель преломления 2,42. Дисперсия 0,044 (разница показателей преломления в видимом спектре), что проявляется как разложение спектра, (цветная игра). Двупреломление отсутствует, но иногда можно наблюдать аномальное двупреломление. Прозрачный до просвечивающего. Кристаллы алмаза обычно имеют октаэдрический габитус, редко кубы, ромбододекаэдры, очень редко тигонтриоктаэдры, тетрагексаэдры, тетрагонододекаэдры, также можно встретить двойникование по шпинелевому закону или циклическое двойникование. Борт – дефектные непросвечивающие кристаллы алмаза. Другая разновидность алмаза – Карбонадо – темный скрытокристаллический агрегат, с графитом, пористый шлакоподобный, с большим количеством включений. Непрозрачный или просвечивающий. Баллас – радиально лучистые агрегаты и сферолиты, цвет сероватый, бесцветный, обусловлен наличием включений графита. В алмазах часто встречаются минеральные включения, жидкие и газовые включения редки. Присутствуют включения пиропа, хромшпинели, оливина, графита, также часты включения алмаза в алмаз.

### **Физическая классификация алмазов**

Кристаллы природного алмаза – азотные и безазотные.

Подтип азотных алмазов Ia-98% всех алмазов, азот в агрегированной форме. Безазотные камни без примесей – часто коричневые (предположительно из-за напряжений), и с примесью бора – голубой.

### **Основные дефекты в кристаллах алмазов.**

**Азотные камни. Появление окраски связано с появлением не спаренных электронов.**

С-дефект, атом азота заменил атом углерода в структуре, редко встречается в природе, но часто. Вызывают желтую, жёлто-коричневую окраску.

А-дефект, два атома азота замещаются.

Дефект N3 - замещение трех атомов азота. Ярко-голубая люминесценция, и желтая окраска.

B1-дефект

B2-дефект пластинчатые сегрегации атомов N параллельно гексаэдру.

## **Появление окраски кристаллов алмаза.**

- Черный, непрозрачный – включения графита или сульфидов (аллохроматическая окраска).
- Бесцветный
- Желтый – наличие азотных центров, дефект N3 или одиночный азот.
- Голубой – наличие примесей бора.
- Зеленый – окраска с поверхности, при облучении кристалла.
- Красная (розовая) связана с пластическими деформациями.

## **Люминесценция алмаза**

Алмаз активно люминесцирует под рентгеновскими лучами, что помогает при отсеивании кристаллов при добыче.

Катодолюминесценция – под воздействием электронов. Помогает в изучении строения кристалла.

УФ люминисценция. Обычно люминисценция голубая.

## **Генезис алмаза**

- Алмазы космического происхождения
- Импактного происхождения
- Щелочные породы (кимберлиты и лампроиты)
- Метаморфические толщи (экологиты)
- Из о菲尔итов, гранатовых пироксенитов, вебстеритов, коматитов и карбонатитовых руд.(?)

## **Метеоритные алмазы**

Некоторые предположительно досолнечные, магматогенные (ранняя стадия эволюции планет), импактные алмазы. Возраст досолнечных алмазов более 4,5 млрд лет, размеры близки к микронным, отличаются изотопным составом. Предположительно формировались из конденсации вещества из пыли. Магматогенные алмазы встречаются в железных метеоритах, часто в урелитах (каменных оливин-пироксеновых метеоритах), и в хондритах. Импактные структуры образуются в момент падения, но из-за малой продолжительностей подходящих условий кристаллы не формируются большого размера. Для импактных структур характерен также лонсдейлит. Одна такая структура имеет промышленное значение (Попигайский кратер), однако из-за малого размера и удаленности от промышленных центров разработка не рентабельна.

## **Кимберлиты и лампроиты**

Большинство алмазоносных тел приурочены к древним кратонам, жестким, устойчивым блокам литосферы. Кимберлиты «выносят» алмазоносные породы из нижних

частей литосферы». Формирование алмаза происходит на глубинах 200-300 км, их выносит кимберлит (реже лампроит) при быстром перемещении материала. Некоторые алмазы образовывались на глубине до 700 км, при погружении океанической плиты под континентальную, однако такие алмазы очень редки.

## Лекция 12

### Алмазы. Халькогениды

В настоящее время кимберлиты известны на всех обитаемых континентах. Большинство трубок в верхней части имеют воронкообразную форму, в глубине превращаются в дайку. Некоторые трубы маленькие (первые метры), в Монголии известна трубка площадью 150 га. Трубка Мир на глубине 600 метров уменьшается в 5 раз. Возраст варьируется. Так, в Южной Африке известны кимберлиты от докембрия, до позднего мела. Возраст алмаза больше возраста кимберлитов. Самый древний кристалл алмаза имеет возраст около 3,5 миллиардов лет.

Содержание алмазов в кимберлитах – десятые доли карата, редко первые караты на тонну. Трубка Аргайл – 5 карат на тонну, однако большинство алмазов не представляло ценности для ювелиров. Большое количество кристаллов в породе редко, однако встречаются большие кристаллы.

Алмазоносность кимберлитов связана с алмазоносностью пород, из которых они формировались, от их степени расплавленности и динамики подъема расплава, также влияет флюидный режим. Так, при медленной перекристаллизации кимберлитов алмаз перейдет в графит, а если флюиды обладают окислительным характером, происходит травление алмаза.

### Главные минералогические критерии алмазоносности

1. Морфология кристаллов алмаза (структура роста связана с повышенной алмазоносностью).
2. Состав минералов-спутников алмаза (пироп, хромшпинелиды, ильменит и др.)
3. Состав минералов связующей массы.

**В России есть несколько алмазоносных регионов.**

- Якутия - коренные и россыпные месторождения.
- Архангельская область - коренные месторождения.
- Урал - россыпи.

### Алмазы метаморфических толщ

Экологиты – метаморфические породы высокого давления и температур. Одно из крупнейших месторождений – кокчетавский массив, однако кристаллы очень маленькие. Зачастую обладают кубическим габитусом.

### Халькогениды

Сульфиды и их аналоги. Соединения металлов с элементами VI или Va подгруппы.

S, Se, Te,

As. Sb, Bi

Из-за легкого образования комплексных анионов зачастую можно встретить сульфосоли и смешанные соединения – сульфоарсениды, сульфоантимониды.

Металлы сульфидов. Сидерофильные и халькофильные элементы.

Главные катионы – Fe, Cu, Zn, Co, Pb, Ni, Ag, Hg. Реже платиноиды, Mo, Mn, Cd, Sn, As, Bi, Sb, In, Ti, Ga, Ge, W. Весьма редки Mg, Ga, K, Na, Cs, V, Ti, Nb.

Известны сульфиды, содержащие кислород, воду, OH<sup>-</sup> группы или Cl.

Всего к этому типу относится 700-750 минералов, однако в земной коре сульфиды распространены незначительно, больше всего распространены сульфиды железа. Сульфиды – основной источник цветных и драгоценных металлов.

В сульфидах реализуются донорно-акцепторные связи, происходит обобществление электронов между атомами. Проявляется промежуточная связь между ковалентной, ионной и металлической связью. Так гёсит – Ag<sub>2</sub>Te – сильно проявлена металлическая связь, в нем понятие валентность теряет смысл. Характер связи определяет свойства сульфидов. Зонная теория твердого тела объясняет многие свойства сульфидов (постулаты Бора).

Разделяются валентные зоны, зоны проводимости, запрещенные зоны (где не может находиться электрон). Если величина запрещенной зоны велика (более 3,5 ЭВ), то вещества являются диэлектриками. Если запрещенная зона менее 3,5 ЭВ то вещество полупроводник. Если запрещенная зона исчезает, и зона проводимости накладывается на валентную зону, в металлах появляется электропроводность. Также зонная теория объясняет окраску.

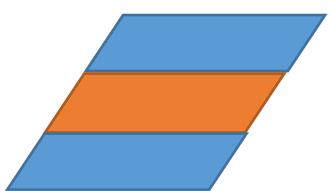


Зона проводимости

Запрещенная зона >3,5 ЭВ

Диэлектрики

Валентная зона



Зона проводимости

Запрещенная зона <3,5 ЭВ

Полупроводники

Валентная зона



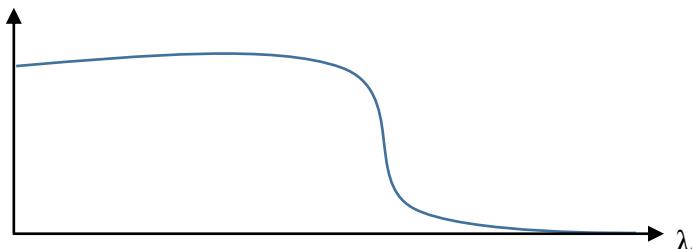
Зона проводимости

Проводники

Валентная зона

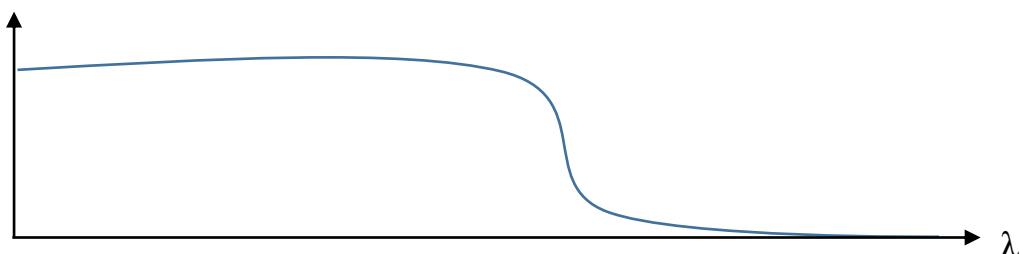
Чем больше запрещенная зона, тем сложнее фотону перевести электрон с одной орбитали на другую. При переходе электрона с одной орбитали на другую свет поглощается. Чем больше энергия фотона (меньше длина волны), тем проще ему перевести электрон в зону проводимости.

Поглощение волн диэлектриками. Край поглощения находится в ультрафиолетовой части спектра, они прозрачны.



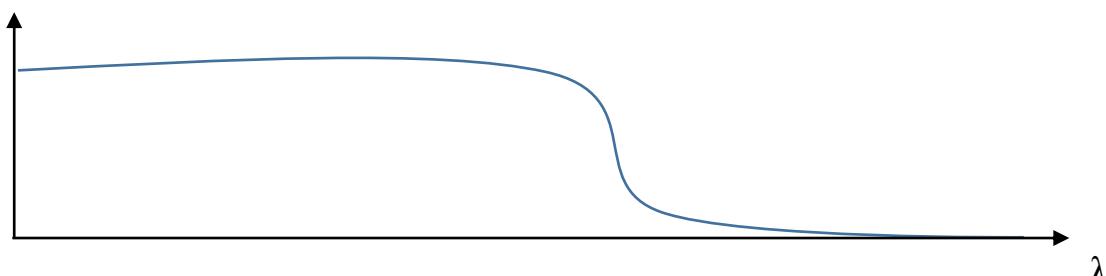
УФ	ВО	ИК
----	----	----

Поглощение волн полупроводниками. Край поглощения находится в видимой области, при этом поглощается только более коротковолновая часть видимого света. Окраска киновари определена поглощением синего и части зеленого спектра.



УФ	ВО	ИК
----	----	----

Поглощение волн проводниками. Край поглощения находится в ИК спектре, так как отсутствует запрещенная зона, и электрон легко переходит по орбиталям. Край поглощения находится в ИК спектре.



УФ	ВО	ИК
----	----	----

## Свойства сульфидов и аналогов

Если в сульфидах доминирует металлическая связь, то свойства таких сульфидов будут близки к металлам, край поглощения – инфракрасная область, в видимом диапазоне не прозрачны, как и металлы обладают металлическим блеском. Окраска связана с отражением. Минералы с таким характером связи мягкие, некоторые обладают ковкостью (акантит). Твердость низкая, иногда электропроводные, некоторые обладают магнитными свойствами.

Если выражена ионная или ковалентная связь, минералы обладают алмазным блеском, прозрачны или окрашены. Твердость выше. Беспримесный сфалерит – прозрачен и обладает выраженной ионной связью.

## Классификация халькогенидов

Классификация Дэна – подразделение идет по отношению металл неметалл. И. Костов классифицирует сульфиды по геохимическим ассоциациям: группа пирротина (пентландит, миллерит), группа антимонита (висмутин, антимонит, реальгар, аурипигмент). Однако структуры минералов в обоих классификациях не учитываются.

В современности используются классификации на основе кристаллохимических особенностей.

- Простые сульфиды (моносульфиды) и аналоги ( $ZnS$ ,  $PbS$ ,  $NiAs$ )
- Полисерные соединения и аналоги дисульфиды ( $FeS_2$     $FeAsS$ ) тетраарсениды ( $Co_4[As_4]_3$ )
- Сульфосоли  $Ag_3AsS_3$ ,  $Cu(Zn,Fe)_2[SbS_3]_4S$

### Моносульфиды

Минералы с координационными структурами.

#### Группа сфалерита

Сфалерит ( $ZnS$ ), метациннабарит ( $HgS$ ), колорадоит ( $HgTe$ ) и другие.

Структура – КПУ из атомов серы, половина тетраэдрических пустот занято цинком. Структурный архетип для структуры сфалерита является алмаз. Усложнняя структуру, получаем структуру халькопирита, а далее станнина. При усложнении структур получим талнахит и моихукит, блеклые руды.

**Сфалерит** – один из распространенных минералов цинка, образует зернистые, реже полосчатые агрегаты, кристаллические агрегаты, тетраэдрического, редко октаэдрического габитуса.

Состав сфалерита разнообразен, зачастую содержит примесное железо. Марматит богатый железом, черный, непрозрачный (высокотемпературный). Клейофан – бедный на железо, прозрачный или коричневый к белому сфалерит (ассоциация с пиритом,

низкотемпературный). Также, для сфалерита характерны примеси Mn, Cd, Cu, In, Ge и Ag, они могут влиять на окраску лишь при отсутствии железа, такой сфалерит может обладать люминесценцией, зависящей от примеси.

Сфалерит – основной источник цинка, из него также извлекают кадмий и индий. Ранее использовался как белила, для изготовления кинескопов и для изготовления светосоставов и светящихся красок.

## Лекция 13

### Сульфиды и их аналоги

#### Группа вюрцитита ZnS гекс.

**Вюрцитит** – ГПУ, занята половина тетраэдрических пустот, можно считать политипной модификацией ZnS, наряду с сфалеритом. Вюрцитит – коричневый минерал с удлиненными гексагональными кристаллами или радиально-лучистыми агрегатами. Типичный гидротермальный минерал.

#### Группа галенита

- Галенит PbS
- Клаусталит PbSe
- Алтait PbTe

Структура NaCl. Анионы формируют гранецентрированную решетку, октаэдрические пустоты заняты Pb. Также встречаются минералы Mn, Ca, Mg, Fe<sup>2+</sup>.

Между галенитом и клаустолитом существует непрерывный изоморфный ряд, между клаустолитом и алтaitом существует непрерывный ряд при повышенных температурах, между алтaitом и галенитом не существует непрерывного ряда. Иные примеси – серебро.

*Типоморфные признаки – особенности хим. состава или морфологии минерала, по которым можно судить об условиях образования.*

Минерал не твердый, спайность в трех направлениях, кристаллизуется в кубах, кубоктаэдрах. Имеется двойникование, скелетные кристаллы и травление. Типичный гидротермальный минерал, среднетемпературный. На поверхности окисляется, покрываясь светлым порошковатым налетом. Является источником свинца, также из него извлекается серебро (рудники Лавриона). Алтait является источником теллура.

#### Группа никелина

- Никелин – NiAs гекс
- Троилит – FeS гекс
- Пирротин – Fe<sub>1-x</sub>S гекс, моноклинный

Кристаллическая структура – атомы мышьяка образуют ГПУ, октаэдры катионов соединены гранями и образуют колонны. Расстояние между ионами никеля в никелине равно 2,52 Å, что близко к расстоянию между атомами никеля в металле, 2,49 Å. От этого химическая связь со значительной металлической составляющей, отсюда многие свойства, близкие к металлам.

*Пирротин – Fe<sub>1-x</sub>S гексагональный, атомов железа чуть меньше, чем ионов серы, благодаря проявлению частью ионов железа степени окисления 3+, отсюда часть*

позиций железа вакантны. В зависимости от температуры изменяется расположение вакансий и ионов железа, при высоких температурах пирротин имеет гексагональную сингонию. При невысоких температурах образования вакансии упорядочены, их сингония моноклинная.

Пирротин не устойчивый минерал, при увеличении активности серы становится марказитом или пиритом. Пирротин не имеет практического значения из-за малого количества примесей.

*Троилит FeS* – минерал восстановительных обстановок, распространен на поверхности луны и в метеоритах.

*Никелин* – один из важнейших рудных минералов никеля, гидротермальное происхождение, имеет налеты шмальтина.

### **Пентландит $(Fe,Ni)_9S_8$**

Аргентопентландит  $Ag(Fe,Ni)_8S_8$

Кобальтпенландит.

Структура на основе КПУ, основа структуры – тетраэдры  $(Fe,Ni)S_4$ , объединенные в восьмерики, на основе структуры флюорита. Один из девяти катионов занимает октаэдрическую позицию.

Обычно образует изометричные зерна, минерал магматического происхождения. Образуется при невысоких температурах, является продуктом распада твердого раствора.

### **Халькопирит $(CuFeS_2)$ и Станин $(Cu_2FeSnS_4)$**

Родственны структуре сфалерита, увеличенная вдвое кубическая ячейка сфалерита, половина катионов в халькопирите – половина меди, половина железа, в станине половина железа замещается оловом.

При высокой температуре из-за разупорядоченности занимаемых катионами позиций минералы могут иметь кубическую сингонию, также при таких условиях изоморфны друг с другом и сфалеритом. При понижении температуры происходит распад твердого раствора, что используется для рассмотрения температуры образования.

Кристаллы халькопирита редко встречаются, обычно халькопирит встречается как мелкозернистый агрегат. На халькопирите характерна побежалость в оранжево красных или синих цветах. Халькопирит может эпитаксически нарастать на сфалерит.

*Эпитаксия* – закономерно ориентированное нарастание кристаллов одного минерала на поверхность другого.

*Халькопирит* – типичный гидротермальный минерал, является важнейшей медной рудой.

*Станин* – второй по распространенности после кассiterита минерал олова, однако не используется для добычи из-за отсутствия экономической выгоды.

### Кубанит $\text{CuFe}_2\text{S}_3$

Структура вюрцита, гексагональный. Кубический изокубанит (кубический) устойчив при температурах 200 °C, магнитен. При температуре ниже получается кубанит. Встречается достаточно широко, попутная медная руда.

### Борнит $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$

Структура на основе КПУ, катионы находятся в тетраэдрах. Образует твердые растворы с халькопиритом, которые могут не распадаться при понижении температуры. Борнит – высокотемпературный, при высоких температурах кубический, однако при уменьшении температуры – ромбический.

Борнит имеет побежалость, его также называют пестрой медной рудой. Побежалость обычно синяя, фиолетовая, пестрая. Магматическое метаморфическое происхождение, медная руда.

### Халькозин $\text{Cu}_2\text{S}$

- Кубический выше 470 °C
- Гексагональный выше 103 °C
- Моноклинный ниже 103 °C

В своем составе содержит 80% меди. Из-за чего ковкий, так при проведении иголкой оставляет ровный блестящий след. Является медной рудой. Минерал гипергенного происхождения.

### Аканит и Аргентит $\text{Ag}_2\text{S}$

Аканит при низких температурах до 179°C, аргентит кубический. Образуется в гидротермальных процессах, при понижении температуры структура изменяется, происходит параморфоза. Могут использоваться как геотермометры. Является рудой на серебро, если встречается с другими минералами серебра.

### Тиошпинели и аналоги

Кубические минералы с общей формулой  $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{X}_4$ . На данный момент известно 24 минеральных вида.

Виоларит ( $\text{FeNi}_2\text{S}_4$ ), Карролит ( $\text{Cu}(\text{Ni},\text{Co})_2\text{S}_4$ ), Линнеит ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ), Полилимит ( $\text{Ni}_3\text{S}_4$ ). Характерны широкие области твердых растворов.

## Киноварь – $Hg_2S$

Состоит из непрерывных структур  $S - Hg - S - Hg -$ . Структура близка к деформированной структуре галенита, тригональный. При повышении температуры образуется метацианобарит (ст. тип сфалерита).

Редко содержит примеси, метоцинобарит содержит примеси цинка и кадмия. При незначительных примесях цинка, даже при низких температурах может быть устойчивым. Кристаллы 2-3 см. Характерно двойникование, устойчив в гипергенных условиях. Киноварь - источник ртути. Использовалась с древних времен, как краски и лекарственные средства, а также ее свойство растворять золото и серебро.

## Стибнит (антимонит) и висмутин

Состоит из двух связанных цепочек  $Sb - S - SB - S$

Мягкий, кристаллы состоят из большого количества простых форм, форма кристаллов зависит от условий образования. Кристалл удлиненный или уплощенный, образует друзы, плотность минерала высокая, штриховка на гранях. Стибнит – главный минерал сурьмы, встречается в низкотемпературных гидротермальных месторождениях, часто с киноварью. Висмутин по виду не отличим от сурьмы, но формируется при больших температурах, например, серый кварц.

## Лекция 14

### Моносульфиды, дисульфиды и их аналоги

#### Реальгар: $\text{As}_4\text{S}_4$

Напоминает структуру самородной серы. Группировки из четырех атомов мышьяка и четырёх атомов серы слабо связаны между собой, отсюда невысокая температура плавления и твердость. Типичный гидротермальный низкотемпературный минерал, образующий землистые агрегаты или корочки красно оранжевого цвета. Прозрачен в видимом диапазоне, алмазный блеск.

#### Аурипигмент: $\text{AsS}_3$

Ассоциация с реальгаром. Имеет слоистую структуру, отсюда совершенная спайность. Гофрированные слои из группировок  $\text{AsS}_3$  в слое. Чешуйки прозрачные. Образует желтые землистые агрегаты, корочки и пленки, кристаллы красные, обладают алмазным блеском.

#### Ковеллин $\text{CuS}$ гексагональный

Структурная формула  $\text{Cu}^{+2}\text{Cu}^{2+}\text{S}(\text{S}_2)$ . В ковеллине есть гантельки серы и отдельные ионы, медь занимает тетраэдрические и треугольные поверхности. Его можно рассматривать как переходный металл между сульфидами и дисульфидами. Поисковый признак на медные руды, находят в зонах окисления медных руд. Назван в честь итальянского минералога Н. Ковелли.

#### Молибденит $\text{MoS}_2$

Слои из тригональных призм молибдена. Совершенная спайность, откалывается слойками. Имеет 112 политипных модификаций, обычно политип 2H или 3R. Образует хорошо ограниченные кристаллы, которые дают определить политипную модификацию. Рудный минерал на молибден, используется для производства смазок. Используют для Re-Os метода датировки, благодаря примеси рения.

#### Полисерные соединения и их аналоги. Дисульфиды и их аналоги

В структуре минералов имеются комплексные анионы  $\text{S}_2^{2-}$ ,  $(\text{AsS})^{3-}$ ,  $(\text{SbS})^{3-}$ , образующиеся за счет общих пар электронов металла. Такие связи дают упрочнение структуры, химическую стойкость и твердость. Важнейшие катионы Fe, Co, Ni. А такие ионы как Pb, Zn почти отсутствуют в дисульфидах.

Надгруппа пирита (архитип $\text{NaCl}$ )	Надгруппа марказита
Группа пирита	Группа марказита
Группа кобальтина	Группа леллингита
-	Группа арсенопирита

## Надгруппа Пирита

Минералы: пирит, Сперрилит ( $\text{PtAs}_2$ ), Эрликманит( $\text{OsS}_2$ ), Лаурит ( $\text{RuS}_2$ ), Бравоит ( $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})\text{S}_2$ ), Ауростибит ( $\text{AuSb}_2$ ).

Пирит: образует хорошо сформированные кристаллы кубического редко октаэдрического или пентагондодекаэдрического габитуса, в осадочных породах образуют конкреции, иногда имеют псевдосталактиты (радиально-лучистые агрегаты), часто образуют псевдоморфозы. Минерал соломенно-желтого цвета. Примеси – Co, Ni, As, Mn, Cu, Au, Ag. Часто имеет зональность. Примеси характерны для гидротермального пирита, обычно это Co, Ni, As.

*Пирит* – полигенный минерал, устойчивый в широком диапазоне условий. Попадается в магматических породах, образовывается в постмагматических процессах. В осадочных породах образуется в результате взаимодействия сероводорода с ионами железа. Использовался как огниво из-за легкого получения искр. Не является рудным минералом на железо из-за сложности очистки, однако используется для получения серной кислоты. Из пирита извлекаются примеси кобальта. Пирит является коллекционным материалом и изредка используется в ювелирном деле.

## Группа кобальтина кубические, псевдокубические

При статистическом распределении группировок  $\text{AsS}$  или  $\text{SbS}$  – минерал кубический, при закономерном – ромбический. Сульфоарсениды и сульфоантимониды с общей формулой  $\text{ABS}$ .

Распространены герсдорфит ( $\text{NiAsS}$ ) и кобальтин ( $\text{CoAsS}$ ), также встречаются минералы ириарсит, платарсит – сульфоарсениды иридия и платины.

В структуре этих минералов встречаются группировки  $\text{AsS}$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{As}_2$ , если сера и мышьяк статистически распространены, то минералы имеют кубическую симметрию, если же эти элементы упорядочены, то симметрия псевдокубическая.

## Надгруппа Марказита

### Группа марказита

Ромбические сульфиды, селениды и теллуриды. Распространен только марказит, от пирита отличается формой кристаллов, замещается пиритом или замещает его. Для точной диагностики используются петрографические методы.

### Группа леллингита

Диарсениды или диантимониды. Леллингит  $\text{FeAs}_2$ , Раммельсбергит  $\text{NiAs}_2$  Саффлорит ( $\text{Co}, \text{Fe}\text{As}_2$ , обладают структурой марказита.

### Группа Арсенопирита

Арсенопирит  $(Fe)As_3S$ , Глаукодот  $(Co,Fe)AsS$ . Аналог структуры марказита, из-за искажения октаэдров металла симметрия снижается до моноклинной.

### **Тетраарсениды. Куб**

Скуттерудит  $Co_4[As_4]_3$  и никельскуттерудит  $Ni_4[As_4]_3$ , образуют твердые растворы. Кубоктаэдрические кристаллы, Шмальтин – скуттерудит с примесью никеля и Хлоантит – никельскуттерудит с примесью кобальта. Часто зональные кристаллы. Примеси железа и серы. Диагностика сложна, особенно при отсутствии кристаллов. По скуттерудиту образуется розовый налет, по никельскуттерудиту зеленый. Рудные минералы на никель и кобальт.

### **Сульфосоли.**

В сульфосолях S (Se,Te) играет сходную с кислородом в сульфатах, фосфатах роль. В сульфосолях появляются анионные группировки. Сульфосоли – большой класс минералов. Часто в образовании группировок важную роль играют сурьма, висмут и теллур. Чаще всего в структурах проявляются пирамидальные или зонтичные группировки  $TS_3$  и  $TS_4$  соответственно. Можно описать обще формулой  $(Me^{+}, Me^{2+})_x[(Bi, Sb, As,)^{3+}, Te^{4+}]_y[(S, Se, Te)^{2-}]_z$  Me – Ag, Cu, Pb, Fe, Hg, (Mn, Cd, Sn, Te)

### **Прустит $Ag(AsS_3)$ – пиаргирит $Ag(SbS_3)$ .**

Радикалы – пирамидальные группы, направленные вершинками в одну сторону. Атомы серебра соединяют атомы серы оснований пирамид. Яркий алмазный блеск, кристаллы винно-красного цвета. Пропускают цвет в видимом диапазоне.

### **Козалит $Pb_2Bi_2S_5$ .**

Имеет удлиненные кристаллы, и ленточную структуру, которая обуславливает подобное строение кристаллов. Ленты – трубчатые, состоят из зонтичных групп  $[BiS_3]^{3-}$

### **Блеклые руды**

Каркасная структура из тетраэдров атомов серы, в пустотах каркаса обнаруживаются лавесовские полиэдры, в центре которых располагается дополнительный анион. Кристаллы тетраэдрические. Общая формула  $Me^{1+}{}_{10} Me^{2+}{}_{2}X_4Y_{12}Z$ .

$Me^{1+}$  - Cu, Ag

$Me^{2+}$  Zn, Fe, Cu,  $(Cu^{1+}+Fe^{34+})$ , Hg, Cd, Pb, Mn

X – As, Sb, Bi, Te

Y,Z – S, Se

Блеклые руды – основные минералы концентраторы и носители серебра и ртути.

## Лекция 15

### Генезис халькогенидов

#### Минералы структуры блеклых руд

##### Классификация блеклых руд

**Блеклые руды** – гидротермальные минералы, образуются в диапазоне от 150 до 350°C. Для их формирования требуется накопление разнообразных элементов, соответственно, это минерал поздних стадий образования, может образовываться по халькопириту, в растворах, накопивших мышьяк, сурьму, висмут, теллур и селен. В окислительных условиях возникают цинкистые блеклые руды вместо железистых, высокомедистые руды, а также селенистые блеклые руды. Блеклые руды обладают не выраженной зональностью, в плутонических месторождениях. В вулканогенных малоглубинных месторождениях кристаллы проявляют высокую ритмичную зональность, что связано с изменениями условий, для таких условий характерен также широкий разброс состава.

##### Генезис халькогенидов

Магматогенные образования (сульфидные твердые растворы, сульфиды элементов платиновой группы, сульфидные месторождения Cu-Ni-Co-ЭПГ).

Относится к ряду высокотемпературных образований.

Mss – моносульфидный твердый раствор структура пирротина ( $Fe,Ni,Cu$ ), гексагональный, кристаллизуется при температуре почти 1200°C.

Iss – промежуточный твердый раствор ( $Cu,Fe,Ni$ )S кубический, разупорядоченная структура сфалерита, по составу близок к халькопириту, образуется при температурах 750°C.

Находятся в базальтовых стеклах в виде микроскопических капель сферических форм, приобретенных из-за ликвации, не смесимости растворов. Капельные руды Норильска, размер капель до сантиметров, по границам Mss развивается Iss. Такие руды представляют продукт раскристаллизации сульфидных расплавов. Сплошные сульфидные руды образуются при осаждении капель расплава, позже раскристаллизовывались в Mss и позже в Iss. В Mss входят Rh, Os, Ru. В Iss – бедны тугоплавкими платиноидами и содержат Pt, Pd, Ag. Сульфидные твердые растворы распадаются на пирротин и пентландит. Iss распадается на халькопирит, кубанит, пентландит и другое, халькопирит образуется кубическим, при снижении температуры минералы двойникуются.

*Метасоматиты и гидротермальные образования (скарны, грейзены и другие золоторудные, колчеданные, свинцово гидротермальные образования) - цинковые, сурьмяно-рутутные, мышьяковые месторождения, современные.*

### Известковые скарны:

Молибденит, галенит, сфалерит, халькопирит, пирит, кобальтин, висмутин.

### Грейзены:

Арсенопирит, пирит, халькопирит, пирротин, молибденит, тунгстенит, висмутин, станинин, козалит и другое.

### Осадочные и гидротермальные осадочные толщи

- Высокотемпературные: интервал температур 300-400° С
- Среднетемпературные: интервал температур 200-300° С
- Низкотемпературные: температуры ниже 200° С

**Гидротермальные и гидротермальноосадочные образования.** В районе срединно-океанических хребтов флюиды из курильщиков, обогащенных рудными веществами, смешиваются с водой, происходит падение температуры и образование микрокристаллов, часто черного цвета, их называют «черными курильщиками». Позже микрокристаллы осаждаются и перекристаллизуются. Часть образует трубы курильщиков.

### Зоны гипергенеза

Россыпи ближнего сноса, аллювиальные отложения – киноварь.

В большинстве случаев сульфиды окисляются. За счет электрохимических реакций в срастаниях минералов может ускоряться процесс окисления одного минерала, и замедляться процесс окисления другого. Тиобактерии также сильно окисляют рудные минералы, из-за чего минералы нагреваются, что может привести к возгоранию угля и изменению качества руд.

### Метаморфические образования

При метаморфизме сульфиды – редкость, однако можно встретить пирит, пирротин и другое. Серпентинизация ультраосновных пород в присутствии сульфидной серы может образовывать пирротин и пентландит, обогащенных примесями кобальта, никеля, родия.

## Лекция 16

### Соединения кислорода

Более 350 минеральных видов класса оксидов, более ста гидроокислов.

**Окислы** – соединения преимущественно лиофильных элементов, окислы и гидроокислы халькофильных элементов менее распространены.

**Окислы и гидроокислы** – важнейшие руды черных металлов (Fe,Ti,Cr,Mn,V), цветных металлов (Al,Sn) и редких металлов.

Структуры большинства минералов построены на основе плотнейших упаковок. В гидроокислах меньшая С.О.  $\text{OH}^-$  по сравнению с  $\text{O}^{2-}$  приводит к ослаблению связей катионов и анионов, как следствие, пониженная твердость, по сравнению с оксидами тех же элементов.

Окислы подразделяются на простые и сложные, для простых оксидов характерен ограниченный изоморфизм, в сложных оксидах проявляются широкие изоморфные замещения. Сложные окислы, содержащие катионы разного заряда иногда рассматриваются как соединения, переходные между окислами и солями (ряд вольфрамита).

#### Простые оксиды

**Группа периклаза.**  $\text{M}^{2+}\text{O}$  структурный архетип  $\text{NaCl}$

Периклаз  $\text{MgO}$  образовывается в результате метаморфических преобразований метаморфизованных известняков и доломитов. Легко замещается бруцитом при появлении воды, при вносе кремнезема замещается серпентин. Кристаллы темные, октаэдрических. Получается искусственно, путем обжига магнезита.

Вюстит формируется в восстановительных обстановках, установлен в вулканитах, грязевых вулканах, в ассоциации с самородным железом. Предположительно распространен в нижней мантии, вместе с железистым периклазом.

Известь  $\text{CaO}$

Семейство корунды – ильменита.

Группа корунда  $\text{M}_2^{3+}\text{O}_3$

группа ильменита  $\text{M}_2^{2+}\text{TiO}_3$

Две трети октаэдрических пустот заполнены.

**Группа корунда**

Гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Твердость 9, спайности нет, характерна отдельность по пинакоиду и ромбоэдру; плотность 3,95-4,4 г/см<sup>3</sup>. Облик – столбчатый и упрощенный, образует двойники по плоскости (1011) реже по (0001), образуется в виде мелкозернистых агрегатов (наждак). На кристаллах можно найти косую штриховку – как плоскости двойниковая, обычно присутствует обычная штриховка. В корунде часто встречаются продукт распада твердого раствора, часто это рутил, по таким вросткам встречается отдельность. Изоморфные примеси Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, такие примеси не более десятой процента. Без примесей – бесцветный, красный – Cr<sup>3+</sup> темно-красный, красно-коричневый Cr<sup>3+</sup>+Fe<sup>3+</sup>, Синий – Fe<sup>2+</sup>+Ti<sup>4+</sup>, фиолетовый – Cr<sup>3+</sup>+ Fe<sup>2+</sup>+Ti<sup>4+</sup> желтый – радиальные центры или Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>, зеленый - Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>. Примесь хрома – центры люминесценции.

**Карелианит V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Эскоалит Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Тистарит Ti<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>**

### **Окраска минералов**

Типы окраски минералов (А.Е. Ферсман, 1936)

- Идиохроматическая
- Аллохроматическая
- Псевдохроматическая

**Аллохроматическая окраска** – связана с наличием в нем другого минерала с яркой окраской

**Псевдохроматическая окраска** – связана с оптическими эффектами на поверхности или в объеме минералов. (побежалости на борните, халькопирите и др. интерференция на кипш (иризация), дифракция света на опале)

**Идиохроматическая окраска** самого минерала – примеси, дефекты, структура.

Кислород – зеленый, фиолетовый – азот

## Лекция 17

### Идиохроматическая окраска минералов

Типы окраски минералов (А.Е. Ферсман, 1936):

**Аллохроматическая окраска** – связана с наличием в нем другого минерала с яркой окраской.

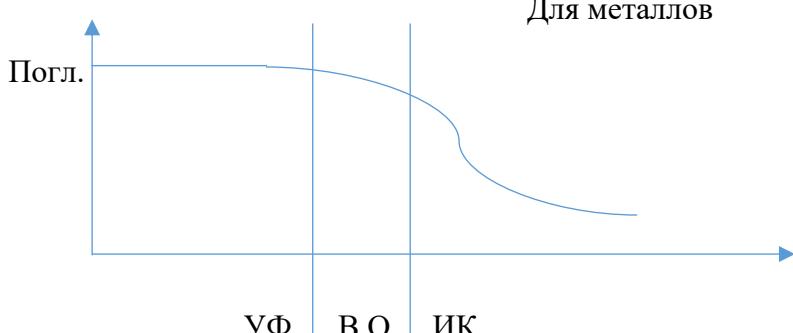
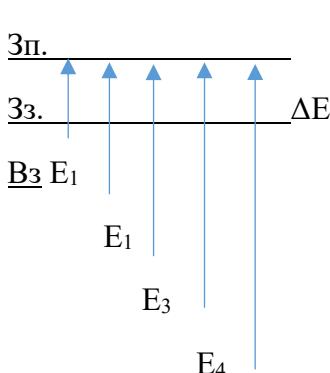
**Псевдохроматическая окраска** – связана с оптическими эффектами на поверхности или в объеме минералов. (побежалости на борните, халькопирите и др. интерференция на кпш (иризация), дифракция света на опале).

**Идиохроматическая окраска** - окраска самого минерала – примеси, дефекты, структура.

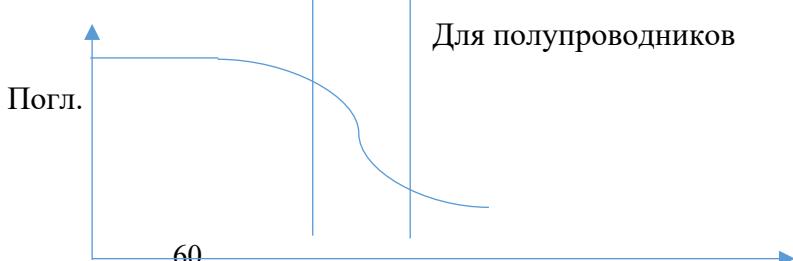
Прозрачные минералы пропускают видимый спектр, окрашенные прозрачные минералы поглощают часть спектра. Окраска зависит от перехода электронов на верхних орбиталах. Электрон переходит в возбужденное состояние, при взаимодействии фотона и атома такой переход сопровождается с поглощением энергии. Когда электрон приходит в состояние покоя, энергия высвобождается и испускается фотоном с определённой длиной волны. Такие явления наблюдаются на полюсах нашей планеты (северное сияние)

Твердые вещества. В их формировании принимают участие миллиарды атомов. В кристаллах не выделяют отдельные атомы, а выделяют энергетические зоны. Валентная зона, запрещенная зона и зона проводимости. У проводника валентная зона и зона проходимости перекрываются, соответственно, запрещенной зоны у них нет. У полупроводника запрещенная зона мала, когда у диэлектрика запрещенная зона находится в большом диапазоне энергий.

Пример.



E<sub>1</sub>>E<sub>2</sub>>E<sub>3</sub>>E<sub>4</sub>>E<sub>5</sub>



**Окраска, связанная с собственным поглощением.** Спектр поглощения перекрывает видимую область. Проявляется в самородных металлах, интерметаллидах, во многих халькогенидах и оксидах (при значительной доле металлической связи). Окраска связана с отражением. Если сильнее отражается длинноволновая часть спектра, минерал будет красноватым (медь).

Окраска, связанная с попаданием края собственного поглощения в видимую область. Окраска связана с шириной собственной запрещенной зоны, энергии которой соответствуют энергиям оптических переходов видимой области спектра. Встречается в халькогенидах и проч., сфалерит, киноварь аурипигмент.

Окраска, связанная с переходами между уровнями d или f электронов. Ионы хромофоры – d и f элементы, в d элементах поглощение более интенсивное, f элементы вызывают слабые окраски. Ионы хромофоры могут быть видеообразующими или примесными. Электронная структура d элемента в свободном состоянии. Координатные и межкоординатные орбитали эквивалентные. В кристаллическом поле орбитали перестают быть эквивалентными. Координатные орбитали располагаются между элементом и вершинами октаэдра, межкоординатные смотрят в ребра, из-за чего происходит расщепление уровня, часть уровней обычно заселены электронами, часть нет.

Расщепление термов в октаэдрическом поле различается для каждого элемента. В железе расщепление сильное, в  $\text{Cu}^{1+}$  или  $\text{Ti}^{4+}$  расщепление не происходит, из-за чего эти ионы не дают окраску минералу. Переход между такими подуровнями проще, чем переход на другие орбитали, из-за чего, высвобождается квант света. В некоторых случаях ( $\text{Cr}^{3+}$ ) происходит расщепление на три подуровня, из-за чего появляется два пика.

Изумруд и корунд примесь хрома в октаэдрической позиции.

$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  Al-Cr зеленый

$\text{Al}_2\text{O}_3$  Al-C красный

Это связано со сдвигом спектра поглощения, связанным с разной силой кристаллического поля у минералов.

## Лекция 18

### Окраска минералов. Люминесценция

#### Окраска, связанная с переносом заряда

Перенос заряда возможен в паре катион-катион или катион-анион. Спектры, связанные с переносом заряда, характеризуются мощными линиями поглощения, максимум которых обычно располагается за пределами видимого спектра. Пример – вивианит сам минерал бесцветный, зеленый до синего, за счет частичного окисления железа, окраска связана с переносом заряда  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ . Турмалин (эльбит) перенос заряда в паре  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  бледно – жёлтая окраска. В корунде за синий цвет часто ответственен переход заряда  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$ . При обмене заряда формально можно считать, что  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$ = $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Ti}^{3+}$ .

Окраска оксидов/гидроксидов  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$ , гетит. Хрестоматийный пример окраски, связанной с переносом заряда  $\text{Cr}^{6+}$  -  $\text{O}^{2-}$  – крокоит  $\text{PbCr}_2\text{O}_4$ .

Окраска минералов, связанная с электронно-дырочными центрами. Под воздействием ионизирующего излучения в минералах могут формироваться электронно-дырочные центры, происходит при сильном облучении минерала. Самый простой электронный центр – F-центр, анионная вакансия захватившая электрон. Дырочные центры –  $\text{O}^-$ ,  $\text{S}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^-$ . Такие центры часто определяют окраску сульфатов, карбонатов (нежно-голубые оттенки), каркасных алюмосиликатов. Эти центры легко создаются и также легко исчезают, под действием температуры или света.

Электронно-дырочные центры окраски кварца, окраска раухтопаза (раухкварц) или аметиста образуются за счет  $\text{Si}^{4+}$ = $\text{Al}^{3+}$ + $\text{H}^+$ ( $\text{Fe}^{3+}$ +( $\text{Li}, \text{Na}$ )). Сами замещающие катионы не влияют на окраску, однако, при облучении возникают центры  $\text{O}^-$ , влияющие на поглощение света. Если таких центров мало, появляется окраска аметиста, если чуть больше – раухтопаз, если очень много – морион. Образцы с таким типом окраски теряют свойства иногда даже на свету. Гакманит – разновидность содалита ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl}, \text{S})_2$ ). При облучении появляются  $\text{S}_2^-$  и  $\text{V}_{\text{Cl}}$ , но за первые минуты нахождения на свету центры исчезают, однако, под действием ультрафиолетовой лампы не сложно создать окраску вновь.

#### Природа окраски топаза:

1.     Окраска, связанная с электронно-дырочными центрами
  - Желтый и красноватый цвет – F центры (вакансия фтора или гидроокисла, захватившая электрон)
    - Голубой – спаренные анионные вакансии с одним или двумя электронами.
    - Дымчатые тона – дырочные центры типа  $\text{O}^-$

2. Окраска, связанная с примесью  $\text{Cr}^{3+}$  - устойчивая розовая и розово фиолетовая окраска.

3. Комбинированная окраска
  - Красно-оранжевая  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}$ -центр
  - Желтая  $\text{Cr}^{3+}$ -дырочные центры  $\text{O}^-$

**Люминесценция минералов** – неравновесное излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением при данной температуре, которое отличается от отражённого и рассеянного света определенным послесвечением. Для возникновения люминесценции требуется внешняя энергия. В зависимости от вида энергии, используемой для возбуждения и способа возбуждения, различают:

- Фотолюминесценция (возбуждение фотонами)
- Рентгенлюминесценция
- Катодолюминесценция (возбуждение потоками электронов)
- Термolumинесценция (флюорит, за счет высвобождения запасенной ранее энергии, под воздействием под воздействием ионизирующих лучей)
- Триболюминесценция люминесценция при разрушении минерала.

### **Люминесценция минералов**

- Большая длительность люминесцентных процессов показывает, что между актами поглощения и излучения протекает определенное время, соответствующее времени переноса энергии от мест поглощения к местам излучения.
  - В зависимости от длительности свечения флуоресценцию (или флюоресценцию от названия флюорита) от наносекунд и микросекунд и фосфоресценцию (до секунд, минут и часов).

Разница пиков длин волн поглощённого и освобожденного излучения – Стоксов сдвиг.

#### *1) Рекомбинационная люминесценция*

Рекомбинационные процессы в кристаллической решётке происходит при ионизации ионов излучением с энергией большей, чем величина запрещенной зоны. При возбуждении минерала образуются электронные и дырочные центры люминесценции происходит вследствие их рекомбинации. Типичными и, пожалуй, единственными представителями этого типа минералов являются сульфиды (сфалерит, киноварь, реальгар, гринокит) и алмаз.

#### *2) Минералы с внутрицентровой люминесценцией*

Наиболее обширная группа. В качестве центров излучения – примесные ионы или комплексы, излучательные переходы в которых происходят внутри центра между электронными уровнями, без ионизации центра. По характеру можно выделить:

- a) Переходные элементы группы железа и тяжелые металлы ( $Pb^{2+}$ )
- b) Редкоземельные элементы и уран, широко распространены в фосфатах, сульфатах, фторидах, карбонатах.
- c) Минералы с дефектной структурой.
- d) Дефектные анионные центры (шеелит, вульфенит, ванадинит).
- e) Дырочные центры люминесценции.

Некоторые минералы не способны люминесцировать, что у диэлектриков связано либо с центрами тушения (поглощение в той же области, в которой происходит излучение), или минералы с нулевой или очень узкой запрещенной зоной – металлы, интерметаллиды халькогениды.

### **Использование люминесцентных минералов**

- Диагностика минералов
- Изучение природы окраски минералов
- Отличие природных и синтетических минералов
- Разделение минералов
- Датирование минералов
- Поисковая минералогия (при поиске алмазных месторождений в Якутии при работе со шлихами активно использовали рентгеновские трубки)

## Лекция 19

### Окислы и гидроокислы

#### Корунд

Кристаллы корунда зональны, корунд – популярный драгоценных камень, красная ювелирная разновидность корунда – рубин. Крупные кристаллы редки и сопоставимы по стоимости с алмазом. Сапфир – ювелирная разновидность корунда, связана с примесями  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ . Сапфир не всегда синий. Звездчатые рубины и сапфиры обладают астерилизмом, (в плоскости базопинакоида наблюдается пробегающая шестилучевая звезда, что связано с тонкими иглами рутила, являющиеся структурами распада твердого раствора. Двойникование дает вторую звезду.

Корунд – полигенный минерал, часто связанный с магматическими породами, например, щелочными базальтами, сиенитовыми и щелочными пегматитами. Через щелочные базальты корунд выносится ближе к поверхности. Корунд характерен и для метаморфических и метасоматических пород: контактowych образований, скарновых и/или метаморфизованных карбонатных толщ, вторичных кварцитах. Добывается также из россыпных месторождений.

Добываемый корунд используется в ювелирной промышленности, для остальных целей в настоящее время используют синтетический корунд. Почти все образцы ювелирного корунда облагорожены человеком, путем отжига в окислительной или восстановительной обстановке, с целью улучшения цвета и чистоты камней. В окислительной обстановке окисляется двухвалентное железо, когда в восстановительной обстановке трехвалентное железо становится двухвалентным. Диффузные методы окрашивания приповерхностных слоев лейкосапфира.

#### Гематит

Минерал группы корунда

Свойства: цвет черный – стально-серый до черного, у скрытокристаллических – вишневый, черта вишневая. Спайности нет, характерна отдельность по пинокоиду и ромбоэдру. Разновидности (спекулярит (слюдоподобный)). Образует ограниченный твердый р-р с корундом. Часто встречается как уплощённые кристаллы и их сростки, гематитовые розы. Часто образует почкообразные радиальные агрегаты. Гематит – причина аллохроматической окраски многих минералов, яшма, сердолик. Псевдоморфозы гематита по магнетиту – мартит, получается при окислении магнетита. Обратные псевдоморфозы – мушкетовид.

Гематит – распространенный минерал, встречается в эффузивных породах, измененных оливинах, скарнах, кварцевых жилах и проч. Промышленные скопления – в докембрийских метаморфизованных сериях пород (железистые кварциты и сланцы – Курская и Криворожская магнитные аномалии) в зоне окисления железных руд и корах

выветривания тропических областей (латериты). Гематит – важнейшая руда на железо. Гематит развивается в зонах окисления.

### **Группа ильменита**

**M<sup>2+</sup>TiO<sub>3</sub>** Минералы изоструктурны корунду, с переслаиванием слоев октаэдров титана и двухвалентного иона.

- Ильменит. FeTiO<sub>3</sub>.
- Пирофанит – MnTiO<sub>3</sub>.
- Гейкилит – MgTiO<sub>3</sub>.

Отсутствует спайность, имеется отдельность по пинакоиду.

Имеет непрерывные твердые растворы с другими минералами группы. Пикроильменит (Fe,Mg)TiO<sub>3</sub>- манганильменит, так же имеет твердые растворы с ограниченной смесимостью с гематитом и корундом.

**Ильменит** – акцессорный минерал (содержание минерала в породе не превышает 2%, однако всегда входит в породы) пород основного и среднего состава. Характерен для щелочных сиенитов, нефелиновых сиенитов и их пегматитов. Типичный минерал кимберлитов (спутник алмаза, по составу и морфологии можно предполагать потенциальную алмазоносность), накапливается в россыпях. Является важной рудой на титан.

### **Минералы группы рутила**

**Me<sup>4+</sup>O<sub>2</sub>**

- Рутил – TiO<sub>2</sub>
- Кассiterит – SnO<sub>2</sub>
- Пиролюзит – MnO<sub>2</sub>
- Платтенерит – PbO<sub>2</sub>
- Трипугииит – р
- Стишовит – SiO<sub>2</sub>
- Парателлурит – TeO<sub>2</sub>

Структура – ГПУ из атомов кислорода, половина октаэдров, заселяются атомами металла, образуя цепочки, повернутые друг относительно друга на 90°.

Рутил - одна из распространенных полиморфных модификаций оксида титана. Анатаз и брукит образованы также октаэдрами титана. В акаогиите (высокобарной, импактной модификации оксида титана) КЧ<sub>Ti</sub>=7.

Призматические кристаллы рутила обычно удлинены, с хорошо обозначенной штриховкой. Часто встречается двойникование, под углом 120° или 60°, могут образовываться кольцевые двойники. Сложные сростки в виде тонких решетчатых

агрегатов, называются сагенитом. Рутил часто образует вростки в драгоценных камнях. Часто встречаются эпитаксические срастания рутила и гематита, за счет одинаковой плотнейшей упаковки ионов кислорода.

Наиболее характерные примеси:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

Твердые растворы  $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6 - \text{TiO}_2$

- Ильменрудит  $\text{Nb} > \text{Ta}$
- Стрюверит  $\text{Ta} > \text{Nb}$

Высокая примесь Fe и Al – показатель высокой температуры кристаллизации. Примеси в рутиле – типоморфный признак Cr – кимберлиты, Nb – щелочные породы, Sn и Ta – пегматиты.

- $2\text{Ti}^{4+} = \text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+}$
- $3\text{Ti}^{4+} = 2\text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{2+}$
- $2\text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-} = 2\text{Me}^{3+} + [\text{vac}]$

## Лекция 20

### Простые оксиды

#### Генезис рутила

Встречается в ультраосновных, основных и кислых магматических породах (кимберлиты, габбро, гранитоиды) и связанных с ними пегматитах, также встречается в метасоматических породах – грейзенах, пропилитах вторичных кварцитах. Обнаружен в гидротермальных жилах альпийского типа. Как акцессорный минерал встречается в метаморфических породах – кристаллических сланцах и гнейсах. Накапливается в россыпях. Является рудой на титан.

#### Анатаз

от греческого *вытянутый* тетрагональный, не устойчив при высоких температурах, при нагревании переходит в рутил. Кристаллы вытянутые, бипирамидальные, часто с гранями пинакоида. Изредка габитус пинокоидально – бипирамидальный.

#### Брукит

Назван в честь Генри Джеймса Брука. Сингония – ромбическая, окраска желтоватая, красноватая, бурая, редко черная. Иногда видна зональность. Кристаллы таблитчатые.

Оксид титана характерен для жил альпийского типа, анатаз часто встречается в гранитах, метаморфизованных пород.

#### Жилы альпийского типа

Гидротермальные жилы, развитые в массивах метаморфических пород амфиболитовой фации и фации зеленых сланцев, в ядрах складчатых сооружений, которые испытывают медленное вздымание. Жилы альпийского типа выполняют отдельные трещины и системы трещин гидроразрыва среди метаморфитов. Минеральный состав соответствует минеральному составу окружающих метаморфитов, (кварц, адуляр, альбит, эпидот, фероактинит, апатит, титанит, перовскит и прочее).

#### Кассiterит – $\text{SnO}_2$

кристаллы короткопризматические, реже длиннопризматические, с острыми пирамидальными вершинами. Габитус – типоморфный признак. Высокотемпературный кассiterит – дипирамидальный, короткопризматический. Низкотемпературный – длиннопризматический, до игольчатого. Для кассiterита характерно двойникование, сходное с двойникением рутила. Разновидность кассiterита, свойственная месторождениям малых глубин – деревянистое олово, почковидные игольчатые агрегаты.

Основная масса кассiterита приурочена к постмагматическим образованиям, генетически связанными с кислым магматизмом. Пегматиты. Касситерит в них имеет примеси Ta, Nb, Ti, W, Fe. Скарны. Грейзены и высокотемпературные гидротермальные образования. Россыпи (главный источник – грейзеново-жильные месторождения и оловоносные пегматиты). Касситерит – основной источник олова. Также олово содержится в гранатах андратит-гроссулярового ряда, как примесь, и в малαιите, титаните, с замещением титана на олово.

### Пиролюзит $MnO_2$

Часто представлен землистыми, сажистыми агрегатами, радиально-лучистыми агрегатами, дендритами, редко удлиненными кристаллами. Часто образует псевдоморфозы по минералам марганца, при процессах гипергенеза. В больших объемах отлагался в прибрежных частях морских и речных бассейнов в условиях доступа кислорода. В смеси с другими минералами Mn слагает крупнейшие промышленные месторождения марганцевых руд. Также встречается в гидротермальных месторождениях. *Ассоциации метаморфических минералов марганца находятся на станции Маяковская.*

### Рамсделлит $MnO_2$

Близкая по структуре к пиролюзиту разновидность оксида титана, в ней по мимо цепочек одиночных октаэдров есть цепочки сдвоенных октаэдров. В минерал

### Голландит.

Минералы, образованные двойными цепочками из  $Mn^{4+}$  октаэдров. В туннелях (каналах) расположены крупные катионы,  $Va$  в голандите.

### Романешит

Минералы образованы двойными и тройными цепочками марганцевых октаэдров, в туннелях (в каналах расположены крупные катионы ( $Va$ ) и молекулы воды. В структуре располагается цеолитная вода и крупные ионы  $Va^{2+}$ , статистически заселяя близкие позиции.

### Тенорит

Минерал моноклинной сингонии, цвет стально-серый или железно-серый, до черного, встречается в зонах окисления медных месторождений, реже чем куприт, может встречаться в фумаролах.

### Куприт

Минерал кубической сингонии, красный до черного, черта коричневато-черная. Кристаллы октаэдрические, реже кубические или додекаэрические, сплошные зернистые

и землистые агрегаты. Редко встречаются игольчатые и волосовидные выделения (халькотрихит), является источником меди.

## Минералы кремнезема

КЧ=4

- α-кварц
- β-кварц
- тридимит (α- и β- модификации)
- моганит
- кристобалит (α- и β- модификации)
- коэсит

КЧ=6

- стишовит
- сейфертит

### α-кварц

Слагает около 12% земной коры, является вторым по распространению после полевых шпатов. Большое количество разновидностей по цвету и морфологии выделений. Известно более 50 минералогических, ювелирных и коммерческих названий кварца. Известен человеку с каменного века. На сегодняшний день используется в самых различных сферах деятельности человека.

Имеет каркасную структуру, образованную кремнекислородными тетраэдрами. Каждая вершина тетраэдра – мостиковая, структура имеет винтовой мотив, закрученный против и по часовой стрелки. При наличии грани трапециоэдра, можно узнать закрученность кристалла, часто имеет двойникование, распространены японский двойник – двойник нарастания, дофинейский и бразильские двойники прорастания.

Химический состав кварца  $\text{Si}^{4+}=\text{Ge}^{4+}$  (до первых ppm)

$\text{Si}^{4+}=\text{Ti}^{4+}$  (до десятков ppm)

Гетеровалентный изоморфизм

$\text{Si}^{4+}=\text{Me}^{3+}_{(\text{тетраэдр})}+\text{Me}^{+}_{(\text{полость})}$

**Идиохроматическая окраска** – аметист, цитрин, морион. Связана с наличием дырочных центров. Возникает при воздействии ионизирующего излучения на кварц.

**Аллохроматическая окраска** – результат включений других минералов в кристаллы кварца.

## Лекция 21

### Минералы кремнезема

#### Аллохроматическая окраска

Включения пироксена дают серо-зелёную окраску кварца. Оксиды и гидроксиды железа дают красные, желто-коричневые, вишневые тона. Скрытокристаллические разновидности кварца. Халцедон и Кварцин.

Волокна халцедона вытянуты вдоль оси второго порядка, когда волокна кварцина вытянуты вдоль оси третьего порядка. Для данных разновидностей характерна значительная микропористость. Состав  $\text{SiO}_2$  90-99%. Примеси  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , и  $\text{OH}$  группы. Примеси входят как включения или в порах. При замещении кислорода  $\text{OH}$  группами происходит расщепление волокон. Волокна халцедона имеют обычно длину 20-40 микрометров, при толщине 2-3 микрометра. Волокна халцедона активно расщепляются, это связано с быстрой кристаллизацией и замещением кислорода гидроксильными группами. Часто встречаются натечные образования халцедона. Окраска часто связана с микровключениями, (аллохроматическая). Сердолик – халцедон с минералами железа. Карнеол – чуть более коричневый. Хризопраз – имеет примеси минералов никеля – он зеленый. Сапфирин – синий. Агат – халцедон, имеющий своеобразные рисунки, часто зональный.

#### Образование кварца

Минерал полигенный,

- Магматические образования, породы среднего, чаще кислого состава, образование зависит от температуры и давления.
- Гранитные пегматиты (малоглубинные – с полостями, в которых часто растут кристаллы свободного роста).

Кремнезем хорошо растворим в водных растворах, из-за чего кварц часто имеет гидротермальное происхождение.

- Гидротермально-метасоматическое происхождение. Грейзены, березиты, вторичные кварциты, жильные образования.
- Гипергенные образования
- Метаморфические породы (цеолитовая фация – образование агатов при температуре 120-200°C, фации зеленых сланцев – яшмы, альпийские жилы).

Низкоградный метаморфизм. Агатовые миндалины – рисунчатый халцедон. Образуются при насыщении растворов, если оно небольшое, образуются кристаллы кварца, при сильной пересыщенности, образуется халцедон.

Жилы альпийского типа часто имеют чистые, крупные кристаллы кварца.

## Использование кварца:

- Кварц – источник кремния.
- Производство стекла
- Производство кварцевого стекла
- Радиоэлектроника
- Опоры в различных механических приборах, ступки.
- Ювелирная промышленность.

Кварц – пьезоэлектрик, что использовалось в гидроакустике, радиоэлектронике и кварцевых часах.

На сегодняшний день используют как природный кварц, так и синтетический кварц. Изучение кварца в жилах упрощает поиск золотоносных жил.

ЭПР датирование кварца помогает определять молодые жилы, в интервале от десятков тысяч до первых миллионов лет. Для данных возрастов практически не применимы методы радиоизотопного датирования, в том числе радиоуглеродного.

$t =$ пaleодоза/радиационный фон

пaleодоза определяется методами добавочных доз и регенерации.

### **$\beta$ -кварц**

высокотемпературный кварц, гексагональный, образцы такого кварца являются параморфозой  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу.

### **Кристобалит**

Известен в двух модификациях, кубической и тетрагональной. Кристобалит – минерал низких давлений и высоких температур, часто кристобалит – минерал кислых эфузивов, может образовываться в метастабильных условиях раскристаллизации стекол, опала (образование кристобалита и тридимита в поле устойчивости кварца объясняется близкой устойчивостью структуры аморфного опала и структуре кристобалита и тридимита)

### **Тридимит**

Часто образует тройники, структурно близок нефелину, из-за чего часто содержит примеси различных оксидов. Наличие полостей и примесей в его структуре часто мешает переходу тридимита в кварц. По образованию сходен с кристобалитом.

### **Моганит**

Входит в состав халцедоновых конкреций и агатовых жеод, обычно как незначительная составляющая. Структура напоминает структуру  $\alpha$ -кварца, с

встречающимися ламелями (уплощеннымми областями) правого и левого кварца на уровне элементарной ячейки, образуется при раскристаллизации опала и вулканического стекла.

### **Коэсит и Стишовит**

Коэсит – характерный минерал верхней мантии, стишовит – минерал нижней мантии. Были синтезированы прежде чем найдены в Аризонском метеоритном кратере. Образовались при мгновенном повышении давления и температуры.

Коэсит составлен четырехчленными кольцами тетраэдра.

Стишовит – минерал группы рутила.

Стишовит и коэсит встречаются как включения в глубинных минералах. Коэсит встречается в пиропах массива Дора Майра (западные Альпы).

### **Сейферти**

Структура  $\alpha\text{-PbO}_2$  предположительно существует в нижней мантии. Был найден в материале лунных или марсианских метеоритов, установлен в виде ламелей в зернах кварцевого стекла. Формируется при падении метеоритов в результате нагрева при большом давлении из тридимита и кристобалита.

### **Свойства минералов кремнезема**

Название	Показатель преломления	Плотность	Твердость по Моосу
Тридимит	1,471	2,3	6
Кристобалит	1,484	2,3	7
Кварц	1,544	2,6	7
Коэсит	1,594	2,9	7,5
Стишовит	1,799	4,2	9

### **Полиморфные превращения минералов $\text{SiO}_2$**

Типы полиморфных переходов.

Реконструктивный с изменением структуры (изменение КЧ, типа укладки КП).

Переходы тридимит-кварц-коэсит-стишовит

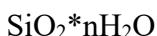
Переходы искажения (поворот полизидров относительно друг друга без разрыва связей)

$\alpha$ -кварц –  $\beta$ -кварц. Мы не можем сохранить  $\beta$ -кварц при охлаждении или  $\alpha$ -кварц при нагреве. При изменении объема при переходе образуются трещины, из-за чего кварц перестает быть прозрачен.

## Лекция 22

### Опал. Надгруппа шпинели

#### Опал



Состоит из глобулей  $\text{SiO}_2$ , размер которых составляет сотни нм. Благодаря глобулярной структуре опал имеет большое количество микропор, в которых содержится вода. За счет пористости появляется низкая плотность и адсорбционная способность.

Состав:  $\text{SiO}_2 - 65\text{-}90\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} - 4\text{-}20\%$

В значительном количестве могут присутствовать  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ , органические вещества. Опал может терять воду, из-за чего снижается прозрачность или происходит растрескивание.

Разновидности: простой опал, пейзажный опал, дендроопал, огненный опал, благородный опал. Скелеты морских организмов.

Глобули опала имеют приблизительно одинаковые метрические характеристики, и образуют ГПУ или КПУ. Обычно размер глобули составляет первые сотни нанометров, опал будет проявлять различные оптические свойства, такие как дифракцию. С благородным опалом люди знакомы с временем древнего Рима, на данный момент основной поставщик – Австралия.

Генезис опала

- Низкотемпературный Т ниже  $100\text{-}150^\circ\text{C}$
- Горы выветривания силикатных пород Т  $20\text{-}50^\circ\text{C}$
- Осадочный. При замещении опала кварцем появляется кристабалит и тридимит.

#### Сложные оксиды

Хризоберилл  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  Структура оливина. ГПУ атомом кислорода,  $\text{Al}$  занимает половину октаэдров, берилл занимает четверть тетраэдров. Тетраэдры берилла соединяют цепочки октаэдров алюминия.

Фиксируются примеси железа и хрома. Форма выделения – мелкозернистые агрегаты. Кристаллы по форме напоминают кристаллы оливина. Характерно двойникование и тройникование.

Генезис хризоберилла:

Хризоберилл – индикатор высокой глиноземистости и низкой кремнеземности среды. Иногда рассматривают как промышленный источник бериллия, обычно используют как драгоценный камень.

- Гранитные пегматиты
- Метасоматиты грейзеновой формации по серпентинитам и карбонатным толщам.
- Накапливается в россыпях.

Ювелирные разновидности – александрит и цимофан. Александрит – разновидность берилла с эффектом смены цвета, причина – примесь хрома. При наличии каналов или игольчатых каналов появляется эффект кошачьего глаза, такая разновидность хризоберилла называется цимофаном.

Александритовый эффект – смена цвета с синевато-зеленой на малиновую, при переходе с дневного на искусственное освещение. Связано с наличием двух пиков поглощения и двух окон пропускания спектра. Одно окно пропускания находится в зеленой части света, другое в красной. При дневном свете преобладает зеленый спектр пропускания, при свете свечи зеленого света в спектре не будет, и преобладает красная окраска.

Мариинскит  $\text{BeCr}_2\text{O}_4$

Мариинскит – хромовый аналог хризоберилла  $\text{BeCr}_2\text{O}_4$ . Найдены зерна до 1 мм.

### Надгруппа шпинели

$\text{AB}_2\text{X}_4$

**КПУ из  $\text{X}^{2-}$  заселены 1/8 ТП и 1/2 ОП.**

Структура минералов шпинели. Октаэдрические слои заполняются атомами по шпинелевому закону 3/4 ОП чередуются с антишпинелевым слоем 1/4 ОП заселена. Основанием заполнения ТП антишпинелевого слоя служат грани пустых ОП шпинелевого слоя. Нормальные шпинели –  $\text{Me}^{2+}$  в позиции А  $\text{Me}^{3+}$  в позиции В. Обращенные шпинели половина  $\text{Me}^{3+}$  в позиции А, в позиции В  $\text{Me}^{2+}$  и половина  $\text{Me}^{3+}$ , которые могут распределяться статистически или упорядоченно.

$\text{X} = \text{O}^{2-}$  оксишпинелиды

$\text{S}^{2-}$  тиошпинелиды (rfhhjkbn

$\text{Se}^{2-}$  сelenошпинелиды

### Оксишпинели

A – Mg, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn, Ni, Co, Cu<sup>2+</sup>

B – Al, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>

### **Подгруппа ульвошпинели $TiFe^{2+}O_4$**

### **Рингвудит $Si(Mg,Fe^{2+})_2O_4$**

### **Минералы подгруппы шпинели**

- Благородная шпинель  $MgAl_2O_4$
- Хромит  $Fe^{2+}Cr_2O_4$
- Цинкохромит  $ZnCr_2O_4$
- Франклинит  $ZnFe_2O_4$
- Треворит  $NiFe_2O_4$
- Нихромит  $NiCr_2O_4$
- Манганихромит  $NiFe_2O_4$
- Магнетит  $FeFe_2O_4$
- Магнезиохромит  $MgCr_2O_4$
- Магнезиоферрит  $MgFe_2O_4$
- Магнезиокульсонит  $MgV_2O_4$
- Купрошпинель  $CuFe_2O_4$
- Кулсонит  $FeV_2O_4$
- Кохромит  $CoCr_2O_4$
- Герцинит  $Fe^{2+}Al_2O_4$
- Ганит  $ZnAl_2O_4$
- Галаксит  $Mn^{2+}Al_2O_4$

Образование твердых растворов характерно для минералов подгруппы шпинели. Для удобства выделяются изоморфные ряды: алюмошпинели, хромшпинели, ферришпинели.

### **Алюмошпинели**

#### **Благородная шпинель $MgAl_2O_4$**

Кристаллы октаэдрического габитуса, часто двойникование.

Шпинель – высокотемпературный минерал, из-за чего изоморфная емкость велика. Типичные изоморфные примеси

- Шпинель-герцинит
- Шпинель ганит
- Шпинель – магнезиохромит
- Шпинель – галаксит
- Шпинель – ульвошпинель (температура более 1200°)

Окраска:

- благородная красная шпинель –  $\text{Cr}^{3+}$
- Фиолетовая –  $\text{Fe}^{2+}$
- Голубая, синяя  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$
- Зеленая –  $\text{Fe}^{3+}$
- Черная.

УФ люминесценция –  $\text{Cr}^{3+}$

Генезис шпинели. Образуется в высокотемпературных условиях при дефиците кремния.

- Перидотиты
- Щелочные базальты
- Магнезиальные скарны (ювелирная)
- Мрамора (ювелирная)
- Россыпи.

Использование – драгоценный камень.

## Лекция 23

### Группа хромшпинелида и перовскита

#### Хромшпинлиды

Образуют твердые растворы. Непрерывные ряды твердых растворов

Хромит – магнетит 500°C

Хромит – герцининт 700°C

Магнезиохромит – шпинель – ульвошпинель 1150°C

Характерны для пород ультраосновного, реже основного состава. Кларк в ультрабазитах около 2000 г/т, в пикритах около 1000 г/т, в оливиновых базальтах около 500 г/т. Хромшпинелиды в магматических породах возникают при твердофазных превращениях богатых хромом оливинов, ортопироксенов и клинопироксенов. Часто встречается как рябчиковая руда, массивная хромитовая руда, редко как кристаллы.

Хромшпинелиды – типичные высокотемпературные минералы 700-1300°C связаны с ультраосновными и основными породами.

#### Способы концентрации хромшпинелидов:

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

#### Генезис хромшпинелидов

- Типичные минералы для метеоритов; акцессорные минералы базальтов луны.
- Кимберлиты
- Акцессорные минералы зональных дунит-клинопироксенит-габбровых и щелочно-ультраосновных комплексов.
- Промышленные скопления в расслоенных комплексах
- Промышленные скопления в офиолитах
- Акцессорный минерал пород трапповой формации
- Хромшпинелиды устойчивы в гипергенных условиях, промышленный интерес могут представлять коры выветривания, аллювиальные и прибрежно-морские россыпи.

Используются в металлургии и для изготовления огнеупоров. Из высокохромистых и среднехромистых получают хром, из низкохромистых – огнеупоры.

Месторождения хромитов в России – Сарановское месторождение, массив Рай-Из. Значительная часть сырья импортируется.

Хромшпинелиды имеют переменный химический состав, который можно использовать как типоморфный признак при поисковых или иных работах. Часто по хромшпинелидам устанавливают формационную принадлежность основных и ультраосновных пород, определяют первичную природу метасоматических пород, сохранивших реликты хромшпинелидов. Также состав хромшпинелида можно использовать для прогнозирования типа оруднения хрома и ЭПГ, а также для оценки перспективности месторождений, как пример алмазоносность кимберлитов.

Хромшпинелиды – основной концентратор хрома, при изменении хромшпинелидов появляется источник хрома, что дает смежным с ним кристаллам различные окраски.

### **Магнетит**

Часто имеет обращенную инверсную структуру  $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+})\text{O}_4$ , обычно отвечает формуле  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$

Часто встречается твердый р-р магнетит-ульвошинель.

Магнетит – широко распространенный минералы

- Аксессорный минерал магматических пород
- Метасоматических породах
- Гидротермалитах
- Метаморфические породы (железистые кварциты)
- Может образовываться в гипергенных условиях и россыпях.

По теоретическому составу можно предполагать происхождение магнетита.

Магнетит – главный рудный минерал железных руд. Попутно с железом извлекают титан и ванадий. Месторождения могут быть связаны с:

- Габбро, из которых добывают титаномагнетит.
- С сиенитами
- С щелочными ультраосновными породами и карбонатитами
- Со скарнами
- С железистыми кварцитами

Магнетит – главный магнитный минерал земной коры. Эти свойства помогают устанавливать положение магнитных полюсов, магнитной сепарации руд, разделять минералы по химическому составу. Определять дефектность, состав и неоднородности

твёрдых растворов минерала. Для геологического картирования, поисков и разведки месторождений полезных ископаемых.

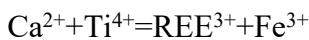
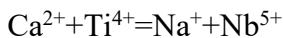
## Группа первовскита

Перовскит  $\text{CaTiO}_3$

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

Луешит –  $\text{NaNbO}_3$

Разновидность первовскита – кнопит (примеси REE)



Структура минералов группы. Каркас  $\text{TiO}_6$  – октаэдры, связаны вершинами, формируют каркас,  $\text{Ca}^{2+}$  находится в полостях. Часто структура искажена.

## Морфология

Кристаллы первовскита – октаэдры, кубооктаэдры, кубы. Для первовскита характерно сложное двойникование (двойники полиморфного перехода). Встречаются автоэпигенетические сростки. Лопарит часто образует двойники прорастания по флюоритовому закону.

## Лекция 24

### Сложные оксиды

В зависимости от соотношения радиусов катионов минералы группы перовскита могут быть кубическими и ромбическими. Для перовскита характерно двойникование.

#### Образование минералов группы перовскита.

- Типичны для щелочных магматических пород, щелочных базальтов, нефелиновых сиенитов и связанных с ними пегматитов и метасоматитов (лопариты).
- Карбонититы (кнопит и дизанилит (разновидности перовскита), латраппит, луешит)
- Контактово-метасоматические образования (перовскит)

**Перовскит** – потенциальная руда на титан, однако не вырабатывается. Лопарит – важнейший источник ниобия, tantalа, тория, редкоземельных элементов.

Перовскитоподобные фазы в глубинных оболочках Земли. Так для нижней мантии распространена фаза со структурой перовскита  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ . Не так давно был открыт в метеорите, получил название Бриджманит. Назван в честь Перси Бриджмана, нобелевского лауреата, внесшего большой вклад в исследование физики высоких давлений.

### Группа вольфрамита

**Вольфрамит** – от немецкого «волчья pena», так как при попадании его в оловянную руду при выплавке появляется серая пена.

$\text{MeAO}_4$ . Где Me – Fe, Mn, Mg, Zn, Sc: а A – W, Mb, Ta, Ti.

- Гюнберит  $\text{MnWO}_4$
- Ферберит  $\text{FeWO}_4$

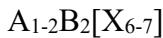
Оба катиона располагаются в октаэдрах, образующих зигзагоподобные цепочки.

Характерны призматические или уплощенные кристаллы, двойники. Гюнберит – бурый, на сколах прозрачный, темно-красный. Ферберит – черный.

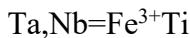
Минералы типичны для грейзенов. Часто ассоциации с касситеритом, с висмутовыми минералами, арсенопиритом, висмутином, топазом, бериллом. Иногда встречается на вулканогенных объектах.

## Тантало-ниобаты

Приблизительно 90 минералов ниobia и 50 минералов тантала. Основная форма концентрации – оксиды. Часто примесь титана.



Где A – Fe, Mg, Mn КЧ=6 или Ca, U редкоземельные элементы с КЧ=8



Тантало-ниобаты – комплексные руды на Ta, Nb, Ti, REE, U, Th, Sc.

Основа кристаллической структуры –  $BO_6$  – октаэдры. Мотив структуры зависит от отношения катионов. При небольшом радиусе катионов A КЧ=6 преобладают цепочечные или слойстые структуры. При увеличении катионов A КЧ=8.  $BO_6$  – октаэдры выстраиваются в каркасную структуру. Часто минералы метамиктные. Так, самарскит в природе почти всегда метамиктный.

- Манганоколумбит –  $MnNb_2O_6$
- Ферроколумбит –  $FeNb_2O_6$
- Манганотанталит –  $MnTa_2O_6$
- Ферротанталит –  $FeTa_2O_6$
- Магноколумбит –  $(Mg, Fe, Mn)Nb_2O_6$

Обычно встречаются как твердые растворы, часто появляются примеси вольфрама, редких земель, титана, железа.

Структура брукитового типа. Топазовая плотнейшая упаковка ионов кислорода, октаэдры объединяются в зигзагообразные цепочки. Два слоя  $BO_6$  октаэдров чередуются с одним слоем  $AO_6$  октаэдров.

## Минералы группы колумбита

Крупные уплощенные кристаллы, сплошные радиально-лучистые агрегаты. Таблитчатые кристаллы.

- Граниты и гранитные пегматиты. Ранее образуются минералы группы колумбита.
  - Сиениты и сиенитовые пегматиты.
  - Гидротермальные образования
  - Карбонатиты
  - Россыпи, коры выветривания.

## Группа самарскита

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

## Группа эшинита

Структура построена на основе каркаса из лент В-октаэдров. В полостях которого находятся А катионы.

Общая формула  $\{\text{A}^{1+}\text{REE}^{3+}\}\{\text{M}^{3+}_2\text{M}^{2+}\}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$

## Группа пирохлора

$\text{A}_{2-m}\text{B}_2\text{X}_{6-w}\text{Y}_{1-n}$

где позицию А занимают трехвалентные, одновалентные и двухвалентные ионы.

Позицию В занимают пятивалентные, четырехвалентные и редко трехвалентные ионы.

X – O, OH

Y – O, OH, F, H<sub>2</sub>O

Известно около 15 минеральных видов. По преобладающему составу выделяются

- Nb – пирохлор
- Ta – микролит
- Ti - бетафит
- Sb – ромеит
- W – эльсмореит.

Структура пирохлора – цеолитоподобная. За счет этого минералы группы могут замещаться другими ионами. Высокотемпературные пирохлор и микролит имеют в качестве А – катионов Ca или Na. При переработке низкотемпературными растворами меняются на K, Cs, Sr, Ba, Pb.

Минералы группы пирохлора часто образуют кристаллы октаэдрического, реже кубооктаэдрического или тригонтриоктаэдрического или кубического габитуса. Минералы надгруппы пирохлора.

## Генетические типы месторождений

- Карбонатиты и связанные с ними коры выветривания
- Массивы нефелиновых сиенитов и связанных с ними фенитов, щелочные гранитоиды
- Гранитные пегматиты
- Альбитизированные и грейзенезированные граниты.

Та и Nb – важные элементы для промышленности. Используют для получения химической посуды. Не вступает во взаимодействие урана, не поглощает нейтроны, из-за чего важен в ядерной энергетике. На базе тантала и ниобия создают жаростойкие, сверхпрочные, коррозионностойкие материалы. Тантал – хорошо совместим с тканями живых организмов, из-за чего используется в восстановительной хирургии. Ниобий используется в магнитах.

## Лекция 25

### Гидроксиды

Часто минералы железа, марганца и алюминия. Реже гидроокисды магния, урана, меди и ванадия.

Ионные радиусы  $O^{2-}$  и  $OH^-$  близки. Однако связи в оксидах прочнее.

Редко минералы образуют хорошо образованные кристаллы, чаще оолиты и массы. Минералы гипергенные. Минералы зон окисления, осадочных процессов, изредка гидротермальные и метасоматические. При метаморфизме замещаются оксидами.

### Гидроксиды

Структуры – цепочечные или слоистые.

Кристаллы призматические до игольчатых, таблитчатые. Часто представлены землистыми или натечными агрегатами, или оолитами.

#### Цепочечные

Диаспор, Гетит, Гроутит.

**Ромбические.** Структура производная от структуры рутила, гпу на основе кислорода наполовину заселены октаэдры. Образуют ленты из сдвоенных рутилоподобных цепочек.

#### Манганит $MnO(OH)$ .

Моноклинный

Структура производная от структуры рутила, сильно искаженная ГПУ атомов кислорода, цепочки из реберно связанных октаэдров.

#### Гетит $FeO(OH)$ .

Землистые, пористые агрегаты, натечные агрегаты, часто – микровключения в другие минералы. Широко распространенный минерал, встречается в гипергенных образованиях: коры выветривания, зоны гипергенеза рудных месторождений. Минерал не устойчив.

#### Диаспор $AlO(OH)$

Часто содержит примеси железа и хрома, обладает большой твердостью 6-7 по моосу. Входит в состав боксита, зачастую образует большие кристаллы, иногда прозрачные. При большом содержании хрома может обладать александритовым эффектом. Используется в ювелирной промышленности. Известен как Султанит.

## **Образование диаспора**

- Десилицированные породы (вместе с корундом).
- В гидротермальных образованиях связанных с грейзенами
- Во вторичных кварцитах
- В бокситах
- Метаморфические породы наряду с корундом.

## **Гроутит и манганит**

Гроутит – редкий минерал, манганит встречается шире.

Манганит наиболее распространенный гидроксид марганца, образует натечные, землистые образования.

**Гидроксиды со слоистой структурой. Бемит  $\text{AlO(OH)}$  и лепидокрокит  $\text{FeO(OH)}$**

Искаженная КПУ из кислорода и гидроксо групп, половина октаэдров заполнена металлами послойно.

## **Лепидокрокит $\text{FeO(OH)}$**

**Рубиново красная окраска.** Часто включения в кварце, агатах, кристаллы редки, гидротермальные жилы, коры выветривания, осадочный. При метаморфизме переходит в гематит

## **Бемит $\text{AlO(OH)}$**

Кристаллы редки. Гидротермальное изменение фельдшпатоидов. Бокисты. При метаморфизме переходит в корунд или диаспор.

## **Гидроксиды со слоистой структурой.**

Гиббсит ( $\text{Al(OH)}_3$ ), амакинит ( $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{OH})_2$ ), брусит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , пирохроит.

Гпу из OH групп, октаэдрические пустоты заселены через слой, имеются триоктаэдрические (брусит) и диоктаэдрические (гиббсит) слои.

## **Гиббсит $\text{Al(OH)}_3$**

Кристаллы таблитчатые, встречаются редко, обычно землистые, массивные минеральные агрегаты. Входит в состав бокситов, встречается в местах гидротермального изменения фельдшпатоидов.

## Брусит $Mg(OH)_2$

Часты примеси марганца. Плотные мелкочешуйчатые пластичные агрегаты, *параллельно-волокнистые агрегаты – немалит.*

Формируется при серпентинизации ультраосновных пород. Образуется при температуре менее 400°C. Образуется в магнезиальных скарнах. При разложении доломита.

Легко изменяется в гидротермальных условиях и при выветривании с образованием карбонатов или силикатов магния.

**Минеральные агрегаты, сложенные оксигидроксидами и гидроксидами железа, алюминия или марганца.**

**Лимонит** (от греческого луг – сырое место) бурые железняки. Мелкозернисты до скрытоизоморфических, смеси гетита, лепидокрокита, гирогематита, а также гидроокислов алюминия, марганца и глинистых минералов.

Псиломелан – смеси массивных окислов и гидроокислов марганца с высокой плотностью

Вад – обобщающий термин для смеси окислов и гидроокислов марганца с низкой твердостью и плотностью. Типичные образования для кор выветривания и кор окисления. Осадочные марганцевые руды.

Бокситы – смеси минералов гиббсит, диаспор, бемит, гетит, лепидокрокит. Присутствуют глинистые минералы, хлориты, рутил, анатаз и проч. По внешнему виду разнообразны, окраска связана с наличием минералов железа, чистые бокситы – белые или серые. Землистые, рыхлые, глиноподобные, обломочные, конкреционные, оолитовые. Бокситы – продукт глубокой химической переработки алюмосиликатных пород в условиях влажного, тропического климата. Выделяют латеритные или остаточные бокситы и их переотложения, осадочные бокситы. Бокситы – важные источники алюминия.

## Фосфаты, арсенаты и ванадаты

P – в минералах известен  $P^{5+}$  (фосфаты, фосфиды).

V –  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$   $V^{5+}$  (**ванадаты** изоморфизм с P и As ограничен)

As –  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$  (арсенаты в целом, фосфаты и арсенаты близки и в некоторых системах отмечаются непрерывные изоморфные ряды).

## Содержание в земной коре

P – 0,093% более 500 видов      V – 0,013% более 100 видов As – 0,0002% более 300 видов

---

**Основа структур фосфатов, арсенатов и ванадатов – изолированные тетраэдры  $[TO_4]^{3-}$**

Известны редкие ванадаты, обладающие диортогруппировками. Большинство кислородных солей – минералы с островными структурами. Исключение – бораты и силикаты.

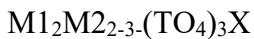
### **Фосфаты**

Известно более 500 минералов, наиболее распространен – апатит, примерно 95% фосфора земной коры.

Подавляющее большинство фосфатов – гипергенные минералы, часто осадочные, некоторые фосфаты – магматические.

## Лекция 26

### Надгруппа апатита



M – Ca, Mn, REE, Ba, Sr, K, Na, Pb.

T – P<sup>5+</sup>, As<sup>5+</sup>, Si<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, S<sup>6+</sup>, S<sup>3+</sup>

X – F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, (OH)<sup>-</sup>

Гексагональный, реже тригональный или псевдогексагональный

- 1) Группа апатита фосфаты, арсенаты, ванадаты, содержащие преобладающий катион в позиция M<sub>1</sub> и M<sub>2</sub>
- 2) Группа гедифана фосфаты, арсенаты и сульфаты, содержащие различные ионы в катионных позициях
- 3) Группа беловита фосфаты в которых позиция M<sub>1</sub> разделена на две подпозиции
- 4) Группа бритолита – силикаты с частично упорядоченными катионами.
- 5) Группа эллестадита – сульфосиликаты с отношением (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>:(SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> = 1:1

Минералы группы апатита

- Фторапатит Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F
- Хлорапатит Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl
- Гидроксилапатит Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)
- Пироморфит Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl
- Миметит Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl
- Ванадинит Pb<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl

Апатит часто имеет содержание REE, до 12%

Апатит – от греческого Apate – обман, введение в заблуждение.

Призматические кристаллы, иногда уплощенные, также встречаются разнообразные натечные агрегаты, полосчатые и радиально лучистые.

### Разнообразная окраска

#### Эндогенный апатит

- Апатит из нефелиновых сиентитов – зеленовато – желтый REE, F – центры.

- Сине-зеленый, голубой апатит манганапатит (до 3% Mn в  $MnO_4$  тетраэдре.  $O^-$  в позиции доп. анионов.
- $Mn^{3+}$  - розовый
- Красно-коричневый ( $Fe^{2+}$ ) – в железорудных скарнах.

### **Экзогенный апатит**

- Черные – включения органики
- Серые – включения глинистых частиц

### **Люминесценция**

- Голубая и фиолетовая -  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{2+}$
- Розовая и сиреневая –  $Sm^{3+}$  и  $Dy^{3+}$
- Желтая –  $Mn^{2+}$ /

### **Полигенный минерал, акцессорный во многих породах**

- Щелочные магматические комплексы
- Карбонатиты
- Гранитные и щелочные пегматиты
- Скарны
- Осадочные фосфориты
- Коры выветривания

### **Использование**

- Используется для производства фосфатных удобрений.
- Скелет млекопитающих состоит из апатита.
- Изредка используется как драгоценный камень.

Основной источник апатитовых руд – Хибинский массив (Кольский полуостров).

- Пироморфит  $Pb_5(PO_4)_3Cl$
- Миметит  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$  изоморфный ряд с пироморфитом
- Ванадинит  $Pb_5(VO_4)_3Cl$  примесь хрома

Свинец замещается железом, кальцием.

- Пироморфит – гексагональные призматические кристаллы, желтого или зеленого цвета
- Миметит – щетки кристаллы друзы, оранжевый
- Ванадинит – призматические кристаллы, часто скелетные, ярко оранжевый, алмазный блеск.

Не имеют промышленного значения, используются как минералы, ассоциирующие с рудами.

### **Группа вивианита**

- Вивианит  $\text{Fe}^{2+}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- Эритрин  $\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- Аннабергит  $\text{Ni}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Структура - сложные гофрированные слои, из двух типов катионных октаэдров. Минералы ярко окрашены, эритрин – розовый, аннабергит – зеленый, вивианит – синий.

В вивианите синяя окраска связана с переходом электронов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Вивианит – минерал осадочных пород, изредка отмечается в пегматитах как вторичный минерал, в таком случае имеет примеси марганца и магния. В железных рудах – вредная примесь из-за содержания фосфора.

## Лекция 27

### Фосфаты

#### Группа бирюзы

Бирюза  $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Ахейлит  $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{Al}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Планерит  $\text{Al}_6(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Структура бирюзы – каркас  $\text{PO}_4$ -тетраэдров и  $\text{Al}$  октаэдров, связанных общими вершинами.  $\text{Cu}^{2+}$  располагается в крупных полостях в окружении  $\text{OH}^-$  групп.

Бирюза образует изоморфные ряды с халькосидеритом, а также с фоститом. Примеси  $\text{Fe}^2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ .

Окраска небесно-голубая, примеси ванадия, трехвалентного железа и хрома приводят к зеленоватой и желтоватой окраске.

Сингония триклиинная, кристаллы редки. На руднике Бишоп (Вирджиния) известны кристаллы. Встречаются псевдоморфозы по органическим останкам и кристаллам. Обычно встречаются полиминеральные скрытокристаллические образования. Кристаллы – первые микронары, часто в срастании с халцедоном, опалом, каолинитом, галлуазитом, аллофаном. Такие срастания увеличивают качество бирюзы.

Бирюза – гипергенный минерал, характерен для кор выветривания, содержащих сульфиды меди и фосфаты. Минеральные ассоциации – опал, лимонит, ярозит, каолинит, хризоколла, кварц, карбонаты. Выделяют два типа кор выветривания, в которых встречается бирюза. По магматическим породам и по песчано-сланцевым толщам.

### Минералы редкоземельных элементов

Редкоземельные элементы – лантаноиды от  $\text{Ce}$  до  $\text{Lu}$ ,  $\text{La}$  и  $\text{Y}$ .

Близки по химическим свойствам, из-за схожести внешних оболочек. Это происходит из-за заполнения f-орбиталах. Стандартная степень окисления  $3+$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Tb}$  проявляют так же валентность  $4+$ .

Название редких земель появилось из-за выделения элементов как оксидов.

Церианит-( $\text{Ce}$ )  $(\text{Ce}^{4+})\text{O}_2$

Стетиндит-( $\text{Ce}$ )  $\text{Ce}^{4+}\text{SiO}_4$

Дирнаесит-( $\text{La}$ )  $\text{Na}_8\text{Ce}^{4+}(\text{La}, \text{REE})_2(\text{PO}_4)_6$

разделяют легкие редкоземельные металлы (LREE)  $\text{La}$ - $\text{Eu}$  и тяжелые редкоземельные металлы (HREE)  $\text{Cd}$ - $\text{Lu}$  (иттриевая подгруппа).

Кальций – главный элемент, с которым бывают изоморфны редкоземельные минералы, часто редкие земли рассеиваются в минералах группы апатита, эпидота и пирохлора. Достаточно часто упорядочение Ca и REE, как правило частичное или изредка полное, в карбонатах REE (синхизит, паризит).

Известно почти 270 собственных минералов REE. Большинство минералов обладают Ce, Y, реже La и Nd. Более ста минералов силикаты, на втором месте карбонаты (59), оксиды (36), фосфаты (26), арсенаты (13), фториды (10).

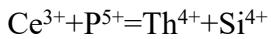
REE входят в состав минералов совместно, что является важнейшей особенностью геохимии данной группы элементов.

Если сумма редкоземельных элементов преобладает над другими элементами этой позиции, то считается, что REE занимает преобладающее место в позиции. Самый распространенный из REE в позиции дает название минералу, формирующемуся из названия группы и суффиксу уточнителю Левинсона.

### **Монацит (Ce) (Ce,LREE)[PO<sub>4</sub>]**

Структура – тетраэдры и девятивершинники объединяются в цепочки. Сингония моноклинная.

Известны Монацит-(La), Монацит-(Nd), Монацит-(Sm)/

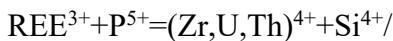


В природе монацит образует хороши сформированные призматические кристаллы, окраска желтоватая.

### **Ксенотим-(Y) (Y,HREE)PO<sub>4</sub>**

Структура сходна со структурой циркона, из-за чего морфология похожа на циркон.

Помимо REE в ксенотиме установлены примеси Zr, U, Th, Si.



Добыча и использование монацита и ксенотима.

Моноцит и ксенотим накапливаются в россыпях и являются важнейшим источникам REE и Th.

### **Лопарит (Na,Ce,Ca)(Nb,Ti)O<sub>3</sub>**

Минерал группы первовскита, типичен для щелочных магматических пород, пегматитов и метасоматитов.

### **Алланит-(Ce) $\text{CaCeAl}_2\text{Fe}^{2+}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O(OH)}$ .**

Минерал группы эпидота, весьма распространен в гранитоидах, гранитных пегматитах, в эндогенных формациях, преимущественно в высокотемпературных образованиях.

### **Гадолинит-(Y) $\text{Y}_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ .**

#### **Карбонаты.**

Бастнезит-(Ce)	$\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$
Синхизит-(Ce)	$\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$
Паризит-(Ce)	$\text{CaCe}_2\text{CO}_3)_3\text{F}_2$

Бастенезит – самый распространенный среди других REE карбонатов. Главный промышленный минерал REE в Монголии, Китае и Калифорнии.

#### **Генезис минералов REE**

Минералы эндогенных процессов связаны с кислыми магматитами, часто акцессорные минералы. REE рассеивается в апатите, цирконе, флюорите, эпидоте. Щелочные породы и связанные с ними метасоматиты – главнейшие концентраторы REE. В поверхностных условиях минералы REE весьма малоподвижны, что ограничивает круг обстановок, где формируется их гипергенная минерализация. Монацит устойчив к выветриванию, иногда встречается монацитовый песок – россыпи, обогащенные монацитом. REE используется в военной промышленности: в приборах ночного видения, реактивных двигателей. При производстве сплавов, стекол, сталей, ЖК мониторов, аккумуляторных батарей. Nd, Sm, Dy – производство высокомощных постоянных магнитов.

#### **Минералы Урана**

Уран – актиноид. Актиний, торий, протактиний встречаются в земной коре, нептуний и плутоний также могут встречаться в очень малых концентрациях.

Уран открыл М.Г. Клапрот, восстановлением из саксонской смоляной руды черное металlopодобное в-во, оказавшееся оксидом урана. Использовался как краситель. В 1896 г. французский химик А.А. Беккерель открыл радиоактивность. Резерфорд в 1907 г. открыл возможность устанавливать датировку кристаллов. В конце 30-х годов было открыто деление урана при захвате свободных нейтронов и цепная реакция. Со второй половине 20-го века появился интерес к минералам уран, для военной промышленности и АЭС. В природе преобладает  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ . конечные продукты распада – свинец и гелий.

## Лекция 28

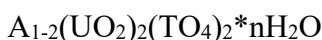
### Минералогия урана. Карбонаты

Среднее содержание урана  $3 \cdot 10^{-4}$  вес.%.

Известно более 260 минералов урана. Минералы  $U^{6+}$  и  $U^{4+}$ .

Минералы шестивалентного урана обладают разнообразием цветов, прозрачностью. Минералы шестивалентного урана часто люминесцируют, в отличии от минералов четырехвалентного урана. Люминесценция минералов урана обычно наблюдается в коротких волнах, обычно зеленые и желтые оттенки.

#### Семейство урановых слюдок



Слои тетраэдрических анионных группировок и уранильных групп.

Низкотемпературные минералы, малый изоморфизм, часто по причине чередования пакетов.

#### Типичные гипергенные минералы

Фосфаты	Арсенаты	Ванадаты
Отенит $Ca(UO_2)_2[PO_4]_2 \cdot 11H_2O$	Ураноспинит $Ca(UO_2)_2[AsO_4]_2 \cdot 10H_2O$	Тюямунит $Ca(UO_2)_2[VO_4]_2 \cdot 8H_2O$
Торбернит $Cu(UO_2)_2[PO_4]_2 \cdot 12H_2O$	Цейнейт $Cu(UO_2)_2[AsO_4]_2 \cdot 12H_2O$	Карнотит $Cu(UO_2)_2[VO_4]_2 \cdot 3H_2O$

Минерал  $U^{4+}$  типичны для восстановительных обстановок,  $U^{6+}$  для восстановительных

В водных растворах подвижна уранильная группировка, восстановление урана приводит к осаждению урана. Такое возможно в пиритизированных горных породах, в ассоциации с сульфидами, двухвалентным железом, а также органикой.

Практическое значение урана: U и Th – источники энергии и материал высокой плотности, балласты, сердечник снарядов.

#### Карбонаты

Приблизительно 230 минеральных видов.

Минералы разнообразного генезиса – магматические, метасоматические, гидротермальные и метаморфические образования, коры выветривания, осадочные породы.

Кальцит и арагонит – важные скелетообразующие минералы.

Важные для промышленности минералы (цемент, огнеупоры, источники REE, цинка, свинца, меди, железа и алюминия).

Важнейшие катионы –  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Fe}_2$ . Реже  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , REE. Дополнительные анионы F, Cl OH.

Минералы – островные.

- Без дополнительных анионов
- С дополнительными анионами
- Водные карбонаты.

			Катионы								
Кальцит	Mg	Zn	Fe	Mn	Co	Cd	$\text{Ca}^{2+}$	-	-	-	
Арагонит	-	-	-	-	-	-	$\text{Ca}^{2+}$	Sr	Pb	Ba	

Структура кальцита – деформированная структура NaCl. Кальцит имеет спайность по {0001}, связанное с ориентировкой радикалов  $(\text{CO}_3)^{2-}$ . Карбонатный мотив – заселенные октаэдры в центре пустых колец – антикорундовый мотив.

Группа кальцита – тригональные карбонаты с формулой  $\text{A}^{2+}(\text{CO}_3)_3$

- Кальцит  $\text{CaCO}_3$
- Магнезит
- Родохрозит
- Сидерит
- Смитсонит

Группа доломита – тригональные карбонаты с формулой  $\text{A}^{2+}\text{B}^{2+}(\text{CO}_3)_2$ .

Анкерит  $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn})$

Кунтогорит  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$

Группа арагонита – ромбические карбонаты с формулой  $\text{A}^{2+}\text{CO}_3$

Арагонит  $\text{CaCO}_3$

Витерит  $\text{BaCO}_3$

Церуссит  $\text{PbCO}_3$

Стронцианит  $\text{SrCO}_3$

## Кальцит $\text{CaCO}_3$

Зернистые массы или хорошо образованные кристаллы разнообразных простых форм, по простым формам можно примерно предположить температуру образования минерала. Двойникование по пинакоиду, реже по другим граням.

Окраска кальцита связана с примесями ионов. Так же часто связана с облучением.

- Розовая  $(\text{CO}_3)^{3-}$  Pb, Mn
- Желтая  $(\text{CO}_3)^{1-}$ ,  $(\text{CO}_2)^{1-}$
- Синяя  $(\text{SO}_3)^{1-}$
- Сиреневая Nd<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>,  $(\text{CO}_3)^{3-}$
- Фиолетовая Co<sup>2+</sup>
- Зеленая Ni<sup>2+</sup>

Также часто аллохроматическая окраска, связанная с наличием различных примесей минералов, малахит, гематит, проч.

Марганец – наиболее распространённый центр люминесценции – Mn<sup>2+</sup>.

Кальцит – полигенный минерал.

- Магматические образования – карбонатитовые тела, лавовые потоки карбонатного состава (T около 500°)
- Метаморфические карбонатиты. С которыми связаны крупнейшие месторождения REE редких металлов, апатита и др.
- Постмагматические и околорудные изменения, метасоматиты.
- Жильный минерал многих гидротермальных месторождений
- Карстовые образования
- Осадочные толщи биогенного или хемогенного характера.
- Метаморфизованные осадочные толщи – мрамора.

### Использование кальцита:

- Цементное сырье.
- Производство извести.
- Крупнокристаллический прозрачный кальцит (исландский шпат) – оптическое сырье.
- Строительный материал.

## Лекция 29

### Карбонаты. Сульфаты

#### Сидерит

Образует простые твердые растворы с кальцитом и родохрозитом. Гидротермальный минерал, иногда осадочно-хемогенный.

#### Родохрозит $MnCO_3$

Образует твердые растворы с сидеритом и кальцитом. Белый или серовато-белый, розовый, красный, коричневый. Часто осадочного или гидротермального жильного происхождения.

#### Магнезит $MgCO_3$

Редко образует кристаллы, обычно плотные зернистые, фарфоровидные и землистые массивы, белый, серый, желтоватый. Важное сырье для огнеупоров, производство имитаций бирюзы.

Гидротермально метасоматический кристаллический магнезит в доломитах или гипербазитах.

Осадочный (пелитоморфный) в континентально-озерных отложениях на ультраосновных породах или в галогенных эвапоритовых озерных и морских осадках. Также распространен скрытокристаллический магнезит в корах выветривания ультраосновных пород и серпентинитов.

#### Смитсонит $ZnCO_3$

Натечные почковидные выделения, землистые массы белого, серого, зеленоватого, голубого и бурого цвета. Типичный гипергенных минерал зон окисления сфалеритовых руд.

#### Отавит $CdCO_3$ и сферокобальтит $CoCO_3$

Типичные минералы окисления рудных месторождений.

#### Группа доломита

Минералы со структурой кальцита, катионы по слойно занимают октаэдрические пустоты.

#### Доломит $CaMg[CO_3]_2$

Белый, бурый, розоватый (в присутствии марганца). Образует твердый раствор с анкеритом.

Осадочный минерал при повышенном содержании магния. Значительно реже встречается в гидротермальных жилах и крабонатитах, а также в качестве продукта изменения ультраосновных пород.

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

Белый, бурый, коричневатый.

Типичный минерал гидротермально-метасоматических жил.

### **Минералы группы Арагонита**

#### **Арагонит – ромбический $\text{CaCO}_3$**

$\text{KCH}(\text{Ca})=9$

Арагонит – минерал низких температур, полиморфный переход при низких температурах идет с малой скоростью. Вхождение крупных катионов мешает полиморфному переходу и стабилизирует арагонит. Более плотная структура. Шестоватые, радиально-лучистые, ветвистые, натечные, оолитовые агрегаты, часто образуются тройники. Типичный минерал пещер, образуется в результате биогенных процессов (жемчуг, раковины моллюсков, скелет ряда животных). Хемогенные осадки лагун. Отлагается из горячих источников (корки и прожилки).

Стронцианит  $\text{SrCO}_3$  и Витерит  $\text{BaCO}_3$

- Типичные гидротермальные образования.

Церуссит  $\text{PbCO}_3$

Образует хорошо сформированные кристаллы, минерал зоны окисления рудных месторождений. Один из типичных гипергенных свинцовых минералов. Может использоваться как вторичный рудный минерал на свинец.

### **Карбонаты с дополнительными анионами**

#### **Карбонаты REE**

**Бастенезит-(Ce)  $\text{Ce}[\text{CO}_3]\text{F}$**

**Паризит-(Ce)  $\text{CaCe}_2[\text{CO}_3]_3\text{F}_2$**

Слоистые структуры, между слоями располагаются  $\text{CO}_3$  группы.

Генезис:

- Кальцит-анкеритовые карбонатиты
- Карбонат-флюоритовые метасоматиты
- Коры выветривания щелочных сиенитов. (bastenезит)

Являются крупнейшими месторождениями REE.

## Малахит $\text{Cu}_2\text{CO}_3[\text{OH}]_2$

Цепочки из попарно соединенных ребрами искаженных октаэдров меди, вязаны группами  $\text{CO}_3$

Радиально-лучистые агрегаты, присыпки, землистые, расщепленные, радиально-лучистые, почковидные, типичны псевдоморфозы по другим минералам меди

## Азурит $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2[\text{OH}]_2$

Радиально-лучистые агрегаты, присыпки, землистые, расщепленные, радиально-лучистые, почковидные, типичны псевдоморфозы по другим минералам меди

### Генезис азурита и малахита

Образуются в зоне окисления первичных медных руд в присутствии карбонатов. Как правило при снижении содержания меди в растворах в зоне окисления азурит сменяется малахитом.

Легкоплавкие руды на медь, из которых добывали медь. Поисковый признак на медные руды. Малахит – ценный поделочный камень.

### Семейство содовых минералов

Натрите  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Тремонатрит  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Сода (натрон)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Трона  $\text{Na}_3(\text{HCO}_3)(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Используют в промышленности. Легко растворяются в воде, не сохраняются выше уровня грунтовых вод, щелочной вкус. Натрон на воздухе превращается в порошок. Образуются в вулканических возгонах, гидротермальных Ловозерского комплекса, в отложениях содовых озер, формации Грин Ривер.

### Сульфаты

Сера в сульфатной форме, степень окисления 6+

Минералы образуются в окислительных обстановках, более 300 минералов, их аналогами являются селенаты 3 минеральных вида и теллураты 51 минеральный вид. Минералы с островными структурами из тетраэдров  $\text{SO}_4^{2-}$ . Изоморфные замещения обычно ограничены, широко распространены гидроксил и водосодержащие сульфиды.

- Сульфаты без дополнительных анионов
- Водные без дополнительных анионов
- Сульфаты с дополнительными анионами, безводные.

## Без дополнительных анионов

### Группа Барита

Ромбические сульфаты с общей формулой  $\text{AXO}_4$

#### Барит $\text{BaSO}_4$

Обычно образует кристаллы, уплощенные, таблитчатые, призматические кристаллы. Изредка зернистые агрегаты, чаще друзы. Тяжелый. Часто содержит примеси стронция и радия (радиобарит) окраска, обусловленная дефектными радикалами и механическими включениями гематита, сульфидов, органики. Типичный средне-низко температурный, гидротермальный минерал, используется как источник бария. Используется как утяжелитель раствора, для изготовления белил, как поглотитель рентгеновского излучения.

## Лекция 30

### Сульфаты

#### Целестин $\text{SrSO}_4$

Название от голубой окраски, Целестис – небесный (лат.)

Изоморфные примеси кальция и бария, цвет голубой (дефектные радикалы), реже бесцветный, белый, иногда желтоватый или красноватый (механические примеси).

Характерны удлиненные призматические кристаллы и уплощенные кристаллы, друзы, конкреции, параллельно-шестоватые агрегаты. Зернистые и натечные агрегаты, пойкилитовые кристаллы.

Хемогенно-осадочный (соляные залежи, скопления в карбонатных толщах, реже в гидротермальных жилах). Основной источник стронция (пиротехника, сплавы, медицина).

#### Анаглезит $\text{PbSO}_4$

Изоморфные примеси бария, характерна высокая плотность, сильный алмазный блеск. Типичный гипергенный минерал, образуется на минералах свинца. Служит свинцовой рудой, вместе с другими свинцовыми породами.

#### Ангидрид

Структура: полиэдры  $\text{CaO}_8$ , чередуются с соединяющими их  $\text{SO}_4$  тетраэдры, структура подобна структуре циркона или ксенотима, ромбический. Зернистые, мраморовидные массы, шестоватые агрегаты, редко кристаллы (толстостаблитчатые)

$\text{Ca} = \text{Mg, Ba, Sr, Mn, REE}$  отмечаются примеси бора и фосфора. Окраска – белый, сероватый, сиреневый (радиационная окраска)

- Эндогенные обстановки
- Магматические, метаморфические и метасоматические породы. Иногда встречается как гидротермальный минерал. Высокотемпературный и низкотемпературный. Появление ангидрита – признак затухания промышленного оруднения, промышленные концентрации примесей и центров – типичны для гипогенного ангидрита
- Хемогенно-осадочный.

### Водные сульфаты

#### Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Субслоистая структура, окраска различна, обычно аллохроматическая.

Шестоватые агрегаты первого рода – жила, в которой кристаллы растут перпендикулярно основанию. Таких агрегатов селенит не образует. Шестоватые агрегаты второго рода. Возникает трещина в проницаемой породе, в жилке сохраняется исходное положение трещины. Кристаллы растут за счет основания. Пойкилитовые кристаллы и конкреции (розы) в осадочных породах (пески глины). Характерны антолиты (с греч. каменные цветы). Рост происходит за счет основания кристаллов.

Характерный экзогенный минерал, в зависимости от температуры и солености можно предположить формирование ангидрита и гипса. Характерен в корах выветривания. Образовывается при гидратации ангидрита. Также встречается как низкотемпературный гидротермальный минерал. Растворим в воде, из-за чего распространены карстовые процессы. Может перерабатываться организмами, в самородную серу. Используется как строительный камень, для производства альбастра, как поделочный камень.

## Семейство купоросов $\text{Me}_2\text{S}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

купоросов

## **Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>\*nH<sub>2</sub>O**

Обычно представляют сплошные массы, корки, налеты, прожилки, встречаются в виде антолитов, шестоватых агрегатов, сталактитовых форм. Минералы рудных месторождений, и некоторые в эвапоритах. Не устойчивы на поверхности.

## Группа мелантерита $\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

## Мелантерит $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Нестойкий минерал, сине-зелёного цвета.

## Группа эпсомита $\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

- Эпсомит  $Mg^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$
  - Гослраит  $Zn^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$
  - Моренозит  $Ni^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$

Минералы не стойкие, серебристые, белые. Образуют порошковатый налет.

## Группа Гексагидрит $\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

## Группа Халькантита $\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

## Халькантит

## **Cu<sup>2+</sup>SO<sub>4</sub>\*5H<sub>2</sub>O**

Ярко-синий параллельно шестоватый минерал, образует так же антолиты, игольчатые кристаллы.

## Группа Рощенита $\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

## Группа Кизерита $\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

## Кизерит $Mg^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$

Сомольнокит  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### Сульфаты водосодержащие, не относящиеся к семейству купоросов Тенардит $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Мирабилит (глауберова соль)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (растворяется в своей воде при больших температурах)

Легкорастворимые минералы, кристаллизуются при низких температурах, из высококонцентрированных рассолов усыхающих озер и морских лагун. Мирабилит выделяется при  $T < 20-25^\circ\text{C}$ , при более высоких температурах переходит в тенардит. Мирабилит образуется в озерах Антарктиды.

- Каинит  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Полигалит  $\text{K}_2\text{MgCa}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### Группа алюнита

Тригональные сульфаты с общей формулой  $\text{AB}_6[\text{SO}_4]_4(\text{OH})_2$

- Алюнит  $\text{K}_2\text{Al}_6[\text{SO}_4]_4(\text{OH})_{12}$
- Ярозит  $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$

Натриевые, свинцовые, серебряные аналоги.

Алюнит  $\text{K}_2\text{Al}_6[\text{SO}_4]_4(\text{OH})_{12}$

Октаэдры алюминия послойно соединяются  $\text{SO}_4$  тетраэдрами. Между октаэдрами в слоях находятся полиэдра калия. Спайность по [0001] уплощенные кристаллы, обычно скрытокристаллические плотные, твердые, пятнистые агрегаты. Используются как сырье для получения квасцов и алюминия. Метасоматические минералы, образовавшиеся при растворении силикатных пород сульфатными растворами, при вулканических процессах.

Ярозит  $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$

Образуется в зонах окисления сульфидных руд.

1. Начальные стадии: преобладает водорастворимые простые сульфаты, много реликтов сульфидов.
2. Средние стадии. Преобладают труднорастворимые основные сульфаты, появляются в заметном количестве карбонаты, оксиды, гидроксиды, фосфаты, арсенаты, ванадаты.
3. Зрелые стадии: развиты карбонаты, оксиды гидроксиды, силикаты, фосфаты, ванадаты, реликтов сульфидов нет.

---

4. Конечные «пострудные стадии: остаются кремнезем, оксиды железа и марганца, силикаты алюминия, а рудные компоненты полностью или почти полностью вынесены.

## Лекция 31

### Бораты

#### Бор

Природные соединения бора известны давно, в древнем Египте при мумифицировании использовалась бура, в Китае и позднее в Аравии начали использовать борсодержащие глазури. В средние века алхимики использовали буру в качестве флюса при пайке золота и серебра. Впервые был получен в 1808 году. Бор – не распространенный элемент в земной коре, при небольшом содержании в земной коре на сегодняшний день найдено около 300 минеральных видов. Бор во вселенной распространен меньше углерода, азота или кислорода, из-за его участия в термоядерных реакциях в звездах.

1. Бор – характерный литофильный элемент, почти все минералы – кислородосодержащие. Бескислородные соединения бора незначительны и малочисленны. Классы борсодержащих минералов – бораты и боросиликаты.

2. Бор может располагаться в центре кислородного треугольника и кислородного тетраэдра. Бороцентрированные полизидры легко соединяются по кислородным вершинам, причем как между собой, так и с другими анионными полизидрами, силикатными, сульфатными, карбонатными и проч. Таким образом в кристаллических структурах образуются полимеризованные анионы.

3. Кислородные вершины боратных анионов, если не находятся на мостиках B-O-B или B-O-Si, легко протонируются, превращаясь в OH-группы.

4. Изоморфизм бора резко ограничен, бор в треугольниках не замещается другими ионами, бор в тетраэдрах замещается алюминием или бериллием.

- B = Al в некоторых слюдах, литиевых хлоритах, члены ряда везувиан – вилюйт.
- B=Be в минералах группы гадолинита – датолита.

### Основные принципы, определяющие своеобразие кристаллохимии бора

По своей способности давать полимеризованные анионы бор близок к кремнию, но если разнообразие силикатов ограничивается только вариантами сочленения кремнекислородных тетраэдров, то бор способен давать кристаллические постройки где могут объединяться треугольники и тетраэдров, которые могут так же протонироваться, что лишь расширяет количество борсодержащих соединений.

### Классификация боратов

Наиболее принятой является минералогическая систематика Штрунца. В ее основе – принцип выделения в структуре фундаментального строительного блока –

симметрийно независимой борокислородной группировки. Водится краткая запись где  $\text{BO}_3 = \Delta$ ?  $T = \text{BO}_4$ . Выделяются подклассы моно- ди- три- тетра- и далее бораты, в зависимости от количества бора в таких группировках.

В рамках каждого из подклассов выделяются островные, цепочечные, слоистые и каркасные бораты, для каждого из этих структурных семейств рассматриваются разные варианты по соотношению количеств треугольников и тетраэдров в составе аниона.

### **Генетические типы месторождений и проявлений бора**

#### **Эндогенные**

- 1) Гранитные пегматиты
  - 2) Магнезиальные скарны
- Минералы бора: надгруппа людвигита, котоит, суанит.
- 3) Известковые скарны
- Минералы бора: боросиликаты – датолит, данбургит, аксинит.
- 4) Вулканические возгоны.

#### **Экзогенные**

- 1) Вулканогенно-осадочный тип

Связан с кайнозойской наземной вулканической и поствулканической деятельностью, отложения приурочены к бессточным озерам в межгорных впадинах. Натривые и кальциевые бораты.

- 2) Вулканогенно-глинистые – самые крупные скопления боратов

Минералы бора – бура, кернит, тинаолконит, улексит, иньоит, колеманит.

- 3) Вулканогенно-соленые

Минералы бора – бура тинкалконит, типлеит, улексит

- 4) Морской осадочные тип

Связан с эвапоритовыми галогенными отложениями.

Эндогенные бораты более разнообразны по химическому составу. С понижением температуры кристаллизации в боратах растет степень полимеризации анионных полиэдров, растет гидратированность и содержания OH групп, понижается роль чисто треугольных и чисто тетраэдрических мотивов, растет количество гетерополиэдрических мотивов.

В природе бор не меняет валентность и индифферентен к колебаниям окислительного потенциала минералообразующей среды.

## **Бораты гранитных пегматитов**

Главные концентраторы бора в гранитных пегматитах – минералы группы турмалина.

**Гамбергит –  $\text{Be}_2\text{BO}_3(\text{OH})$**

**Евримеевит –  $(\text{Al}_6\text{BO}_3)_5(\text{F},\text{OH})$**

Открыт в конце XIX века в материале топазберилловых пегматитов.

Бехиерит  $\text{Ta},\text{Nb})\text{BO}_4$  и скивавинатоит  $\text{Nb},\text{Ta})\text{BO}_4$

Минералы изоструктурные циркону, встречаются в виде тетрагональных пирамид, размером до нескольких миллиметров в ряде редкометально-самоцветных мигматитов Мадагаскара.

## **Скарны**

**Людвигит  $\text{Mg}_2\text{Fe}[\text{BO}_3]\text{O}_2$**

Самый распространенный из эндогенных боратов, главный потенциальный промышленный минерал бора, большинства магнезиально-скарновых месторождений.

**Котоит  $\text{Mg}_3[\text{BO}_3]_2$**

**Суанит  $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_5]$**

**Сайбелиит (ашарит)  $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})](\text{OH})$**

Островной диборат, один из наиболее распространённых в природе боратов, образуется в широком диапазоне обстановок, эндогенных и экзогенных

## **Известковые скарны**

Редко встречается чистые бораты, чаще – боросиликаты.

**Данбурит  $\text{Ca}_2[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$**

Борный аналог аортита, основы кристаллической структуры – тетраэдрический боросиликатный каркас, самые крупные скопления приурочены к известковым скарнам. Используется в ювелирной промышленности.

**Датолит  $\text{Ca}[\text{BSiO}_4](\text{OH})$**

Минерал группы гадолинита – датолита, образует крупные сложноограненные кристаллы, друзы, зернистые агрегаты.

**Группы Аксинита  $\text{Ca}_2\text{B}^{2+}\text{Al}_2[\text{BSi}_4\text{O}_{14}](\text{OH})$**

$\text{B}^{2+}$  – занимается железом марганцем или магнием.

Минеральные виды названы по преобладающему  $B^{2+}$  катиону.

### **Сассолин $H_3BO_3$**

Минерал

фумарол.

### **Экзогенные Минералы**

Формируются во время осадконакопления, и преобразования напоившихся осадков.

Постседиментационные – Колпманит, тинкалонит, кернит, пробертит, гидроборацит. Они образуются при диагенезе седиментационных боратов на глубине. Этот процесс сопровождается перекристаллизацией боратов.

### **Бура $Na_2[B_4O_5(OH)_4]*8H_2O$**

Образует короткопризматические по 001 и таблитчатые кристаллы.  
Происхождение.

### **Кернит $Na_2[B_4O_6(OH)_2]*3H_2O$**

Цепочечный пентаборат. Образует бесцветные призматические кристаллы, характерный минерал

### **Улексит $NaCa[B_5O_6(OH)_6]*H_2O$**

Один из самых распространенных экзогенных боратов, представляет из себя природное оптоволокно.

### **Колеманит $Ca[B_3O_3(OH)_5]*4H_2O$**

### **Иньоит $Ca[B_3O_3(OH)_5]*4H_2O$**

### **Прайсент (пандермит) $Ca_2B_5O_7*H_2O$**

Практически всегда встречается в виде рыхлых фарфоровых агрегатов.

### **Месторождения морского осадочного типа.**

Седиментационные – кристаллизуются путем осаждений рослей из морской воды, вместе с другими солями, борацит – кубический

Постседиментационные – образуются при диагенезе седиментационных боратов  $\alpha$ -борацит, гидроборацит. Этот процесс сопровождается перекристаллизацией и формированием крупных и гигантских кристаллов.

Связанные с проявлениями соляной тектоники – преображенскит, пинноит, сульфоборит. Если соляной купол выходит на поверхность, размываются легкорасторимые минералы, а бораты и силикаты образуют кепрок – элювиальную

шляпу соляного купала, в которые активно отрабатывались на минералы бора. Важные минералы – гидроборацит, улексит, сайбелиит. В результате переработке возникают постэлювиальные бораты – колеманит, иньоит, прайеит.

**Борацит –  $Mg_3[B_7O_{13}]Cl$  каркасный полиборат.**

Главный борат в месторождениях морского осадочного генезиса  $\alpha$ -борацит ромбический,  $\beta$ -борацит – кубический.

**Гидроборацит  $CaMg[B_3O_4(OH)_3]_2 \cdot 3H_2O$**

Цепочекный триборат, характерны лучистые агрегаты.

55% - стекольная промышленность. Керамика.

15-30% производство бытовой химии – мыловарение и отбеливающие средства.

10% - сельское хозяйство.

А также:

- В медицине как антисептики
- В металлургии как флюс
- В хим. Промышленности
- Для предохранения древесины от гниения.
- При производстве газовых турбин и реактивных двигателей
- Карбид бора в шлифовальном деле.
- Сложные бороводороды – бораны – горючее для реактивных двигателей
- Бор – ядерный яд – ядра бора  $^{10}B$  поглощает тепловые нейтроны.

Что помогает в управлении ядерными реакциями.

## Лекция 32

### Галогениды

Анионы F, Cl, Br, I

Катионы – Na, K, Ca, Mg, реже REE, Cu, Ag, Pb, Hg, Fe, Mn.

Изоморфные замещения в большинстве случаев ограничены и лишь в высокотемпературных фторидах проявляются широко.

Наиболее распространены хлориды и фториды. Связи в галогенидах ионные, часто на основе плотнейших упаковок. В минералах халькофильных элементов часто образуются субцепочечные структуры.

Фториды – гипергенные минералы

Хлориды – в гипогенных процессах фиксируются в вулканических возгонах, накапливаются в морской воде. Являются типичными продуктами отложения морских и озерных бассейнов.

Бромиды иодиды, как и хлориды халькофильных элементов – типичные минералы зон окисления рудных месторождений. Хлораргирит  $\text{AgCl}$  – известен скоплениями более 10 Т.

#### Галогениды халькофильных элементов

- Хлораргирит (кераргирит)  $\text{AgCl}$  (структура  $\text{NaCl}$ )
- Бромаргирит  $\text{AgBr}$  (Ст.  $\text{NaCl}$ )
- Иодаргирит  $\text{AgI}$  (Ст. вюрцита)
- Майерсит  $\text{AgI}$  (Ст. сфалерита)
- Маршит  $\text{CuI}$  (Ст. сфалерита)

Иодаргирит, хлораргирит – рудные минералы серебра.

### Фториды

#### Фюлорит $\text{CaF}_2$

Плотнейшая упаковка кальция, тетраэдрические позиции заселены фтором (кубы, заселенные кальцием в шахматном порядке).

Название произошло от применения, использовался как флюс. Минерал образует кристаллы октаэдры, реже гексаэдры или комбинации гексаэдры и октаэдры. Характерны разнообразные агрегаты флюорита.





### Генезис

- Граниты и пегматиты, оногониты
- Щелочные и нефелиновые сиениты
- Карбонатиты
- Скарны, грейзены
- Гидротермальные жилы
- Осадочные отложения

Используется как коллекционный минерал, в оптике, в частности в некоторых ПНВ, как флюс в металлургии, для получения плавиковой кислоты.

### Криолит $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

Ледяной камень (греческий)

Высокотемпературный криолит – кубический (выше 565°C), низкотемпературный – моноклинный.

Структура: деформированные октаэдры  $\text{AlF}_6$  в вершинах и центрах кубической ячейки, между ними располагаются атомы натрия, треть которых имеет кч 6, а две трети кч 12.

Состав часто отличен от стехиометрического (недостаток или избыток фтора, вариации отношения  $\text{Na}/\text{Al}$ )

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

Тонкие выделения неправильной формы, реже сплошные массы, кристаллы редки, характерны двойники полиморфного перехода.

Редкий минерал, образуется в условиях повышенной щелочности и кремнекислотности. Щелочные граниты, пегматиты, метасоматиты, связанные с щелочными гранитами.

Использовался для получения алюминия, позже как электролит для получения алюминия из бокситовых руд, на сегодняшний день синтезируется.

### Хлориды

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

КПУ хлора, октаэдры заполнены калием или натрием. Между ними могут формироваться твердые растворы, при температурах выше 500 градусов, что может произойти в фумаролах.

В галите могут быть примеси Li, Rb, Cs, Br, I.

Типичны плотные, массивные, шестоватые агрегаты, кристаллы преимущественно кубические, реже кубооктаэдрические, также характерны скелетные лодкообразные кристаллы и параллельные шестоватые агрегаты.

Галит белый, характерна также дефектная синяя и фиолетовая окраски (сдвоенные анионные центры фтора, и частицы металлического натрия). Сильвин преимущественно красный.

**Бишофит  $MgCl \cdot 6H_2O$  и карналлит  $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ .**

Карналлит = бишофит + сильвин.

В структуре бишофита каждый атом магния окружен шестью атомами воды, координирующей его по октаэдру, атомы хлора находятся между такими октаэдрами.

Структура карналлита – субслоистая.

Примеси – бром,  $Mg^{2+}$  =  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . Для карналлита  $K = Na, NH_4^+, Rb, Cs$ .

Характерны включения гематита, гетита и газов:  $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ , карналлит при растрескивании издает специфический звук. Гигроскопичны.

### Генезис солей

Наиболее значительные скопления солей связаны с краевыми или синклинальными прогибами платформ. Значительное отложение солей происходило в кембрийскую, силуро-девонскую, пермскую, верхнеюрскую, нижнемеловую и палеоген-неогеновую эпохи.

Толщи солей имеют низкую плотность и высокую пластичность, с чем связано образование соляных куполов, к которым приурочены месторождения боратов, серы, а также нефти и газа.

Галогениды используются при производстве удобрений, в пищевой промышленности, в ядерных реакторах, и проч.



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА

*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ