



НАУЧНО-ОСНОВНОЙ ЦЕНТР  
ПРИКЛАДНОЙ ГЕОЛОГИИ,  
НЕФТЕГАЗОВОГО ДЕЛА И ГЕОДЕЗИИ

С. В. Воробей

# КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Учебное  
пособие

УМО



**ИНСТИТУТ НЕФТИ И ГАЗА**

**ПРИКЛАДНАЯ ГЕОЛОГИЯ, ГОРНОЕ ДЕЛО,  
НЕФТЕГАЗОВОЕ ДЕЛО И ГЕОДЕЗИЯ**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

С. В. Бойко

## **КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ**

Допущено Учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по образованию в области прикладной геологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специализации «Геология нефти и газа» специальности 21.05.02 «Прикладная геология» укрупненной группы направления подготовки 21.00.00 «Прикладная геология, горное дело, нефтегазовое дело и геодезия» (решение № 18-14-УМО/4 от 18.02.2015 г.)

Красноярск  
СФУ  
2015

УДК 5481549(07)

ББК 26.303я73

Б772

**Рецензенты:**

*А. П. Романов*, кандидат геолого-минералогических наук, ученый секретарь Государственного предприятия Красноярского края «Красноярский научно-исследовательский институт геологии и минерального сырья» (г. Красноярск);

*Т. П. Стримжа*, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры геологии месторождений и методики разведки Института геологии, горного дела и геотехнологий (г. Красноярск)

**Бойко, С. В.**

Б772

Кристаллография и минералогия. Основные понятия : учеб. пособие / С. В. Бойко. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2015. – 212 с.

ISBN 978-5-7638-3223-5

Дано понятие о правильных кристаллических многогранниках, их симметрии, ее элементах и преобразованиях, кристаллографической системе координат. Обозначены общие закономерности образования, роста и растворения кристаллов, приведены наиболее распространенные формы минеральных индивидов и минеральных агрегатов. Показана суть кристаллооптического метода диагностики минералов. Раскрыто содержание основных понятий минералогии, приведен краткий очерк ее истории, классификация процессов минералообразования и охарактеризован каждый из них. Рассмотрены общие положения оценки внутреннего строения минералов и даны описания их наиболее распространенных в земной коре классов.

Предназначено для студентов вузов, обучающихся по специализации «Геология нефти и газа» специальности 130101 «Прикладная геология».

**Электронный вариант издания см.:**  
<http://catalog.sfu-kras.ru>

**УДК 629. 082(07)**  
**ББК 38. 743я 73**

ISBN 978-5-7638-3223-5

© Сибирский федеральный университет, 2015

## ВВЕДЕНИЕ

Согласно определению А.А. Годовикова [20], «*минералом* (лат. *minera* – руда) называют химически и физически индивидуализированный неорганический продукт природной физико-химической реакции, находящийся в кристаллическом состоянии...». Из данного определения вытекает неразрывная связь кристаллографии и минералогии, так как минерал – это «...продукт, находящийся в кристаллическом состоянии». Действительно, подавляющее число минералов – кристаллические вещества. О редких исключениях из этого правила упомянуто в параграфе 2.2 настоящего учебного пособия.

*Александр Александрович Годовиков (1927–1995) – доктор геолого-минералогических наук, профессор, минералог широкого профиля, известный специалист в области теоретической и экспериментальной минералогии, роста кристаллов, директор Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН.*

В геологии организация вещества рассматривается в следующей иерархии: химический элемент (соединение) → минерал (минеральный агрегат) → горная порода. Все минералы формируются в природных процессах минералообразования, параметры которых причинно обуславливают качественный состав, кристаллическое строение и типы химических связей элементов и соединений, входящих в минералы. В процессах минералообразования минералы образуют устойчивые минеральные ассоциации – горные породы, которые являются предметом исследования геологической дисциплины – *петрографии*. В свою очередь петрография – основа понимания практически всех других геологических курсов, например учения о полезных ископаемых, геотектоники и т. д. Исходя из изложенного, «Кристаллография и минералогия» является базовым курсом, без которого невозможно дальнейшее обучение специалистов-геологов всем последующим дисциплинам.

Классы минералов, а также минеральные индивиды обладают определенными свойствами, зависящими от параметров процессов минералообразования. В геологии изучение этих процессов имеет и гносеологический (теоретико-познавательный), и практический аспект. Например, параметрами процессов – температурой, давлением, качественным составом исходных компонентов, динамикой среды и др., обусловлены коллекторские свойства – способность пород вмещать жидкие и газообразные углеводороды (в общем случае – флюиды), а также удерживать флюиды в локальных областях земной коры (породы флюидоупоры или покрышки). Изменчивость параметров процессов минералообразования обуславливает

различные технологические свойства пород. Отсюда формируются такие понятия, как категории по буримости, крепости, взрываемости и т. д. Поэтому знание основных понятий кристаллографии и минералогии необходимо не только геологам, но и всем горным инженерам.

В первую часть пособия (глава «Кристаллография») включены параграфы «Геометрическая кристаллография» – понятие о строении идеальных кристаллических многогранников; «Кристаллогенезис» – общие закономерности кристаллизации вещества; «Морфология минералов и минеральных агрегатов» – многообразие форм минералов и минеральных агрегатов и причинная обусловленность этого многообразия; «Основные понятия кристаллооптики». Введение последнего раздела необходимо для специалистов-геологов, так как кристаллооптический метод является основным при диагностике минералов и горных пород. Кроме перечисленных разделов приведен краткий очерк истории кристаллографии.

Во вторую часть пособия (глава «Минералогия») входят краткий очерк истории минералогии, параграфы «Основные понятия минералогии»; «Процессы минералообразования» – классификация и содержательная часть; «Характеристика классов минералов» – указаны общие свойства и наиболее распространенные минералы.

В приложении приведены парагенетические и минеральные ассоциации горных пород и некоторых других геологических образований, например гидротермальных жил, пегматитов, карбонатитов и т. д.

Специальное детализированное представление о кристаллографии и минералогии, изложенное в пособии, необходимо студентам-геологам для изучения многих преподаваемых в дальнейшем дисциплин.

# Глава 1. КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

*Кристаллография* (греч. *krystallos* – лед и *grapho* – пишу, описываю) – наука об атомно-молекулярном строении, симметрии, физических свойствах, образовании и росте кристаллов. Впервые термин «кристаллография» применен в 1719 году для описания горного хрусталя (прозрачная разновидность кварца) в работе швейцарского исследователя М.А. Капеллера (1685–1769).

*Кристаллы* – твердые тела, атомы или молекулы которых образуют упорядоченную периодическую структуру. Для таких структур существует понятие «дальний порядок» – упорядоченность в расположении материальных частиц на бесконечно больших расстояниях («ближний порядок» – упорядоченность на расстояниях близких к межатомным – аморфные тела). Кристаллы обладают симметрией внутренней структуры, симметрией внешней формы, а также анизотропией физических свойств. Они представляют собой равновесное состояние твердых тел – каждому веществу, находящемуся при определенной температуре и давлении, в кристаллическом состоянии соответствует своя атомная структура. При изменении внешних условий структура кристалла может измениться.



Рис. 1.1. Укрупненная схема взаимосвязей кристаллографии с другими науками [37]

Кристаллография и такие ее разделы, как кристаллохимия, кристаллофизика и др., тесно взаимосвязаны со многими науками (рис. 1.1). Кристаллохимия изучает закономерности расположения атомов в кристаллах, природу химической связи между ними, атомную структуру реальных кристаллов. Кристаллофизика рассматривает в основном электрические, оптические, механические свойства кристаллов и непосредственно примыкает к физике твердого тела. Методы исследований – рентгеноструктурный анализ, электронография, нейтронография, электронная микроскопия. Используются также методы оптической спектроскопии, в том числе инфракрасной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса и т. д.

Кристаллография изучает строение и свойства разнообразных агрегатов из монокристаллов – поликристаллов, текстур, керамик, а также веществ с атомной упорядоченностью, близкой к кристаллической, – жидких кристаллов, полимеров.

В данном курсе рассмотрены определяющие понятия некоторых направлений кристаллографии, непосредственно связанных с геологией. Это геометрическая кристаллография, кристаллогенезис, кристаллооптика.

## 1.1. Краткий очерк истории кристаллографии

Кристаллом древние греки называли лед, а затем горный хрусталь (прозрачная разновидность кварца), который считали окаменевшим льдом. Позднее, начиная с XVII века, кристаллами стали называть все твердые тела, имеющие природную форму многогранника. Такие многогранники ограничены плоскостями – гранями, которые пересекаются по прямым линиям – ребрам. В общем случае кристаллы отличаются друг от друга, но все они имеют общее свойство – упорядоченное периодическое внутреннее строение. Данное свойство потребовало для строгого описания кристаллов привлечения математического аппарата. Именно с этого и началось становление кристаллографии как науки.

Известна дата возникновения научной кристаллографии. В 1669 году выдающийся датский исследователь, анатом и геолог Николас Стено (Нильс Стенсен, 1638–1686) сформулировал закон, который называют законом постоянства граничных углов, а также основным законом кристаллографии – *«в кристаллах одного вещества углы между соответственными гранями всегда одинаковы»*. Это фундаментальный закон, который есть и всегда будет актуальным. Замерив углы между соответствующими гранями, без химического анализа можно установить вещество, слагающее кристалл.

Удивительна научная интуиция одного из основоположников отечественной науки М.В. Ломоносова (1711–1765). В годы его жизни не существовало сколь-нибудь правильных представлений о строении вещества из атомов и молекул. Тем не менее Михаил Васильевич совершенно верно сформулировал гипотезу о связи внешней формы кристаллов с внутренним строением их вещества.

В 1774 году французский кристаллограф и минералог, почетный иностранный член Петербургской Академии наук Рене Жюст Гаюи (Аюи, 1743–1822), сформулировал закон целых чисел (закон Гаюи) – *«положение любой грани кристалла в пространстве может быть выражено тремя целыми числами»*. В 1783 году французский минералог и метролог Жан Батист Луи Роме-де-Лиль (1736–1790) в своем труде «Кристаллография, или описание форм, присущих всем телам минерального царства» обобщил накопленный опыт описания минеральных форм.

Внутреннее упорядоченное строение обуславливает симметрию внешней формы кристаллов. Как отмечалось, для корректного описания симметрии необходимо знать математику. В XIX веке кафедры геологии в России входили в состав естественно-научных факультетов. Математика здесь не преподавалась совсем, а физика – в очень малом объеме. Поэтому не удивительно, что первым основы теории симметрии внешних форм кристаллов разработал специалист в области артиллерии, русский исследователь А.В. Гадолин. Этапными и абсолютно самостоятельными исследованиями этой теории являются работы французского естествоиспытателя и математика Огюста Бравэ (1811–1863), немецкого математика Артура Морица Шёнфлиса (1853–1928), русского кристаллографа и минералога Е.С. Федорова. Е.С. Федоров в классическом труде «Симметрия правильных систем фигур» (1890) впервые вывел 230 возможных пространственных групп симметрии. Кроме того разработал метод кристаллографического исследования с помощью созданного им прибора – «федоровского столика»; заложил основы кристаллохимического анализа.

*Аксель Вильгельмович Гадолин (1828–1892), русский ученый в области артиллерийского вооружения, механической обработки металлов, минералогии и кристаллографии, действительный член Петербургской АН, генерал от артиллерии.*

*Евграф Степанович Федоров (1853–1919), русский ученый, один из основоположников современной структурной кристаллографии, геометр, петрограф, минералог и геолог, академик Российской АН.*

Е.С. Федоров и немецкий минералог Пауль Грот независимо друг от друга и практически одновременно (на рубеже XIX–XX веков) сформулировали положение, которое в настоящее время называется «закон Федорова – Грота». Суть его в следующем – *«чем сложнее химический состав*

*кристаллического вещества, тем обычно ниже симметрия его кристаллов»* [15]. Действительно, из большого количества различных материальных частиц (сложный химический состав) гораздо труднее построить высокосимметричную структуру, чем из ограниченного числа одинаковых элементов (простой состав). Из закона Федорова – Грота существуют многочисленные исключения. Например, сложные по составу минералы группы гранатов кристаллизуются в высшей категории симметрии и т. д. Поэтому данный закон правильнее понимать как общую тенденцию в строении кристаллических веществ. Статистически установленное распределение минеральных видов по категориям симметрии имеет вид: низшая категория – 61,0 %, средняя – 26,5 %, высшая – 12,5 %.

Работы указанных исследователей – Н. Стено, М.В. Ломоносова, Р. Гаюи, Ж. Роме-де-Лиля, А.В. Гадолина, О. Бравэ, А. Шёнфлиса, П. Грота, Е.С. Федорова – преимущественно связаны с внешней формой кристаллов – геометрическая кристаллография. Приведенный список выдающихся исследователей в этой области далеко не исчерпывающий. Рекомендуем заинтересованным студентам самостоятельно его пополнить.

В ноябре 1895 года немецкий физик Вильгельм Конрад Рентген (1845–1923) открыл излучение, позже названное его именем – рентгеновские лучи. В 1912 году немецкий физик Макс Феликс Теодор фон Лауэ (1879–1960) впервые применил эти лучи для исследования внутреннего строения кристаллов. С этого момента кристаллография получила новый метод исследования – рентгеноструктурный анализ, который позволяет определять межатомные расстояния в кристаллах. От исследований внешней формы кристаллов, проведенных в XVIII–XIX веках, кристаллография перешла к точным исследованиям внутреннего строения вещества.

Традиционно считается, что первая работа по расшифровке внутренней структуры кристаллов выполнена английскими физиками отцом Уильямом Генри (1862–1942) и сыном Уильямом Лоренсом (1890–1971) Брэггами в 1913 году. Оба исследователя получили за эту работу Нобелевскую премию. Отметим, что параллельно и независимо от Брэггов также в 1913 году русский исследователь Г.В. Вульф применил открытый М. Лауэ закон интерференции рентгеновских лучей, отраженных атомными плоскостями кристаллов, и вывел основную формулу рентгеноструктурного анализа. В настоящее время эта формула называется уравнением Вульфа – Брэггов.

*Георгий Викторович Вульф (1863–1925), кристаллограф, кристаллофизик, член-корреспондент АН СССР.*

С середины XX века кристаллография разделяется на области знания, связанные между собой единым подходом, но сосредоточенные на разных объектах. К таким объектам относятся геология, химия, металлургия, физика и химия твердого тела, петрофизика, теория прочности и пла-

стичности, электроника и др. Отметим, что современные исследования кристаллографии относятся не только к объектам неживой природы, но и к области биофизических и биохимических объектов – вирусы, белки и т. д. Достигнуть современного уровня развития перечисленных и других наук было бы невозможно без широкого использования результатов кристаллографических исследований.

В России (СССР) А.В. Шубниковым, учеником Г.В. Вульфа, организован первый в мире институт кристаллографии; в настоящее время – Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (ИК РАН).

*Алексей Васильевич Шубников (1887–1970), советский кристаллограф, академик АН СССР, Герой Социалистического Труда.*

Три основных направления работы ИК РАН отражают современное состояние кристаллографии в России:

- нано- и биоорганические материалы: получение, синтез, структура и свойства, методы диагностики с использованием рентгеновского излучения, электронов, нейтронов и атомно-силовой микроскопии;
- фундаментальные аспекты образования кристаллических материалов и наносистем, их реальная структура и свойства;
- новые кристаллические и функциональные материалы.

## 1.2. Геометрическая кристаллография

До открытия дифракции рентгеновских лучей основным методом описания и идентификации кристаллов был метод, основанный на гониометрии. *Гониометрия* (греч. *gonia* – угол и *metreo* – измеряю) – раздел тригонометрии, изучающий свойства тригонометрических функций и зависимости между ними, в том числе и способы измерения углов. Гониометр – прибор для измерения углов между плоскими гранями твердых тел. Предметом геометрической кристаллографии является измерение ограничения кристаллов и установление законов ограничения. Следует отметить, что геометрическая кристаллография абстрагируется от дефектов, которые всегда присущи реальным кристаллам. Другими словами – геометрическая кристаллография изучает идеальный кристалл. Именно на основе геометрической кристаллографии возникла гипотеза об упорядоченном, трехмерно-периодическом расположении в кристалле составляющих его частиц. В современном понимании это атомы и молекулы, которые образуют кристаллическую решетку. Кроме термина «кристаллическая решетка», основополагающими понятиями геометрической кристаллографии являются термины «пространственная решетка», «плоская сетка», «элементарная ячейка», «кристаллическая структура».

*Пространственная решетка* – это трехмерная система эквивалентных узлов, преобразующихся друг в друга с помощью операций симметрии. Пространственная решетка (рис. 1.2, б) представляет собой систему параллельных элементарных ячеек, которые касаются друг друга целыми гранями и заполняют пространство без промежутков – плотноупакованная структура (рис. 1.2, а). *Элементарная ячейка* (рис. 1.2, г) – часть пространственной решетки, параллельные переносы которой в трех измерениях позволяют построить решетку в целом. *Плоская сетка* – совокупность эквивалентных узлов, расположенных в одной плоскости (рис. 1.2, в). Совокупности параллельных плоских сеток образуют грани кристаллов.

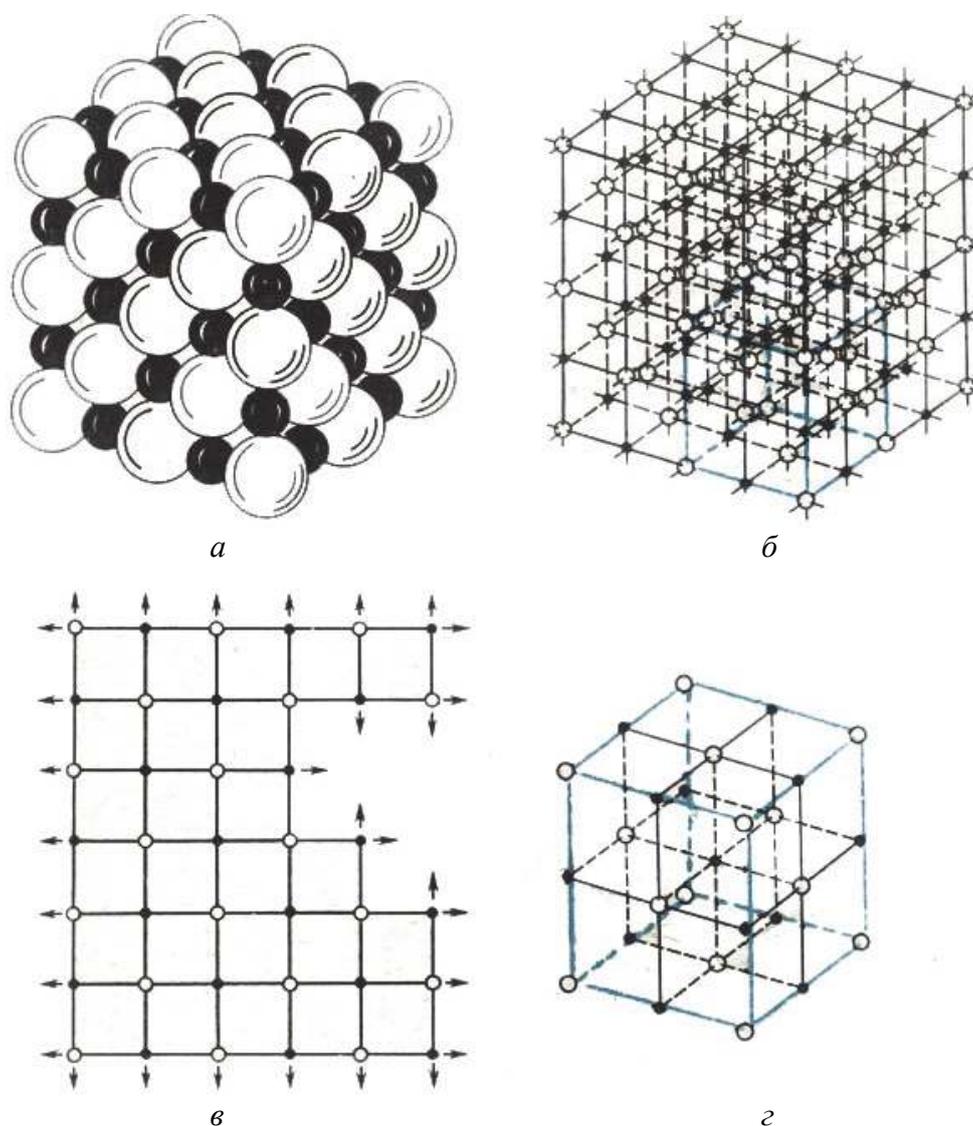


Рис. 1.2. Строение кристаллического вещества [26]: а – пример плотноупакованной структуры, построенной из атомов двух сортов; б – пространственная решетка; в – одна из плоских сеток; г – элементарная ячейка

Идеальная пространственная решетка как математическое понятие – это бесконечное множество узлов, переходящее в себя при определенной группе преобразований симметрии. Обязательным свойством всех решеток является их трансляционная инвариантность, т. е. решетка должна переходить в себя при сдвиге в трех независимых направлениях.

*Кристаллическая решетка* – присущая веществу, находящемуся в кристаллическом состоянии, периодическая повторяемость материальных частиц (а не эквивалентных узлов – в отличие от пространственной решетки) – атомов ионов или молекул в трех измерениях. Плоские грани кристалла, образовавшегося в равновесных условиях, соответствуют атомным плоскостям, ребра – рядам атомов, вершины – местам пересечения ребер. Существование кристаллической решетки объясняется тем, что минимум потенциальной энергии кристалла как системы достигается при условии трехмерной периодичности. Этот минимум соответствует равновесию сил притяжения и отталкивания между атомами (ионами, молекулами). В элементарной ячейке кристаллической решетки может размещаться от одного (для химических элементов) до десятков и сотен (для химических соединений) или тысяч и даже миллионов (белки, вирусы) атомов. При этом любому атому в данной ячейке соответствует равный ему атом в любой ячейке кристалла.

Термин «кристаллическая решетка», как и термин «пространственная решетка», означает трехмерную периодичность, присущую атомному строению кристалла. По сути пространственная решетка является идеализированной геометрической схемой кристаллической решетки. В пространственной решетке остаются лишь геометрические параметры переносов, но не указывается конкретное размещение атомов в данной структуре. Кристаллическая решетка описывает идеальный кристалл. Реально, помимо всегда имеющих место тепловых колебаний атомов в узлах, в кристаллической решетке имеются структурные дефекты.

В широком смысле термин «кристаллическая решетка» употребляется для описания структуры кристаллов вообще. Термин *кристаллическая структура* используется вместо термина «кристаллическая решетка», когда речь идет о конкретной структуре того или иного химического соединения, об описании атомного строения конкретных соединений и их модификаций.

### 1.2.1. Симметрия кристаллов

*Симметрия кристаллов* – свойство кристаллов совмещаться с собой в различных положениях путем поворотов, отражений, параллельных переносов либо части или комбинации этих операций. Симметрия внешней формы (огранки) кристалла определяется симметрией его атомного строения, которое обуславливает также и симметрию физических свойств кристалла.

*Преобразованиями симметрии (симметричными операциями)* называются отражения и вращения, в том числе и инверсии, приводящие кристаллический многогранник в совмещение с самим собой. *Элементы симметрии* – это воображаемые плоскости, линии и точки, с помощью которых осуществляются преобразования симметрии.

Для обозначения симметричных преобразований и соответствующих им элементов симметрии используют две системы – международную, принятую интернациональным союзом кристаллографов, и символику, основанную на формулах симметрии. В геологии (в настоящем учебном пособии также) используется символика, основанная на формулах симметрии.

К элементам симметрии относятся центр симметрии (центр инверсии, центр обратного равенства), ось симметрии (поворотная ось симметрии), инверсионная ось симметрии, плоскость симметрии.

*Центр симметрии* – особая точка внутри фигуры, характеризующаяся тем, что любая прямая, проведенная через нее, встречает одинаковые (соответственные) точки фигуры по обе стороны от центра на равных расстояниях (рис. 1.3, а). Обозначение по формуле симметрии –  $C$ .

*Ось симметрии* – прямая линия, при повороте вокруг которой на  $360^\circ$  фигура дважды или большее количество раз совмещается сама с собой (рис. 1.3, б). Обозначение по формуле симметрии –  $L_n$ , где  $n$  – порядок оси симметрии. Соответственно ось симметрии второго порядка обозначается  $L_2$ , третьего порядка –  $L_3$  и т. д. Порядок оси симметрии  $n$  показывает, сколько раз фигура совместится сама с собой при полном обороте ( $360^\circ$ ) вокруг этой оси. Цифра перед обозначением оси симметрии указывает, сколько у рассматриваемого кристалла осей симметрии данного порядка. Например,  $3L_2$  – три оси симметрии второго порядка и т. п. В отличие от других симметричных предметов кристаллы могут иметь оси симметрии только 2-, 3-, 4- и 6-го порядков. Как и все специфические свойства кристаллов, это связано с упорядоченностью их внутреннего строения. Чтобы весь объем кристалла был заполнен без промежутков, элементарные ячейки должны быть одинаковыми по размерам и форме и укладываться одним и тем же способом. Этому условию удовлетворяют только параллелепипеды и шестигранные призмы – фигуры с осями симметрии только 2-, 3-, 4- и 6-го порядков. При заполнении пространства какими-либо другими фигурами между ними всегда будут оставаться пустоты, т. е. не будет реализован принцип минимизации свободной энергии кристалла как системы. В связи с этим для внешней формы кристаллов невозможны оси симметрии  $L_5$ ,  $L_7$  и т. д. Отметим, что в других природных формах такие оси широко распространены. Например, симметрия  $L_5$  и  $L_7$  присуща цветам шиповника, морским звездам, многим мелким организмам.

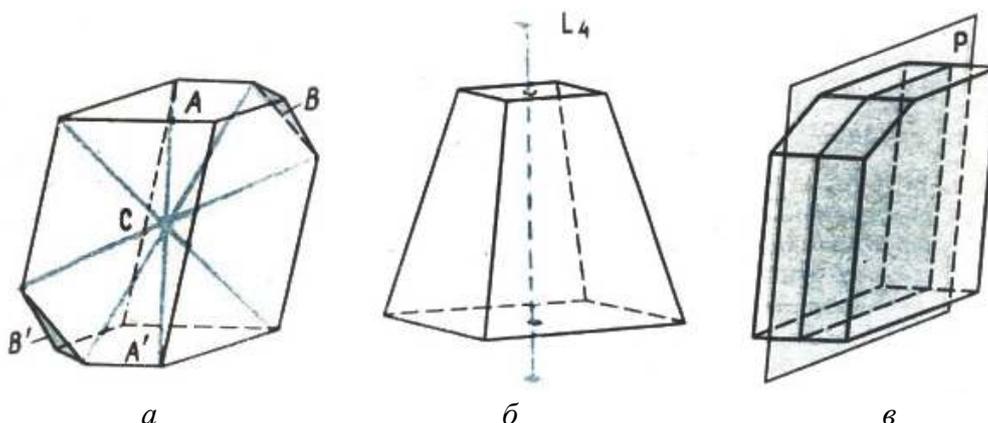


Рис. 1.3. Элементы симметрии кристалла [26]: *a* – центр симметрии; *б* – ось симметрии; *в* – плоскость симметрии

*Инверсионная ось симметрии* – совместное действие оси вращения и одновременного отражения (инверсии) в центре симметрии. Обозначение по формуле симметрии –  $Li_n$ , где  $n$  – порядок инверсионной оси симметрии. Цифра перед  $Li$  указывает количество инверсионных осей симметрии у данного кристалла. Например,  $3Li_4$  означает, что у рассматриваемого кристалла три инверсионных оси симметрии четвертого порядка. *Инверсия* (лат. *inversio* – переворачиваю) – в кристаллографии отражение геометрической фигуры в точке; в результате по другую сторону от точки отражения получается перевернутое изображение фигуры (рис. 1.4).

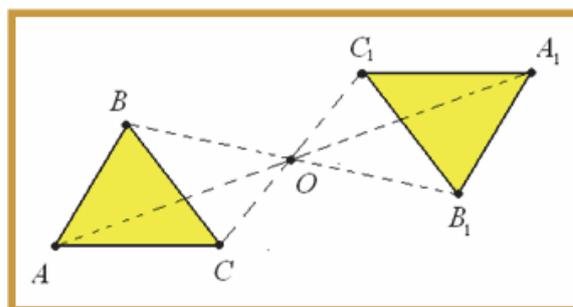


Рис. 1.4. Инверсия [б. с.]:  $A, B, C$  и  $A_1, B_1, C_1$  – соответственно фигура и ее перевернутое отражение;  $O$  – центр инверсии

*Плоскость симметрии* – плоскость, которая делит фигуру на две части, расположенные друг относительно друга как предмет и его зеркальное отражение (рис. 1.3, *в*). Обозначение по формуле симметрии –  $P$ . Цифра перед обозначением плоскости симметрии указывает, сколько у рассматриваемого кристалла плоскостей симметрии. Например,  $3P$  – три плоскости симметрии.

Плоскости симметрии, оси симметрии (простые и инверсионные), центр симметрии присутствуют в кристаллах в различных сочетаниях. Внешняя, видимая симметрия кристаллов исчерпывающе описывается приведенными выше элементами симметрии и их комбинациями.

*Формула симметрии* состоит из записанных подряд всех элементов симметрии данного объекта. В формуле на первое место принято ставить

оси симметрии от высших к низшим порядкам, на второе – плоскости симметрии, затем центр. Например, формула симметрии куба  $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$ .

*Видом (классом) симметрии* какого-либо объекта называют полную совокупность элементов симметрии этого объекта. Все многообразие симметрии кристаллических многогранников и их физических свойств описывается 32 классами симметрии (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Категории, сингонии, формулы 32 классов симметрии

Категория	Сингония	Формулы симметрии
Низшая	Триклинная	$L_1; C$
	Моноклинная	$P; L_2; L_2PC$
	Ромбическая	$L_22P; 3L_2; 3L_23PC$
Средняя	Тригональная	$L_3; L_3C; L_33P; L_33L_2; L_33L_23PC$
	Тетрагональная	$L_4; L_4PC; L_44P; L_44L_2; L_44L_25PC; Li_4; Li_42L_22P$
	Гексагональная	$Li_6 = L_3P; Li_63L_23P = L_33L_24P; L_6; L_6PC; L_66P; L_66L_2; L_66L_27PC$
Высшая	Кубическая	$4L_33L_2; 4L_33L_23PC; 4L_33L_2(3Li_4)6P; 3L_44L_36L_2; 3L_44L_36L_29PC$

По числу единичных направлений кристаллы делятся на три *категории симметрии* – высшую, среднюю и низшую. *Направления в кристаллах единичные* – единственные, не повторяющиеся направления, например ось симметрии шестого порядка.

Кристаллы высшей категории не имеют единичных направлений. У них обязательно есть несколько осей порядка выше, чем  $L_2$ , в частности  $4L_3$ , расположенные как пространственные диагонали куба. Это высоко-симметричные кристаллы. Любому направлению в кристалле высшей категории соответствуют другие симметрично эквивалентные направления. В таких направлениях большинство свойств кристаллов одинаковы; поэтому анизотропия свойств для этих кристаллов выражена слабее всего. Многие физические свойства (например показатели преломления, электропроводность, теплопроводность) в этих кристаллах изотропны как в аморфных веществах. Анизотропия других свойств (упругость, электрооптический эффект) гораздо слабее, чем у кристаллов других категорий. Внешняя форма кристаллов высшей категории, как правило, изометрична, т. е. развита примерно одинаково во все стороны. Это, например, куб, октаэдр, тетраэдр.

Кристаллы средней категории имеют одно единичное направление – одна ось симметрии  $L_3$ ,  $L_4$  или  $L_6$ , простая или инверсионная. Анизотропия физических свойств у этих кристаллов гораздо сильнее, чем у кристаллов высшей категории. Особенно заметно различие свойств вдоль и поперек

главной оси симметрии. Характерные формы кристаллов средней категории – призмы, пирамиды и др.

К низшей категории относятся кристаллы, у которых нет осей симметрии порядка выше, чем  $L_2$ , а единичных направлений несколько (не менее трех). Это низкосимметричные кристаллы с ярко выраженной анизотропией свойств.

Три категории делятся на семь сингоний (табл. 1.1). *Сингония* (греч. *syn* – вместе и *gonia* – угол) – классификационное подразделение кристаллов по признаку симметрии элементарной ячейки кристалла. В сингонию объединяются те кристаллы, для которых одинакова симметрия элементарных ячеек и их структур. Часто употребляют другое, не противоречащее приведенному, определение сингонии. *Сингония* – в кристаллографии это группа видов симметрии, которая при одинаковом числе единичных направлений обладает одним или несколькими сходными элементами симметрии.

### 1.2.2. Простые формы кристаллов

*Простой формой* идеального кристалла называется многогранник, все грани которого можно получить из одной плоскости одинаковой формы и размеров с помощью преобразований симметрии. Когда совокупность плоскостей простой формы не замыкает пространство кристалла, то простая форма называется *открытой* (рис. 1.5, а). Открытые формы характерны для кристаллов низших сингоний и возможны во всех сингониях, кроме кубической. Когда пространство кристалла, используя преобразования симметрии, замыкается одной плоскостью одинакового размера и формы, то образуется многогранник, представляющий собой *закрытую простую форму* (рис. 1.5, б).

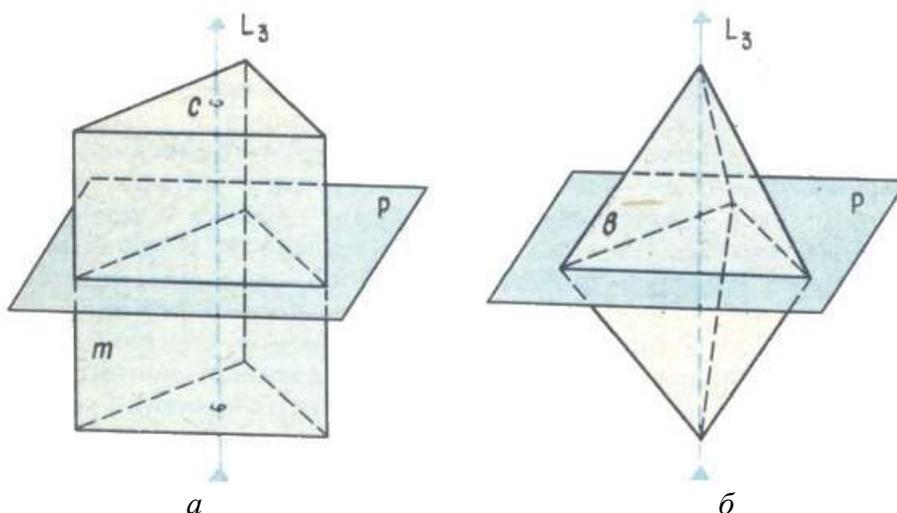


Рис. 1.5. Открытая (а) и закрытая (б) простые формы [26]

## 47 ПРОСТЫХ ФОРМ КРИСТАЛЛОВ

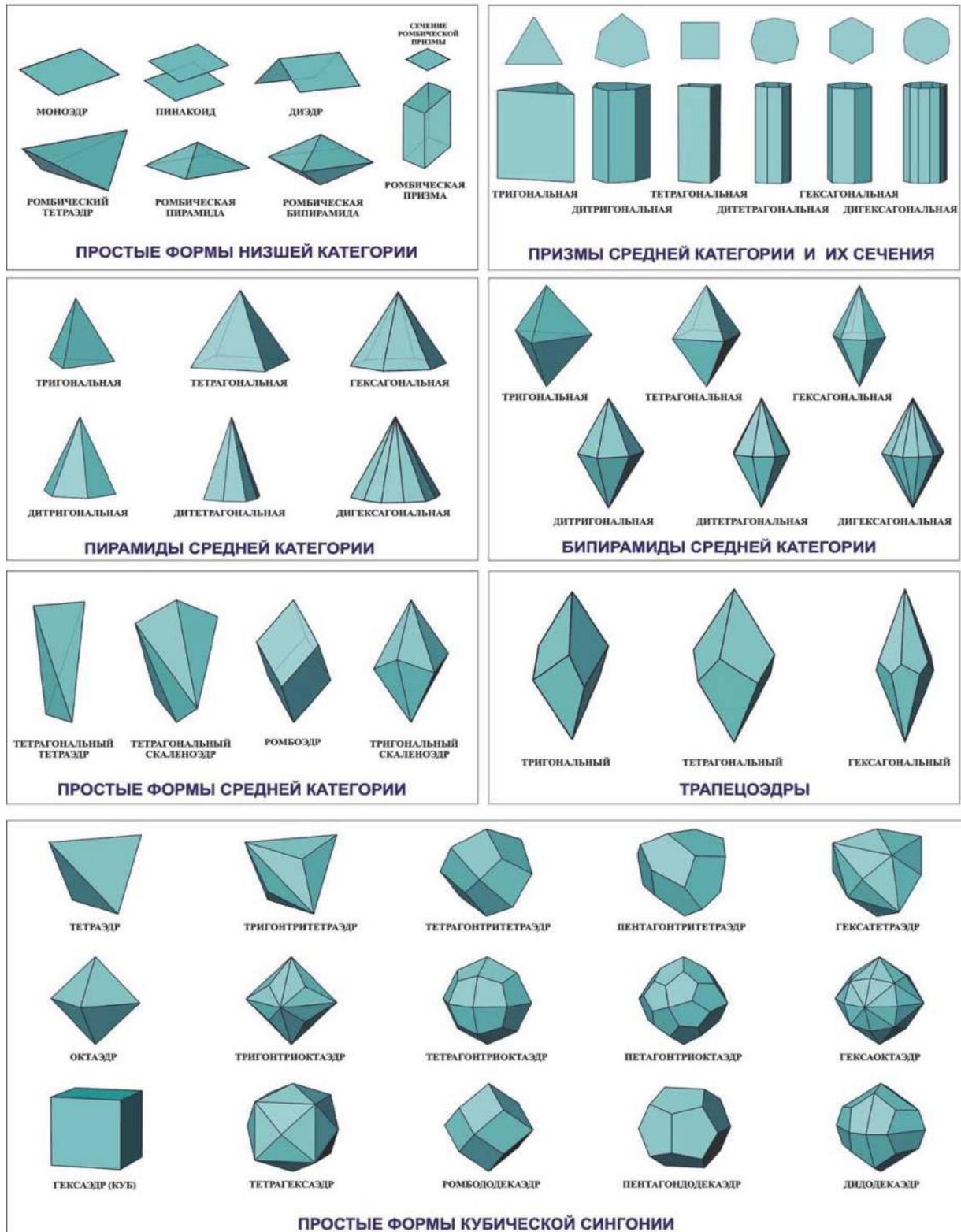


Рис. 1.6. Простые формы кристаллов [80]

Всего известно 47 простых форм (рис. 1.6). В каждой категории симметрии могут реализоваться лишь некоторые из них. Тот или иной кристалл может быть огранен гранями одной простой формы, но чаще наблюдаются комбинации этих форм. Закрытые формы участвуют в огранении кристаллов поодиночке и в комбинациях, открытые – только в комбинациях с другими простыми формами. Например, для замыкания пространства тригональной призмой (открытая простая форма, рис. 1.5, *a*) необходима ее комбинация с другой простой формой – пинакоидом. Тригональная дипирамида (закрытая простая форма, рис. 1.5, *б*) одной плоскостью – треугольником с помощью преобразований симметрии замыкает пространство кристалла полностью. Преобладающая в огранении простая форма определяет *габитус* (внешний облик) кристалла. Названия простых форм образованы от греческих корней: аксон – ось; гномон – перпендикуляр; гониа – угол; клинэ – наклон; пинакос – доска; планум – плоскость; поли – много; син – сходно, подобно; скаленос – кривой, неровный; стереос – объемный, пространственный; эдра – грань; моно – один; ди – два; три – три; тетра – четыре; пента – пять; гекса – шесть; окто – восемь; дека – десять; додека – двенадцать.

### **1.2.3. Понятие о кристаллографической системе координат, символах граней и простых форм**

В кристаллографической системе за начало координат принимается геометрический центр идеализированного кристалла, а оси направляются вдоль главных осей симметрии или вдоль преобладающих направлений ребер. Эта система координат отличается от широко известной прямоугольной системы тем, что углы между осями не обязательно прямые, а зависят от габитусных углов каждого конкретного кристалла. Кристалл всегда располагается таким образом, чтобы ось симметрии наивысшего порядка проходила вертикально. Когда такой оси нет (отсутствуют единичные направления), кристалл поворачивается так, чтобы вертикальной оказалась группа наиболее выраженных параллельных ребер. Тогда одна из координатных осей также займет вертикальное положение. Этой координатной оси присвоено обозначение III. Одна из двух оставшихся осей направляется к наблюдателю и называется осью I. Другая ось направляется вправо и называется осью II. Именно в такой системе координат изображены простые формы кристаллов средней и высшей категории на рис. 1.6.

Каждая грань кристалла в кристаллографической системе координат характеризуется отрезками  $a$ ,  $b$ ,  $c$  от центра координат до пересечения с гранями, а также углами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  между координатными осями. Получается «осевой крест» – скелет кристалла, выражающий общий характер его симметрии (рис. 1.7).

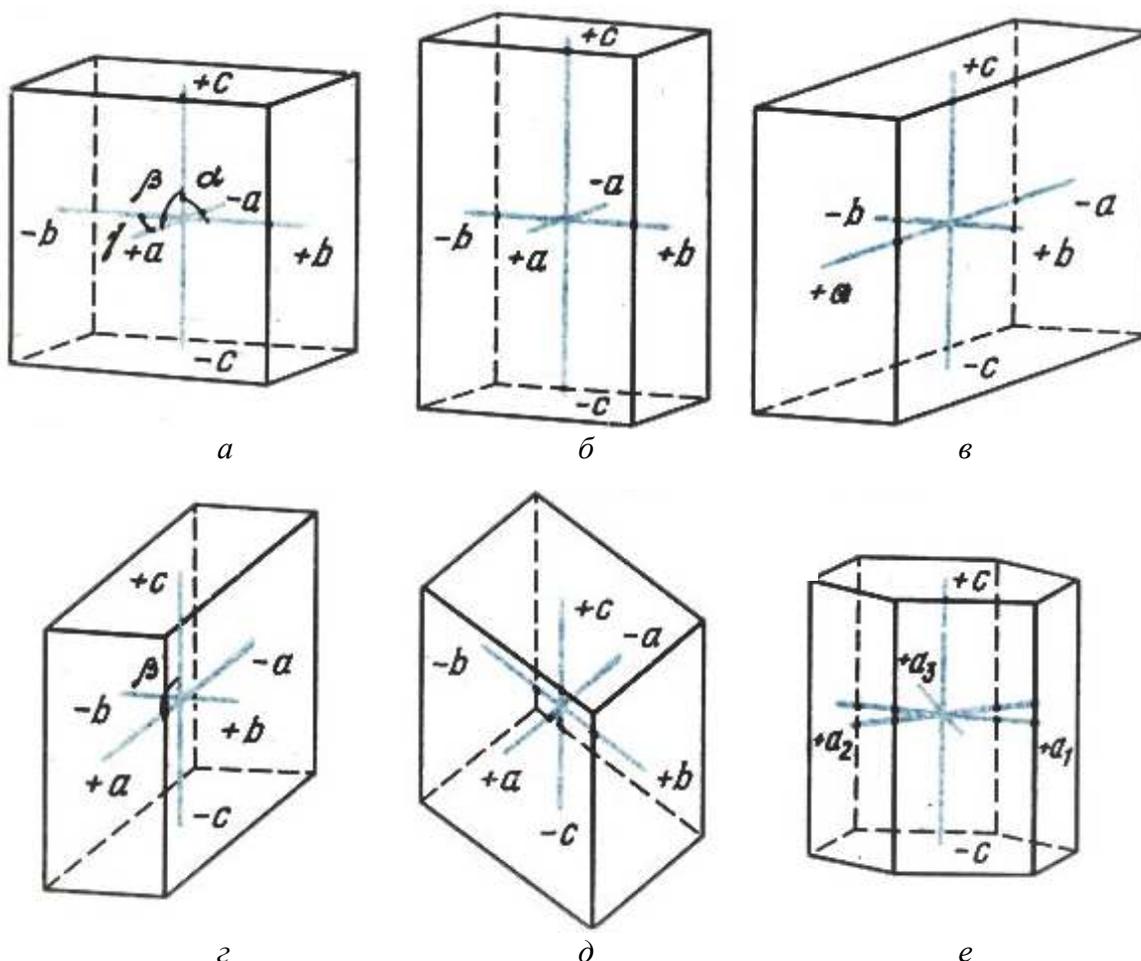


Рис. 1.7. Осевые кресты кубической (а), тетрагональной (б), ромбической (в), моноклинной (г), триклинной (д), тригональной и гексагональной (е) сингоний [26]

В зависимости от величины отрезков, отсекаемых гранями по осям и углов между осями, возможны шесть типов осевых крестов:

- тип 1 – все отрезки равны, все углы прямые (рис. 1.7, а). Кристаллы с такими осевыми крестами могут быть только в кубической сингонии

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ;$$

- тип 2 – равны только два отрезка, все углы прямые (рис. 1.7, б) – тетрагональная сингония

$$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ;$$

- тип 3 – все отрезки различны, все углы прямые (рис. 1.7, в) – ромбическая сингония

$$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ;$$

- тип 4 – все отрезки различны, один из углов не прямой (рис. 1.7, з) – моноклинная сингония

$$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ;$$

- тип 5 – все отрезки различны, все углы не прямые (рис. 1.7, д) – триклинная сингония

$$a \neq b \neq c, \alpha > 90^\circ, \beta > 90^\circ, \gamma > 90^\circ;$$

- тип 6 – для кристаллов с единственной главной осью  $L_3$  или  $L_6$  используется четырехосная система координат (рис. 1.7, е). В этой системе три равные оси лежат в горизонтальной плоскости под углами  $120^\circ$  друг к другу, а четвертая ось перпендикулярна им и совпадает с главной ( $L_3$  или  $L_6$ ) осью кристалла. Такая система координат применяется для кристаллов тригональной и гексагональной сингоний.

*Символы граней и простых форм.* Параллельные грани кристалла формируются совокупностями параллельных плоских сеток, одинаково ориентированы в структуре кристалла и физически идентичны. Исходя из этого, кристаллографы условились не делать различия между параллельными гранями кристаллов. Поэтому любую грань кристалла можно перенести параллельно самой себе так, чтобы грань в новом положении отсекала на кристаллографических осях целые величины параметров элементарной ячейки на любой из осей. Это иллюстрирует закон Гаюи – «положение любой грани кристалла в пространстве может быть выражено тремя целыми числами» (см. параграф 1.1). Пример такого переноса грани  $A'B'C'$  в положение  $ABC$  приведен на рис. 1.8, а. В левом нижнем углу этого рисунка (в области центра координат) показана элементарная ячейка. Грань кристалла после параллельного переноса отсекает  $m$  параметров элементарной ячейки по оси I,  $n$  – по оси II,  $p$  – по оси III.

По условиям преобразования грани  $A'B'C'$  в грань  $ABC$  числа  $m, n, p$  всегда целые. Пусть, например, плоскость грани  $ABC$  отсекает на оси I четыре параметра элементарной ячейки, на оси II – также четыре параметра и на оси III – шесть параметров. Получаем для этой грани

$$m : n : p = 4 : 4 : 6 = 2 : 2 : 3.$$

Отсюда любую грань в любом кристалле можно параллельным переносом преобразовать в положение, когда грань в преобразованном положении отсекает на координатных осях отрезки, равные целым числам параметров элементарной ячейки.

Когда какая-либо грань параллельна одной из координатных осей, то отсекаемый этой гранью отрезок на данной оси будет «бесконечным». По-

этому вместо отношения отрезков, отсекаемых гранью на осях, кристаллографы условились пользоваться отношением обратных им величин –  $1/m$ ,  $1/n$ ,  $1/p$ . Это отношение приводят к общему знаменателю, а числители полученных дробей принимают за символы граней. В нашем примере

$$1/m : 1/n : 1/p = 1/2 : 1/2 : 1/3 = 3/6 : 3/6 : 2/6 = 3 : 3 : 2.$$

Символы граней записывают в круглых скобках – (332) и читают раздельно – «три», «три», «два». При такой системе обозначений индекс грани, параллельной координатной оси, равен нулю, так как  $\lim 1/n$  при  $n \rightarrow \infty = 0$ . Например, индекс (120) – грань параллельна оси III, индекс (001) – грань параллельна осям I и II, индекс (101) – грань параллельна оси II.

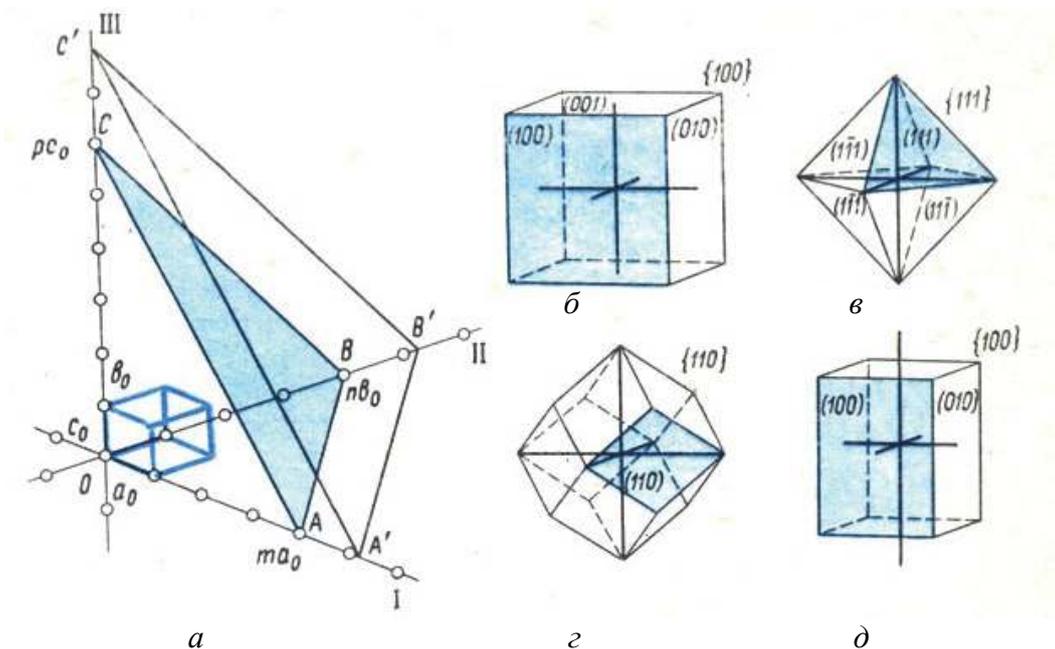


Рис. 1.8. Иллюстрация к понятиям «символы граней» и «символы простых форм»: *a* – параллельный перенос грани  $A'B'C'$  в положение  $ABC$ ; *б-д* – примеры записи символов граней и простых форм [26]

В качестве символа простой формы служит символ одной из ее граней, как правило, ближайшей к наблюдателю. Символ простой формы заключают в фигурные скобки. На рис. 1.8, *б* символ простой формы {100} соответствует грани куба (100); рис. 1.8, *в* – простая форма {111} соответствует грани октаэдра (111); рис. 1.8, *г* – простая форма {110} – грань (110) ромбододекаэдра; рис. 1.8, *д* – простая форма {100} – грань тетрагональной призмы (100).

В кубической сингонии символ простой формы {100} (рис. 8, *a*) соответствует кубу с шестью гранями (100), (010), (001), (100), (010) и (001). Тем же символом {100} (рис.8, *д*) в тетрагональной сингонии обозначена

тетрагональная призма с четырьмя гранями (100), (010), (100) и (010). В ромбической, моноклинной и триклинной сингониях символ {100} соответствует в порядке перечисления ромбической призме, пинакоиду и моноэдру. Поэтому следует четко понимать, что в различных сингониях один и тот же символ может соответствовать разным простым формам.

В тригональной и гексагональной сингониях, где применяется четырехосная система координат, символы граней и простых форм состоят из четырех индексов; например, символ грани (1010), символ простой формы {0001} и т. п.

Кроме кратко охарактеризованной кристаллографической системы координат, для изучения формы кристаллов используют их стереографические и другие проекции, например сетку Федорова (рис. 1.9). В кристаллографии применяют понятия *примитивные, центральные, планальные, аксиальные* и другие виды симметрии. Все эти узкоспециальные способы и термины в геологии используют по необходимости.

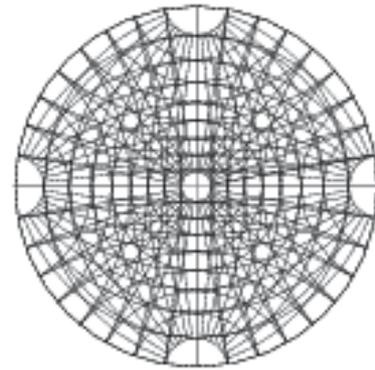


Рис. 1.9. Сетка Федорова [84]

### 1.3. Кристаллогенезис

*Кристаллогенезис* (греч. *krystallos* и *genesis* – происхождение) – возникновение, рост и разрушение кристаллов. Как синонимы встречаются термины «кристаллообразование», «кристаллогения». Для лучшего усвоения студентами сути излагаемого, в подразделе кратко охарактеризованы связанные с кристаллогенезисом понятия химии и физики.

#### 1.3.1. Понятие о химических связях и межмолекулярных взаимодействиях

*Химическая связь* – это взаимодействие атомов, обуславливающее их соединение в молекулы или кристаллы. Химическая связь образуется за счет электростатического взаимодействия между заряженными частицами – катионами и анионами, ядрами и электронами. При сближении атомов начинают действовать силы притяжения между ядром одного атома и электронами другого, а также силы отталкивания между ядрами и между электронами. На некотором расстоянии эти силы уравниваются друг друга, и образуется устойчивое химическое соединение.

При образовании химической связи может произойти существенное перераспределение электронной плотности атомов в соединении по срав-

нению со свободными атомами. В предельном случае это приводит к образованию заряженных частиц – ионов (греч. ион – идущий).

*Ионная связь.* Если атом теряет один или несколько электронов, то он превращается в положительный ион – катион (греч. – идущий вниз). Так образуются, например, катионы водорода  $H^+$ , лития  $Li^+$ , бария  $Ba^{2+}$ . Приобретая электроны, атомы превращаются в отрицательные ионы – анионы (греч. – идущий вверх). Примерами анионов являются фторид ион  $F^-$ , сульфид-ион  $S^{2-}$  и т. д.

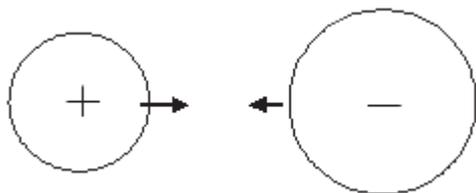


Рис. 1.10. Образование ионной связи [56]

Разноименно заряженные катионы и анионы притягиваются друг к другу (рис. 1.10). Отсюда, *ионная связь* – это химическая связь, образованная за счет электростатического притяжения между катионами и анионами. Пример ионной связи – химическое соединение  $Na^+Cl^-$  – минерал галит.

Взаимодействие между катионами и анионами не зависит от направления, поэтому об ионной связи говорят как о ненаправленной. Каждый катион может притягивать любое число анионов, и наоборот. Поэтому ионная связь называется ненасыщенной. Число взаимодействий между ионами в твердом состоянии ограничивается лишь размерами кристалла. Поэтому областью ионных взаимодействий считают весь кристалл.

*Ковалентная связь.* Довольно часто при образовании химической связи происходит обобществление электронов связываемых атомов. Такой

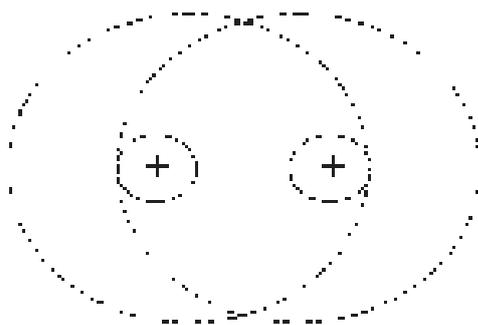


Рис. 1.11. Молекула с ковалентной химической связью. Сгущением точек показано увеличение электронной плотности в области между связываемыми атомами [56]

тип химической связи называют ковалентной связью (приставка «ко» в латинском языке означает совместность, «валенс» – имеющий силу). Обобществленные электроны находятся преимущественно в пространстве между связываемыми атомами. За счет притяжения обобществленных электронов к ядрам этих атомов образуется химическая связь. Отсюда, *ковалентная связь* – это химическая связь, возникающая за счет увеличения электронной плотности в области между связываемыми атомами (рис. 1.11).

Первая теория ковалентной связи принадлежит американскому химику и физику Гилберту Ньютону Льюису (1875–1946). В 1916 году он предположил, что связь между двумя атомами осуществляется парой электронов, при

этом вокруг каждого атома обычно формируется восьмиэлектронная оболочка (рис. 1.12). Формирование такой оболочки часто называют «правило октета».

Одно из существенных свойств ковалентной связи – ее насыщенность. При ограниченном числе внешних электронов в областях между ядрами образуется ограниченное число электронных пар вблизи каждого атома и, следовательно, число химических связей. Именно это число тесно связано с понятием валентности атома в молекуле. Валентность атома в молекуле – общее число ковалентных связей, образуемых атомом.

Другое важное свойство ковалентной связи – ее направленность в пространстве. Это проявляется в примерно одинаковом геометрическом строении близких по составу химических частиц. Особенностью ковалентной связи является также ее поляризуемость.

При образовании ковалентной связи всегда происходит сближение атомов – расстояние между ними меньше, чем сумма радиусов изолированных атомов (рис. 1.13).

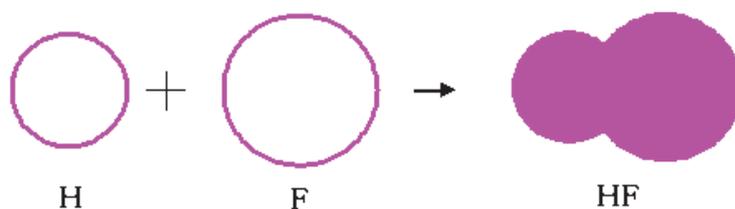


Рис. 1.13. Сближение атомов в молекуле HF при образовании ковалентной связи –  $r(\text{H}+\text{F}) < r(\text{H}) + r(\text{F})$  [56]

*Металлическая связь.* Атомы металлов отличаются от атомов других элементов тем, что сравнительно слабо удерживают свои внешние электроны. Поэтому в кристаллической решетке металлов такие электроны сравнительно легко переходят в свободное состояние. При этом атомы превращаются в положительно заряженные катионы. Свободные электроны перемещаются в пространстве между катионами и удерживают их вместе. Отсюда, *металлическая связь* – химическая связь, обусловленная наличием большого количества не связанных с ядрами подвижных электронов (рис. 1.14). Металлическая связь существует не только в твердых кристаллах, но и в расплавах, и в аморфном состоянии.

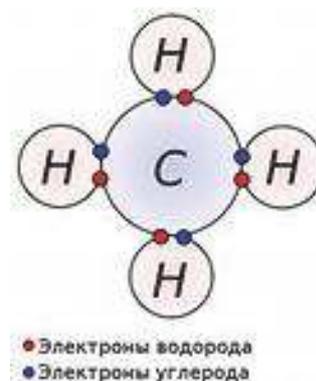


Рис. 1.12. Формирование 8-ми электронной оболочки углерода за счет ковалентной связи с атомами водорода [56]

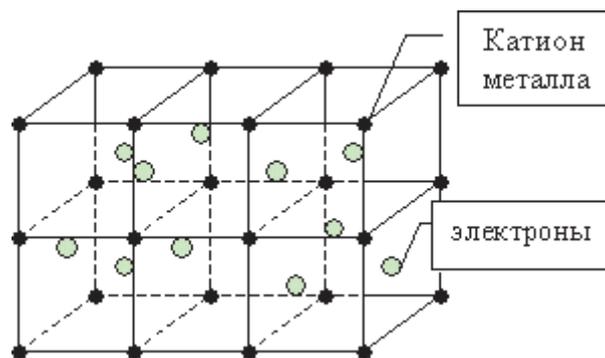


Рис. 1.14. Металлическая химическая связь [56]

Совокупность свободных электронов в металлах и аналогичных им веществам называется *электронным газом*. Металл можно представить в виде остова из положительных ионов, погруженного в электронный газ, который компенсирует силы взаимного отталкивания положительных ионов. В свою очередь электронный газ может свободно двигаться через решетку, состоящую из ионов металла. В кристаллах металлов атомы ионизированы не полностью – часть валентных электронов остается связанной. В результате возможно появление частично ковалентных и ионных связей между соседними атомами. Поэтому металлическая связь имеет признаки, характерные как для ковалентной, так и для ионной связей (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Краткая характеристика ковалентной, металлической и ионной химических связей

Ковалентная связь	Металлическая связь		Ионная связь
Образование связи за счет общих электронов	Образование связи одновременно между большим числом частиц		
Пара электронов, образующая связь, принадлежит двум связуемым атомам	Электроны, образующие связь, в равной мере принадлежат всем атомам	Взаимное притяжение между катионами металлов и электронным газом	Взаимное притяжение между катионами и анионами
Взаимное смещение атомов (при ударе) приводит к разрыву связи	Взаимное смещение катионов (при ударе) не приводит к разрыву связи		Взаимное смещение катионов и анионов (при ударе) приводит к разрыву связи

Электроны в металле беспорядочно движутся, переходя от одного атома к другому. В то же время положительно заряженные ионы лишь слегка колеблются в узлах кристаллической решетки. Благодаря наличию свободных, не связанных с определенными атомами, электронов металлы

хорошо проводят электрический ток и тепло. Кроме того, наличие свободных электронов обуславливает характерный металлический блеск, в том числе и для минералов. Высокая пластичность и ковкость металлов связаны с возможностью взаимного смещения катионов в кристаллической решетке без разрыва химической связи.

*Межмолекулярные взаимодействия* – взаимодействия молекул между собой, не приводящие к разрыву или образованию новых химических связей. В основе межмолекулярных взаимодействий, как и в основе химических связей, лежат электрические взаимодействия.

*Силы Ван-дер-Ваальса* включают все виды межмолекулярного притяжения и отталкивания. Своё название они получили в честь Яна Дидерика Ван-дер-Ваальса (1837–1923), голландского физика, лауреата Нобелевской премии. Он первым из исследователей на основе межмолекулярных взаимодействий объяснил отличия реальных свойств газов и жидкостей от свойств, которыми эти вещества должны были бы обладать в идеальном состоянии. От межмолекулярных взаимодействий зависят многие структурные, спектральные и другие свойства веществ.

Полярные молекулы, в которых центры положительного и отрицательного зарядов не совпадают, ориентируются таким образом, чтобы рядом находились концы молекул с противоположными зарядами. Отсюда между молекулами возникают электрические взаимодействия, которые и являются основой сил Ван-дер-Ваальса (рис. 1.15). На определенном расстоянии между молекулами силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга и образуется устойчивая система.

Силы Ван-дер-Ваальса значительно слабее, чем любая химическая связь. Например, ковалентная связь между атомами хлора в молекуле  $\text{Cl}_2$  почти в десять раз больше, чем силы Ван-дер-Ваальса, связывающие молекулы  $\text{Cl}_2$  между собой. Однако именно силы Ван-дер-Ваальса часто обуславливают многие физические свойства веществ, например, весьма совершенную спайность в одном направлении у минералов группы слюды.

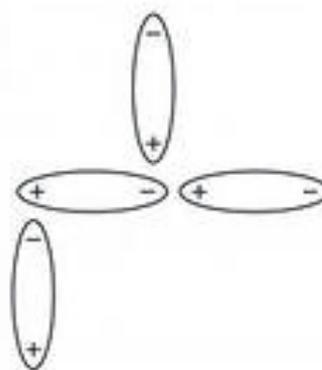


Рис. 1.15. Иллюстрация к понятию «силы Ван-дер-Ваальса» [56]

### 1.3.2. Рост кристаллов

Важнейшие энергетические закономерности, управляющие процессами зарождения и роста кристаллов, были установлены в конце XIX века Джозайя Уиллардом Гиббсом (1839–1903) – выдающимся американским физиком, одним из основоположников термодинамики. В 20-х годах XX века

немецкий физик Макс Фольмер (1885–1965) теоретически обосновал самопроизвольное зарождение кристаллов и вычислил его вероятность. Он также высказал мысль, что на поверхности растущего кристалла возникает особый пограничный слой частиц, которые кристалл адсорбирует из питающего раствора, расплава или пара. Частицы перемещаются по поверхности кристалла, пока не найдут своего места на растущих гранях.

В 1927 году немецкий физик Вальтер Коссель (1888–1956) в Германии и одновременно с ним болгарский физик Иван Николов Странский (1897–1979) в Болгарии заложили начала молекулярно-кинетической теории роста кристаллов. Оба исследователя изучали вопрос о том, в каком порядке частицы присоединяются к кристаллу. По их мнению, вследствие идеально регулярного строения кристалл должен нарастать плоскими слоями – ритмично, слой за слоем. На рис. 1.16 показаны способы осаждения отдельной частицы, условно изображенной в виде кубика, на грань растущего кристалла.

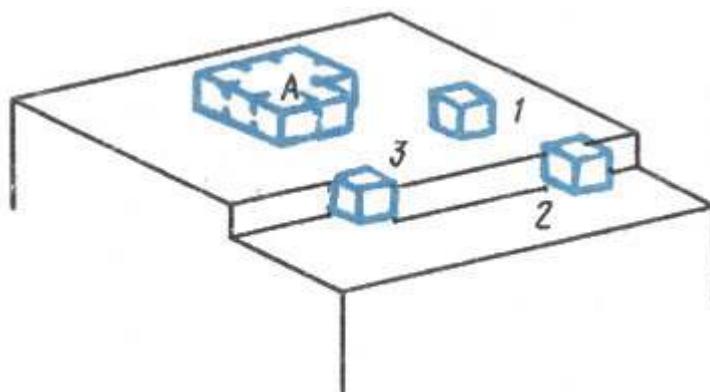


Рис. 1.16. Различные способы присоединения частицы к растущему кристаллу [26]: 1 – на плоскость грани; 2 – в двугранный угол, образованный краем незаконченного слоя частиц; 3 – в трехгранный угол, образованный незаконченным крайним рядом частиц. А – однослойный (двумерный) зародыш

Способ 3 (рис. 1.16) предпочтительнее, чем способы 1 и 2, так как частица прочно связывается с кристаллом сразу тремя сторонами, что обеспечивает наибольшее сокращение свободной энергии системы «растущий кристалл – среда кристаллизации». Поэтому достройка ряда по данному способу имеет энергетическое преимущество, и пока ряд достраивается, частицы оседают здесь гораздо чаще, чем в других местах растущей грани. Когда ряд достроен до конца, то, чтобы положить начало следующему ряду, частице требуется занять место в двугранном углу (способ 2, рис. 1.16). Это энергетически сложнее, так как связь осуществляется только двумя сторонами кубика. Наибольшие же трудности возникают, когда

наступает очередь следующего слоя, первая частица которого должна осесть на гладкую грань (способ *I*, рис. 1.16). Связь с кристаллом настолько слаба, что одиночная частица вообще не в состоянии удержаться на грани; и образование следующего слоя может начаться лишь после того, как несколько частиц консолидируются в так называемый однослойный (двумерный) зародыш (рис. 1.16, *A*). Для этого требуется, чтобы случайным образом на грани оказалось одновременно нужное число частиц в близком соседстве друг с другом. Иначе говоря, при зарождении новых слоев возникают паузы, и они тем длиннее, чем меньше насыщение среды кристаллизации. Поэтому именно паузы определяют скорость кристаллизации в целом.

*Свободная энергия – та часть общей энергии системы, за счет которой совершается работа, в том числе и по кристаллизации. Остальная часть энергии может перейти только в теплоту.*

Экспериментальными исследованиями установлено, что при достаточно больших насыщениях среды кристаллизации рост кристаллов идет в соответствии с теорией Косселя – Странского. Но эксперименты также показали, что при малых насыщениях среды кристаллы растут в сотни и тысячи раз быстрее, чем предсказывает эта теория. Кристаллы продолжают расти и при очень малых насыщениях, когда теория Косселя – Странского считает их рост невозможным.

Результаты экспериментов не опровергают теорию Косселя–Странского в целом. Эти результаты определяют диапазон условий, в пределах которых данная теория верна. Но с помощью одной лишь идеи послойного роста не удастся полностью обосновать механизм кристаллизации. Очевидно, что теория Косселя – Странского должна была быть дополнена. Такое дополнение выполнено английским физиком-теоретиком Филиппом Франком (1884–1966). Он исходил из того, что исходный постулат теории Косселя – Странского об идеальной структуре кристалла не вполне верен. По Ф. Франку, рост кристалла идет беспрепятственно до тех пор, пока на грани происходит достройка слоя и имеется ступенька, к которой легко пристраиваются частицы. На завершенном слое ступенька исчезает и возникает необходимость ее возобновления. В 1949 году Ф. Франк предположил, что в действительности на грани имеется не исчезающая ступенька, на которую навиваются не плоские, а спиральные слои. Ступенька всегда существует из-за нарушений регулярности строения реального кристалла. Такое нарушение этот исследователь назвал винтовой дислокацией. Отсюда *дислокация* в кристаллографии – нарушение регулярности строения (дефект) реального кристалла. Дальнейшие экспериментальные исследования подтвердили идею Франка о наличии дислокаций в реальных кристаллах.

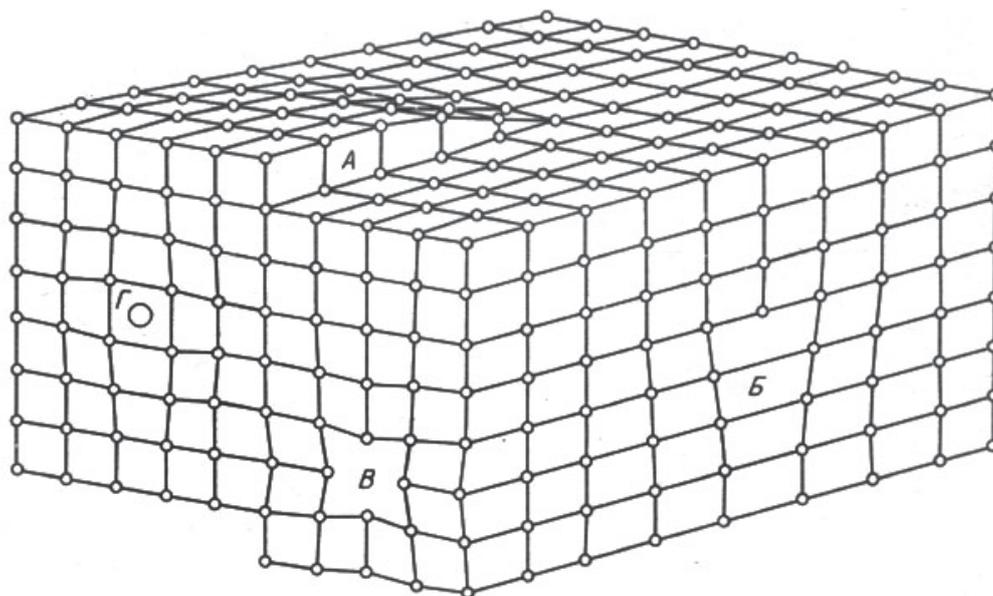


Рис. 1.17. Дефекты кристаллических структур [26]: винтовая дислокация (А); краевая дислокация (Б); вакансия (В); внедрение атома в междоузлие (Г)

*Винтовую дислокацию* можно представить как частичный сдвиг в кристалле (рис. 1.17, А). Двугранный угол, который она образует на растущей грани, при встраивании новых частиц не исчезает, а лишь перемещается по винтовой поверхности, и кристалл наращивается непрерывным спиральным слоем. При этом необходимость в зарождении нового слоя отпадает. Прямая, вокруг которой закручивается спиральный слой, называется *осью дислокации*.

Кроме винтовых, существуют краевые дислокации – дефект состоит в отсутствии части плоской сетки (рис. 1.17, Б). В кристаллах обычно имеются различные точечные дефекты – вакансии – пустые, не занятые узлы (рис. 1.17, В) и атомы внедрения в междоузлия кристаллической решетки (рис. 1.17, Г). К дефектам также относят недостающие или лишние валентные электроны. Известны и другие объемные и поверхностные дефекты.

Дислокации возникают по разным причинам и в различных местах. Например, в скоплениях точечных дефектов, при неравномерном росте кристалла, при механических напряжениях, при тепловых деформациях и т. д. Реальный кристалл весь пронизан дислокациями; на каждом квадратном сантиметре сечения их насчитывается обычно десятки тысяч, а иногда и миллионы. Но по сравнению с правильно расположенными в кристаллической решетке атомами дефекты очень немногочисленны. Поэтому на форме кристаллов присутствие дефектов, как правило, не отражается. По сути бездефектная структура кристалла – это такая же идеализация, как и совершенно симметричная форма. Из-за изменчивости условий кристаллизации идеальных кристаллов в природе нет. Образование и мно-

гообразии реальных природных кристаллов обусловлено нарушениями и дефектами их структур.

**Некоторые особенности роста кристаллов.** *Равновесная форма кристалла* – это такая его форма, которая обеспечивает минимум поверхностной энергии. Поверхностная энергия – избыток энергии поверхностного слоя на границе раздела фаз кристалл – среда кристаллизации. Данная энергия обусловлена различием межмолекулярных взаимодействий в обеих фазах. В 1901 году Г.В. Вульф доказал следующую теорему – *расстояния граней равновесной формы от центра кристалла пропорциональны плотностям поверхностной энергии этих граней*. Из теоремы Вульфа следует, что в равновесном кристалле грани одной простой формы равноудалены от центра в силу их физической идентичности, в том числе и по плотности поверхностной энергии. Теорема Вульфа справедлива для всех простых форм равновесного кристалла. Поэтому искажения симметрии в равновесном кристалле отсутствуют, и такой кристалл является правильно ограненным. Теорема Вульфа связывает физические свойства равновесных кристаллов с их геометрической формой. В равновесной форме кристалл наиболее компактен, обладает наименьшей поверхностью и простейшим огранением. Другим словами – *выросшие в равновесных условиях кристаллы имеют форму правильных многогранников той или иной категории симметрии*.

Другой особенностью роста кристаллов является конкуренция в этом процессе двух тенденций. Первая – тенденция быстрого роста; вторая – совершенства формы.

Рост кристалла можно представить как перемещение в пространстве его границ – граней. Грани раздвигаются в разные стороны от центра, и кристалл увеличивается в размерах. Перемещение грани за единицу времени в направлении, перпендикулярном ее плоскости, называется *скоростью роста грани*. Каждая грань нарастает со своей скоростью.

На рис. 1.18 изображены сечения двух растущих кристаллов. Вначале кристаллы были одинаковыми. Но далее рост шел по-разному. На левом кристалле грань *t* нарастала быстрее смежных с нею граней *p* и *s*, а на правом, наоборот, медленнее. Со временем кристаллы стали все более отличаться друг от друга. На левом кристалле грани *p* и *s* постепенно становились преобладающими, а грань *t* выклинивалась, т. е. сокращалась в размерах. На правом кристалле, напротив, преобладающей становилась грань *t*, а выклинивались и в конце концов исчезли грани *p* и *s*. Отсюда при росте кристалла происходит своего рода конкуренция граней – одни грани разрастаются и как бы вытесняют другие. Следует четко понимать, что сохраняются и увеличиваются в размерах те грани, которые растут медленно. Значит, *огранение и габитус кристалла определяются медленно*

*растущими гранями.* Для равновесных кристаллов соотношение скоростей роста различных граней постоянно и определяется плотностями поверхностной энергии. Во всех остальных случаях соотношение скоростей роста граней зависит от внешних причин.

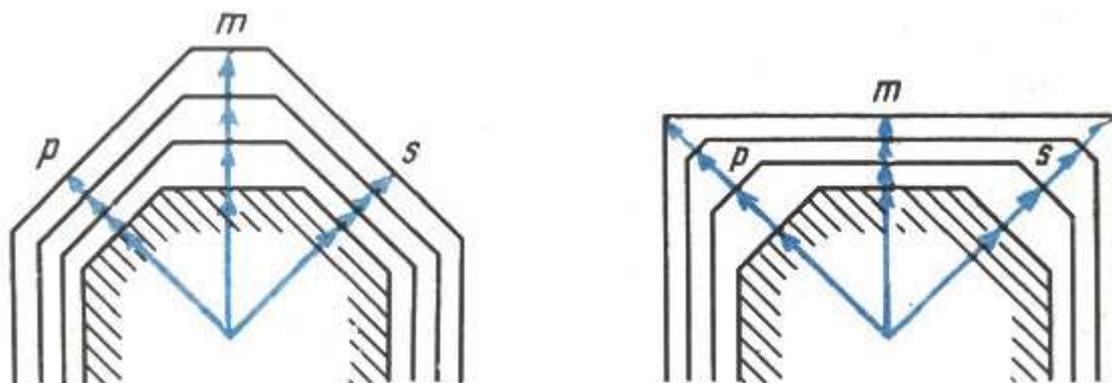


Рис. 1.18. «Конкуренция граней». На левом кристалле грань  $m$  растет быстрее граней  $p$  и  $s$ , на правом – медленнее [26]

Наблюдениями и исследованиями установлено, что форма растущих кристаллов зависит от параметров среды кристаллизации – температуры, давления, химического состава и др. Именно параметры среды кристаллизации и их изменчивость или стабильность обуславливают причины различий формы кристаллов одного и того же минерала.

**Среды кристаллизации.** *Кристаллизация* – процесс фазового перехода вещества из жидкого состояния в твердое кристаллическое с образованием кристаллов. К кристаллизации также относят переход вещества из одного кристаллического состояния в другое. Все природные кристаллы образуются не мгновенно, а в сложном и, как правило, длительном процессе кристаллизации.

Наиболее типичными в природных условиях *средами кристаллизации* являются растворы, расплавы, газы (пары). Реже наблюдается кристаллизация минералов в твердой среде.

Минералообразующей средой чаще всего являются водные растворы. Из них кристаллизуются около 90 % всех минеральных видов. Водный раствор содержит в растворенном виде либо сам минерал, либо те вещества, из которых минерал образуется в ходе какой-либо химической реакции. Диапазон минералообразования из водных растворов огромен, например:

- гигантские залежи галита, гипса, боратов, образующиеся в поверхностных водоемах;
- промышленные гидротермальные месторождения, образующиеся на значительных глубинах при температурах в сотни градусов и давлениях, превышающих атмосферное в сотни и тысячи раз;

- отдельные крохотные кристаллики в зонах окисления рудных месторождений;
- огромные скопления карбонатов в карстовых пещерах и др.

Из расплавов кристаллизуется не более 20 % минеральных видов. Не следует искать здесь арифметической ошибки (90 % растворы + 20 % расплавы  $\neq$  100 %). Многие минералы кристаллизуются и из расплавов, и из растворов, и из газов. Накладывающиеся друг на друга множества в сумме дают 100 % минеральных видов. Несмотря на меньшее по сравнению с растворами число видов, минералы, образующиеся из расплавов, по массе составляют  $\sim$  90 % земной коры. Здесь кристаллизуются породообразующие оливин, слюды, пироксены, кварц, нефелин и др., а также многие рудные минералы, например хромит, пентландит и т. д. Расплавы имеют глубинное происхождение, температура их может достигать 1 500 °С, а давление превышает атмосферное в тысячи раз. Кристаллизация происходит по мере остывания расплава. Когда этот процесс происходит на значительных глубинах (интрузивный магматизм), образуются крупные кристаллы. При вулканических извержениях (эффузивный магматизм) расплав изливается на земную поверхность. Здесь нет «экрана» вмещающих пород; теплообмен с окружающим воздухом происходит более интенсивно, чем при интрузивном магматизме, вследствие чего расплав остывает быстрее. Образуется множество микроскопических кристаллов или однородная стекловидная масса.

Из газов и паров, главным образом вулканического происхождения, кристаллизуется не более 2,5 % минеральных видов. Некоторые из них, например сера, нашатырь, борная кислота, образуют промышленные месторождения. Температура кристаллизации может достигать 1 000 °С, процесс кристаллизации идет быстро, и в отдельных случаях поддается прямому наблюдению. Так, в 1817 году немецкий минералог Брейтгаупт (1791–1873) при извержении вулкана Везувий (Италия) за 10 дней наблюдал образование метровой толщи гематита.

Кристаллы минералов, образующиеся в твердой среде, называют *метакристаллами*. Некоторые исследователи [26] к ним относят только те минералы, которые кристаллизуются из тонкой пленки раствора, расположенной либо на контакте различных горных пород, либо в тонких трещинах легко проницаемых пород. Метакристаллы, образующиеся по этому типу, в природе очень редки. По мнению других исследователей [15], метакристаллы – кристаллы, образовавшиеся в результате метасоматоза и некоторых других метаморфических процессов в твердых средах, например кубические кристаллы пирита в сланцах, мраморах и других породах. В таком понимании метакристаллы минералов распространены довольно широко. Как следует из изложенного, понимание кристаллизации минералов в твердой среде в геологии неоднозначное.

**Общие закономерности кристаллизации.** В средах кристаллизации (преимущественно жидких и газообразных) кристаллизующееся вещество находится в виде отдельных частиц – атомов, ионов, молекул. Частицы обладают большой кинетической энергией и находятся в броуновском движении. Случайно столкнувшись, они сцепляются друг с другом, образуя зародыш – микроскопический участок будущей структуры минерала, состоящий из нескольких элементарных ячеек. Большинство образовавшихся зародышей разрушается вследствие собственных тепловых колебаний и столкновений со свободными частицами. Кристаллизация начнется только тогда, когда зародыш достигнет размера, достаточного для того, чтобы силы связи между образующими его частицами стали больше сил, способствующих разрушению зародыша. Такие условия достигаются при уменьшении температуры расплава или с увеличением концентрации раствора. В первом случае (уменьшение температуры) уменьшаются тепловые колебания, во втором – увеличивается вероятность встречи частиц друг с другом.

Началу кристаллизации значительно способствует наличие затравок – посторонних зерен, пылинок и др. За счет поверхностных сил затравка собирает (адсорбирует) частицы, сближает их и тем самым облегчает начало кристаллизации. В природной обстановке центры кристаллизации чаще всего возникают именно на затравках, которыми служат зерна вмещающей породы и особенно индивиды того же минерального вида.

*Сорбция (лат. sorbeo – поглощаю) – поглощение твердым телом или жидкостью вещества из окружающей среды. Поглощающее тело называется сорбентом, поглощаемое – сорбатом (сорбтивом). Различают поглощение всей массой сорбента (абсорбция) и поверхностным слоем (адсорбция).*

Процесс кристаллизации причинно обусловлен физическим принципом минимизации свободной энергии системы. Этот принцип в общем случае формулируется так: при отсутствии внешних воздействий всякое состояние системы неустойчиво до тех пор, пока существует возможность перехода в другое состояние, в котором свободная энергия меньше. Лишь в состоянии с минимально возможной (в данных условиях) свободной энергией система приходит в равновесие – перестает испытывать тенденцию к изменениям. Принцип минимизации свободной энергии вытекает из второго начала термодинамики.

*Второе начало термодинамики – принцип, устанавливающий необратимость макроскопических процессов, протекающих с конечной скоростью. Например, невозможен процесс, при котором теплота переходила бы самопроизвольно от тел более холодных к телам более нагретым.*

Исходя из принципа минимизации свободной энергии системы, кристаллизация идет автоматически, самопроизвольно. Она энергетически выгодна и приводит к отдаче энергии (системой), тем большей, чем крупнее

кристаллы, или чем большее количество кристаллов образуется. В результате кристаллизации вместо кинетической энергии движущихся частиц остается сравнительно небольшая энергия колебаний частиц в узлах кристаллической решетки.

В реальных природных условиях принцип минимизации свободной энергии системы в процессах кристаллизации не свободен от кажущегося противоречия. Оно проявляет себя в форме образующихся кристаллов. Согласно теореме Г.В. Вульфа, стремясь к равновесному состоянию, растущий кристалл должен кристаллизоваться в форме, которая обеспечивает данному кристаллу минимум поверхностной энергии. Такая форма во время роста кристалла должна сохраняться без изменений. Получается, что принцип минимизации свободной энергии предопределяет для каждого вещества раз и навсегда одну единственную кристаллическую форму. Однако такое утверждение справедливо только для замкнутой системы кристаллизации, без изменения внешних по отношению к системе условий. В действительности для кристаллов одного и того же минерала наблюдаются далеко не единственные формы. Это обусловлено тем, что принцип минимизации свободной энергии указывает лишь конечную цель процесса кристаллизации, не учитывая деталей и особенностей данного процесса для какого-либо конкретного минерала. В подавляющем большинстве случаев природные условия кристаллизации чрезвычайно изменчивы. Это может прекратить начавшуюся кристаллизацию, а иногда даже вызывать растворение (расплавление) уже выросших кристаллов с изменением их формы. Кроме того, за кристаллизацией данного минерала, как правило, начинается кристаллизация других. Их индивиды занимают место и промежутки между ранее выросшими кристаллами, часто изменяя их форму. Отсюда форма реальных природных кристаллов в процессе роста обусловлена не только принципом минимизации свободной энергии, но и изменчивостью условий кристаллизации. Поэтому кристаллы одного и того же минерала могут иметь различные формы.

В природе имеются геологические образования – жилы альпийского типа, минерализованные полости и некоторые другие, где параметры кристаллизации длительное время стабильны. Здесь образующиеся кристаллы реализуются в форме правильных хорошо ограненных кристаллических многогранников, реально подтверждая правильность теоремы Г.В. Вульфа для равновесных форм.

*Термин «жила альпийского типа» происходит от места первого описания (Альпы) этих геологических образований (Königsberger, 1917). Встречаются в земной коре повсеместно. Рассматриваются как продукт перетолжения в трещинах материала вмещающих горных пород водными растворами (рис. 1.19). Образование жил альпийского типа также связывают с региональным метаморфизмом и с постмагматическими процессами.*

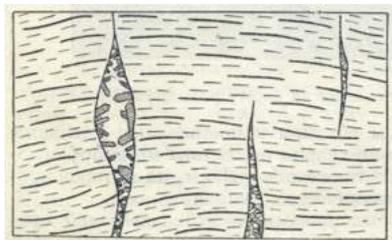


Рис. 1.19. Схема строения жилы альпийского типа [5]



Рис. 1.20. Минерализованная полость – шахта Naica в Мексике [78]

*Термин «минерализованная полость» строгого научного определения не имеет. Обычно здесь понимаются пустоты в земной коре, к стенкам которых прикреплены хорошо ограниченные кристаллы (рис. 1.20).*

### **1.3.3. Влияние параметров среды кристаллизации на габитус кристаллов. Понятие о растворении кристаллов**

Как отмечалось, большинство минеральных видов (~ 90 %) кристаллизуются из растворов. Поэтому именно на примере растворов рассмотрим влияние параметров кристаллизации на габитус кристаллов.

**Влияние насыщенности раствора.** Насыщение характеризует степень неравновесности системы кристалл – раствор. Чем больше степень неравновесности системы, т. е. чем больше насыщение, тем отчетливее проявляется тенденция системы к достижению равновесия. Эта тенденция обуславливает скорость кристаллизации и отсюда – энергетическую эффективность данного процесса.

При значительном насыщении раствора действует механизм скорейшего роста – наращивание массы кристалла идет в первую очередь за счет тех граней, которые могут расти быстро. Когда насыщение очень велико, быстро могут расти любые грани. Зарождение новых слоев легко происходит на всей поверхности кристалла (см. рис. 1.16, 3). Вследствие этого возможен относительно равномерный рост граней по разным направлениям. Поэтому наиболее вероятна тенденция изометрического развития кристалла.

По мере уменьшения насыщения раствора увеличивается трудность зарождения новых слоев (см. рис. 1.16, 2). Возникает разница в скоростях роста различных граней, все более определяющая облик кристалла. Грани, на которых зарождение слоев происходит легче, обгоняют в росте другие грани, сокращаются в размерах до полного выклинивания (исчезновения, см. рис. 1.18), вследствие чего первоначальный облик кристалла изменяется.

При дальнейшем снижении насыщения раствора зарождение новых слоев становится маловероятным (см. рис. 1.16, 1) и ведущая роль переходит к дислокационному механизму роста (см. рис. 1.17). Именно такой механизм роста при малых насыщениях в наибольшей степени характерен для кристаллов средней и низшей категорий симметрии.

Оси винтовых дислокаций в кристаллах располагаются чаще всего в направлении наиболее прочных химических связей и поэтому нередко совпадают с направлением кристаллографических осей или плоскостей симметрии. Это обстоятельство обуславливает облик кристалла:

- при совпадении оси винтовой дислокации с кристаллографической осью облик кристалла становится длиннопризматическим, игольчатым;
- при совпадении оси дислокации с плоскостью симметрии кристаллы приобретают таблитчатый облик.

**Влияние температуры раствора.** От температуры зависит растворимость вещества и отсюда степень насыщения при неизменной концентрации раствора. Следовательно, температура также определяет облик кристалла – в зависимости от насыщения при данной температуре действует либо механизм послойного роста кристаллов, либо рост кристаллов определяется винтовыми дислокациями. Температура также влияет на процессы адсорбции, что приводит к различиям в питании отдельных граней кристалла, т. е. к различиям темпов роста этих граней. Значит, в общем случае облик кристалла изменяется в зависимости от температуры среды кристаллизации.

**Влияние содержащихся в растворе примесей.** В 1783 году Ромэ-де-Лиль заметил, что добавка мочевины меняет форму кристаллов, выпадающих из раствора поваренной соли – вместо обычных кубов растут октаэдры. Открытие Ромэ-де-Лиля считается первым исследованием о влиянии химических примесей на форму кристаллов. Экспериментально установлено, что такое влияние примесей может иметь при кристаллизации определяющее значение по сравнению с другими факторами. В настоящее время это обстоятельство широко используется в технологии управления формой при выращивании искусственных кристаллов. Велико значение примесей и в природной кристаллизации, практически всегда идущей в присутствии посторонних веществ. Для кристаллизации химически чистого кристалла концентрация примеси должна быть меньше уровня насыщения раствора веществом, из которого происходит кристаллизация.

Подчеркнем, что кристаллизацией можно отделить не всякое примесное вещество. Ионы (атомы, молекулы) примесей, близкие по размерам и химическим свойствам к ионам (атомам, молекулам) основного вещества, занимают часть позиций основного вещества в кристаллической структуре.

При этом формируются кристаллы смешанного состава, образующие твердый раствор. Такие примеси называются изоморфными. Примерами природных твердых растворов являются многие минералы класса силикатов – оливины, плагиоклазы, гранаты и др. Строго говоря, к твердым растворам относится большинство минералов, что является прямым следствием кристаллизации из сред смешанного состава. Не вызывая изменений в кристаллической структуре, изоморфные примеси практически не влияют на форму кристаллов.

*Изоморфизм (греч. «изо» – равный, одинаковый, подобный и morphé – форма, вид) – способность атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллических структурах. В результате изоморфизма образуются твердые растворы замещения.*

Гораздо сильнее влияют на форму кристаллов не изоморфные примеси. В состав кристаллизующегося вещества они входят в качестве дефектов – посторонних атомов или включений. Дефекты обуславливают ускорение роста тех граней, на которых они расположены. Отсюда не изоморфные примеси изменяют скорость роста различных граней, что приводит к изменению габитуса кристаллов.

Примесь способна повлиять на форму кристалла, не проникая внутрь него, а лишь адсорбируясь на поверхности. В одних случаях адсорбированное вещество «экранирует» грань, т. е. препятствует осаждению на ней частиц и тем самым тормозит рост грани. В других случаях примесь может разрушать «экран» грани, образованный другой примесью, увеличивая скорость роста грани. Отсюда неодинаковая адсорбция на гранях приводит к изменению габитуса кристалла. Так как адсорбция зависит от температуры, то одна и та же примесь при разных температурах может влиять на облик кристалла различно.

***Влияние распределения питания в среде кристаллизации (влияние массопереноса).*** Одной из причин роста граней с различными скоростями (неравномерного развития кристалла) является неравномерность распределения питания (массопереноса) в среде кристаллизации. Довольно часто материал, из которого происходит кристаллизация, к граням кристалла поступает неравномерно. Там, где истощенный раствор быстрее заменяется свежим, грани при прочих равных условиях нарастают быстрее. Формы реализации этого принципа зависят от плотности раствора. Когда данный параметр в области кристаллизации существенно не изменяется, то направленное движение раствора вызывает преимущественное отложение вещества на гранях, обращенных навстречу потоку (рис. 1.21, а). Если плотность раствора различна – возникают так называемые концентрационные потоки, направленные вертикально в сторону наименьшей плотности. На рис. 1.21, б они направлены вверх и обуславливают опережающий рост

граней кристалла со стороны противоположной движению потока, так как именно здесь происходит наиболее интенсивная замена истощенного раствора свежим.

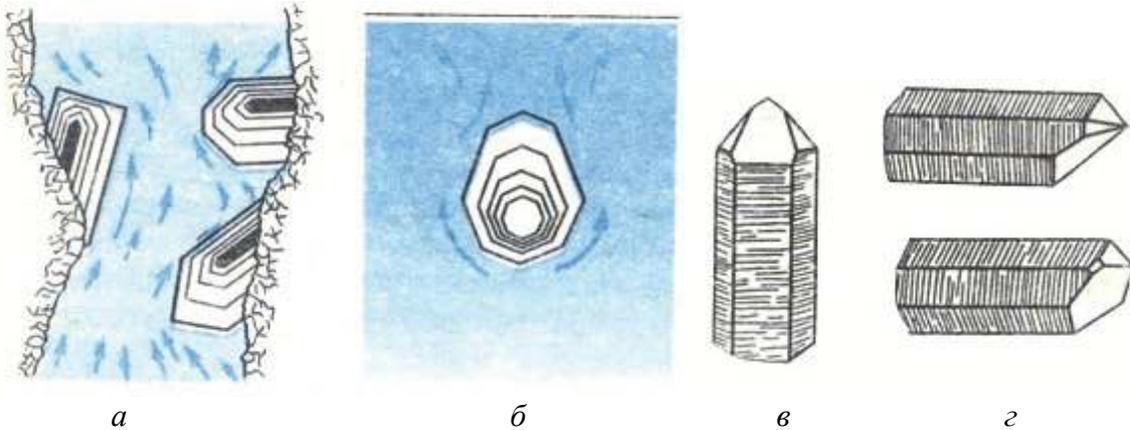


Рис. 1.21. Влияние неравномерности питания на форму кристаллов [26]: а – рост в движущемся растворе (плоскость симметрии потока параллельна чертежу); б – концентрационные потоки; в, г – кристаллы кварца, росшие в вертикальном (в) и горизонтальном (г) положениях

Искажения формы кристаллов, связанные с симметрией массопереноса питания, относятся к симметрии физических явлений – например, симметрии силового поля, симметрии потока вещества и т. д. В 1894 году французский физик Пьер Кюри (1859–1906) заложил основы симметрии физических явлений, сформулировав принцип – *в физических явлениях симметрия причины отображается в симметрии следствия*. В нашем случае форма кристалла (следствие) сохраняет элементы внешней симметрии, совместимые с симметрией массопереноса (причины) и утрачивает несовместимые с причиной элементы. Отсюда действие принципа Кюри в кристаллографии реализуется в исчезновении тех или иных элементов истинной симметрии кристалла. Собственные элементы симметрии сохраняются лишь при условии, что они не противоречат симметрии массопереноса. Значит, более всего подвержены искажениям высокосимметричные кристаллы. Их видимая симметрия часто уменьшается до уровня низших сингоний. Значителен вклад в исследование данного вопроса российского геолога профессора И.И. Шафрановского [51]. Поэтому в отечественной кристаллографии связь причины и следствия в симметрии часто называют принципом Кюри – Шафрановского.

Нужно четко понимать, что любая внешняя причина, в том числе и неравномерность массопереноса, никогда не затрагивает кристаллической структуры и не вызывает нарушения закона постоянства углов между соответствующими гранями кристалла (основной закон кристаллографии).

Поэтому сингония (сходноугольность), определяемая замером углов между гранями кристалла, является важнейшим диагностическим признаком минерала. При всех видимых внешних искажениях симметрии сингония минерала не изменяется.

В процессе роста кристаллов их грани достаточно часто не остаются идеально ровными, а покрываются различными узорами. Чаще всего среди таких узоров встречаются штриховка на гранях (рис. 1.22) и вицинали – скульптуры в виде пологих бугорков, специфичных для данного минерала и данной простой формы (рис. 1.23).

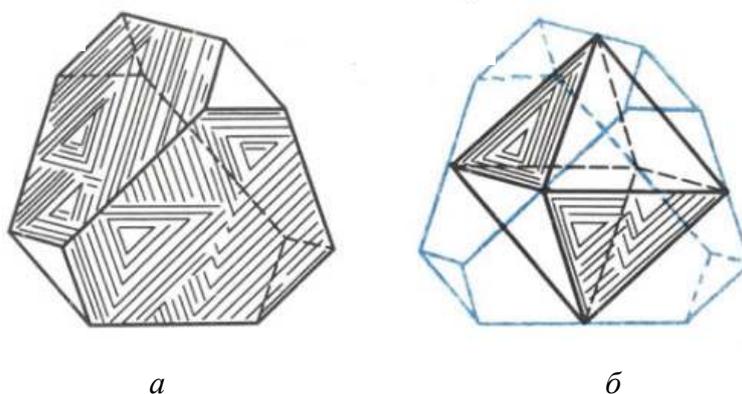


Рис. 1.22. Штриховка на гранях кристалла сфалерита [26]:  
 а – комбинация двух тетраэдров; б – ложный октаэдр

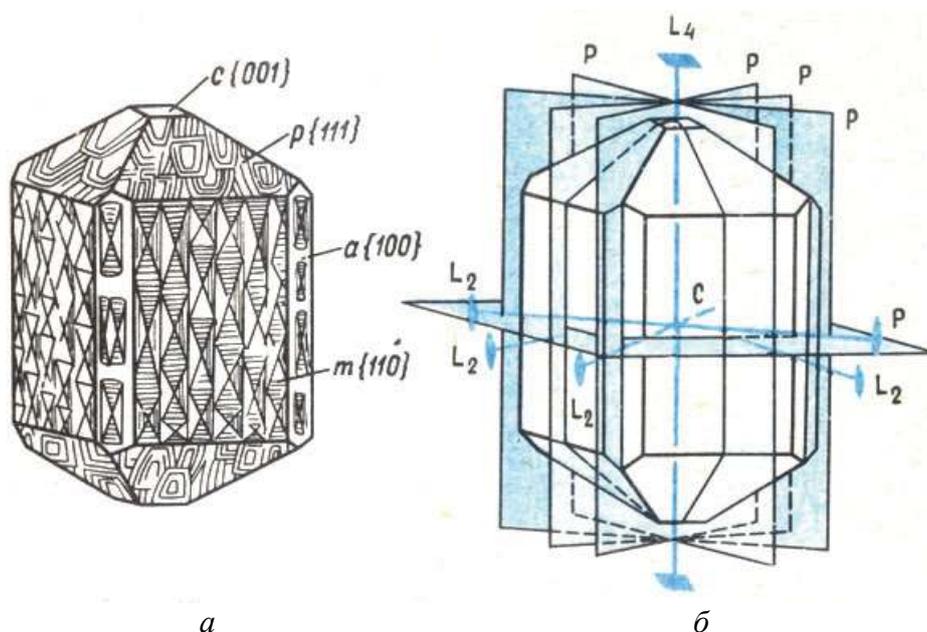


Рис. 1.23. Вицинали на кристалле вилуита (минерал под-класса островных силикатов сложного химического состава) [26]: а – общий вид; б – элементы симметрии

**Растворение кристаллов.** Кристаллы могут не только образовываться, но и исчезать – растворяться, расплавляться и испаряться. Как и рост, исчезновение кристалла – процесс постепенный. Растворение начинается сразу же, как только раствор, окружающий кристалл, по какой-либо причине становится недосыщенным, нагревается, или обогащается химически активными реагентами.



Рис. 1.24. Кристалл берилла (кольцевые силикаты), подвергшийся частичному растворению [26]

В природной обстановке кристаллы нередко подвергаются частичному растворению. При этом на поверхности кристалла остаются соответствующие следы. Но когда растворение зашло достаточно далеко, то меняется и внешняя форма кристалла. На рис. 1.24 приведен пример частичного растворения кристалла берилла активными водными растворами. При этом грани кристалла перестали быть гладкими, ребра не выражены четко. Для сравнения на рис. 1.25 показан неизменный кристалл берилла с характерным гексагональным сечением.

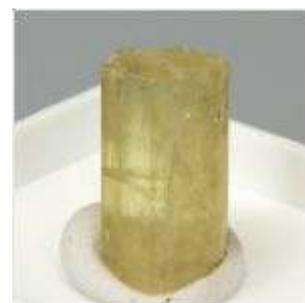


Рис. 1.25. Неизменный кристалл берилла с характерным гексагональным сечением [67]

Растворение можно рассматривать как явление, обратное росту. Если рост кристалла сопровождается появлением бугорков-вициналей, то при растворении (разъедании) возникают ямки – фигуры травления. Различные грани поддаются растворению в разной степени, и кристалл постепенно

покрывается быстро растущими гранями – характерный признак процесса растворения кристалла. Напомним, что в процессе роста в форме кристаллов преобладают медленно растущие грани. В первую очередь растворению подвергаются вершины и ребра, вследствие чего формы растворения часто округлы и кривогранны (см. рис. 1.24).

Габитусные искажения кристаллов (отклонения от идеальной формы) имеют очень большое онтогеническое значение. Согласно принципу Кюри – причина выражается в следствии, габитусные искажения кристалла используются для восстановления условий его образования – онтогении исследуемого минерала. Зная онтогенез совокупности минералов, слагающих месторождение, реконструируются условия образования данного месторождения. В дальнейшем это используется как поисковый критерий аналогичных месторождений в сходных геологических условиях.

*Онтогения (онтогенез, онтогенезис) – история развития индивида в противоположность истории развития вида, рода, семейства или иной систематической группы.*

Главная сложность в онтогении минералов заключается в том, что на их морфологию влияет множество различных факторов. Поэтому онтогенез минералов очень сложная задача – по конечным продуктам, т. е. минералам, восстановить (интерпретировать) факторы, которые обусловили их образование в конкретных формах.

*Интерпретация (лат. interpretatio – разъяснение, истолкование) – приписывание факторам некоторого содержательного смысла.*

## **1.4. Морфология минералов**

В образовании минералов всегда конкурируют две тенденции – совершенного самоогранения кристалла и быстрого роста. Какая из них наиболее полно реализуется в минерале, обуславливают факторы кристаллизации. При преобладании первой из названных тенденций формируются минералы-кристаллы, имеющие множество хорошо ограненных поверхностей. Во втором случае (быстрый рост) образуются минералы-зерна – хорошо ограненные поверхности либо отсутствуют, либо единичны. Минерал может подвергнуться растворению, что также изменит его габитус, и т. д. Множество природных факторов обуславливает многообразие морфологии минералов. В данном подразделе рассмотрены наиболее часто встречающиеся в природе формы минеральных индивидов. Под понятием «индивид» здесь подразумевается то, что морфология данного минерала рассматривается идеализированно, вне связи с ростом других минералов.

### 1.4.1. Вырожденные формы роста кристаллов

Сюда относятся скелетные формы, дендриты и нитевидные кристаллы.

*Скелетные формы* (рис. 1.26) образуются, когда ребра и вершины кристалла окружены питающим раствором со всех сторон. В то же время у граней питающий раствор недосыщен или отсутствует. Эта ситуация возникает в неподвижном растворе, при высоком насыщении раствора и затрудненной диффузии.

*Дендрит* (греч. dendron – дерево) – кристаллическое образование древовидной формы (рис. 1.27).

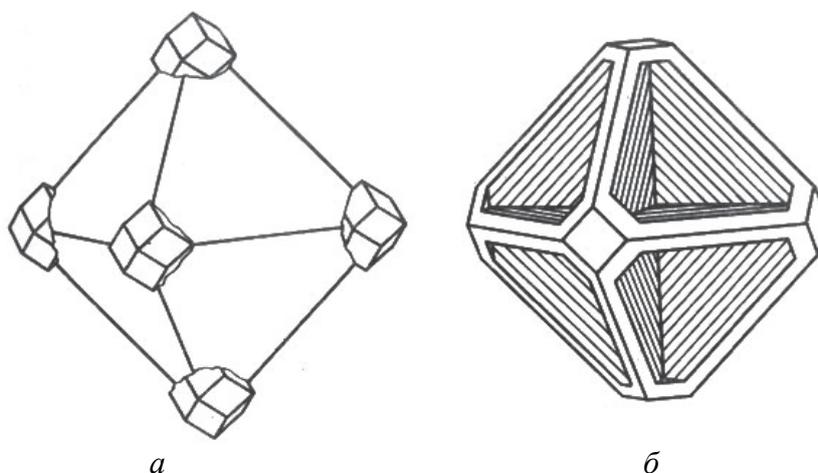


Рис. 1.26. Скелетные кристаллы [26]: *а* – октаэдр флюорита с вершинами в форме ромбододекаэдров; *б* – «реберник» пирита



Рис. 1.27. Кристаллические дендриты [26]: слева – самородная медь; справа – серебро

Образование дендритов происходит в сильно пересыщенных растворах и значительно переохлажденных расплавах. На образование дендритов существенно влияют тормозящие рост кристаллов примеси. При одних и тех же условиях в загрязненных средах развиваются дендриты, а в чистых средах – обычные кристаллы. Примеси экранируют поступление раствора к граням, поэтому ребра кристалла растут опережающими темпами. Сначала формируются отростки ребер, на них – отростки второго поколения и т. д., образуя дендрит.

*Нитевидные кристаллы* – тонкие волокноподобные индивиды, вытянутые, как правило, вдоль одной из кристаллографических осей. К нитевидным кристаллам относятся «проволочное» серебро, тонкие иголки малахита, турмалина актинолита (рис. 1.28) и других минералов. Широко известны агрегаты нитевидных кристаллов, называемые асбесты, например хризотил-асбест (рис. 1.29).

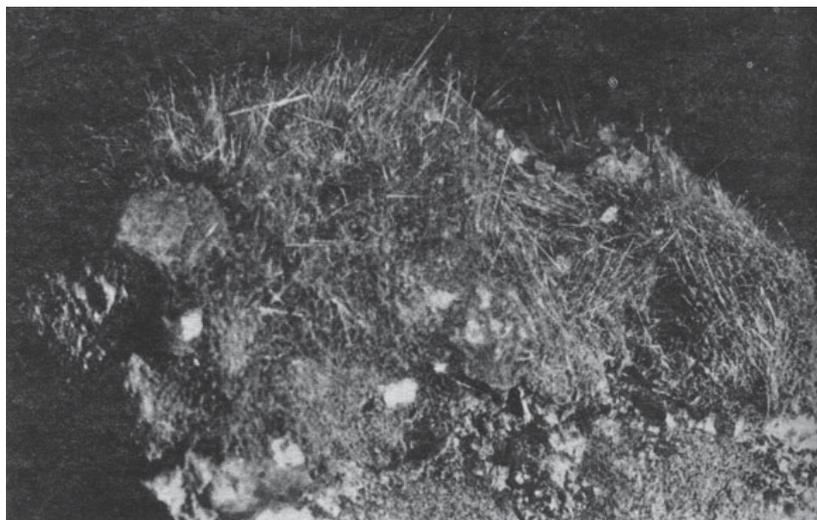


Рис. 1.28. Нитевидный актинолит [26]



Рис. 1.29. Хризотил-асбест [85]

По современным представлениям рост нитевидных кристаллов происходит следующим образом – из-за особенностей структуры, наличия винтовой дислокации или по другой причине кристалл уже на ранней стадии роста получает преимущественное развитие в каком-нибудь одном направлении. Когда насыщение раствора мало, рост боковых граней прекращается. При этом торец кристалла продолжает расти, так как здесь имеются выходы осей винтовых дислокаций. Формируется структура с малым числом дислокаций, расположенных вдоль удлинения кристалла.

#### 1.4.2. Геометрические комбинации индивидов

Среди геометрических комбинаций индивидов выделяют эпитаكсии, параллельные сростки и двойники.

*Эпитакия* – закономерно ориентированное нарастание одного минерала на другой. Представление об эпитакии дают рис. 1.30 и 1.31, из которых видно, что выросшие кристаллы одного минерала одинаково ориентированы на индивиде-основании другого минерала – «матрицы». Этим эпитаксические сростания отличаются от обычных, незакономерных сростков минералов, в которых взаимная ориентировка зерен случайна, произвольна.

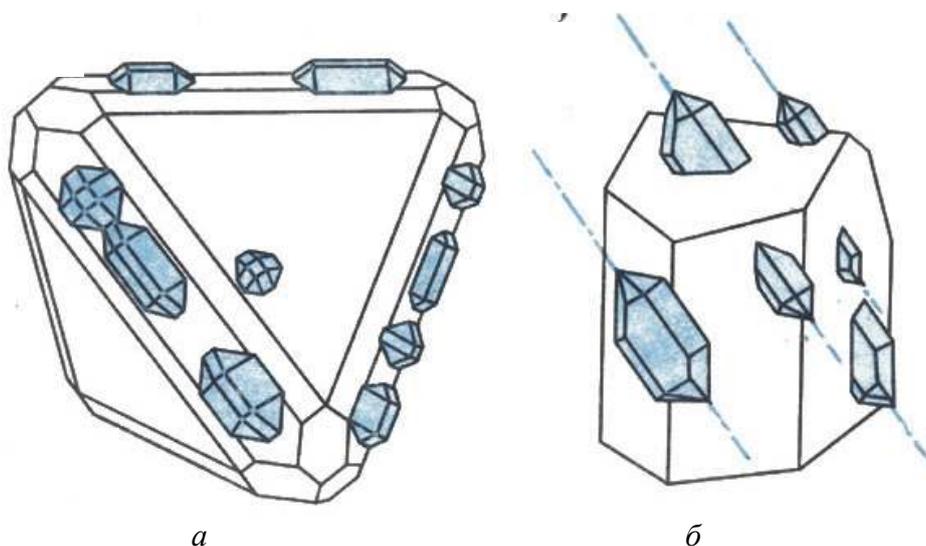


Рис. 1.30. Эпитаксические нарастания халькопирита на тетраэдрит (а) и кварца на полевой шпат (б) [26]

Эпитаксическое сростание может образоваться двумя способами. Один способ – это ориентирование кристаллика в процессе его зарождения на поверхности минерала-матрицы, играющего в данном случае роль своеобразного катализатора зарождения. Другой способ заключается в самостоятельном возникновении зародыша и ориентировании его в тот момент,



Рис. 1.31. Эпитаксия кварца (более темные призматические кристаллы) на полевошпате (светлое с желтоватым оттенком) [72]

других минералов, например апатита таблитчатого облика из минерализованных трещин.



Рис. 1.32. Скипетровидный кристалл кварца [26]

одну матрицу, или из-за разделения кристаллов по спайным направлениям. Пример параллельного срастания приведен на рис. 1.33. Для иллюстрации того, что на рисунке действительно параллельный сросток, в нижней части рисунка приведена проекция образца с торца – шестиугольники поперечных сечений кристаллов ориентированы одинаково.

когда зародыш оседает на грань матрицы. Зародившийся кристаллик разрастается преимущественно вдоль матрицы, вследствие чего приобретает вытянутый или уплощенный облик и может в конце концов покрыть матрицу сплошной «рубашкой».

Широко известны ориентированные срастания индивидов одного минерала – *автоэпитаксия*. Пример такого срастания – скипетровидный кристалл кварца (рис. 1.32). Суть автоэпитаксии в том, что на ранее сформировавшемся кристалле зарождаются и растут кристаллы нового поколения того же самого минерала. Автоэпитаксические сростки, кроме кварца, известны для многих

При автоэпитаксии кристаллическая структура младшего минерала индивида продолжает структуру старшего от момента образования минерала, и обе формы составляют в сущности один кристалл. При этом все элементы структур индивидов расположены соответственно параллельно, вследствие чего одинаково ориентированы и элементы ограничения – грани, ребра, вершины.

Автоэпитаксия – частный случай параллельного срастания. *Параллельное срастание* – термин сугубо морфологический; он обозначает сросток параллельно ориентированных кристаллов независимо от причины такого ориентирования. Параллельные срастания возникают по разным причинам. Например, параллельные срастания могут образовываться при одинаковой ориентировке нескольких индивидов, эпитаксически нарастающих на

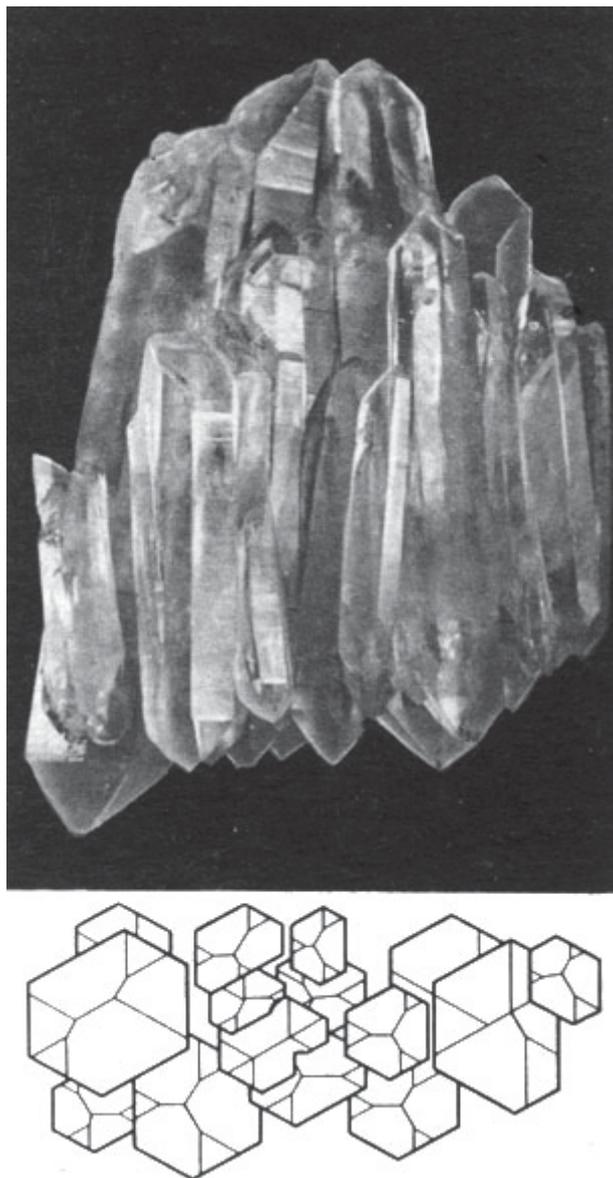


Рис. 1.33. Параллельный сросток кварца [26]

*Кристаллические двойники.* Как и параллельные сростки, двойники относятся к закономерным срастаниям одного минерального вида. И в двойниках, и параллельных сростках поверхность срастания принадлежит одновременно одинаковым плоским сеткам обоих индивидов. Но если в параллельных сростках структуры индивидов по обе стороны поверхности срастания продолжают друг друга и получают одна из другой параллельным переносом, то в двойниках структуры индивидов связаны осевой или зеркальной симметрией. Иллюстрация этого положения приведена на рис. 1.34.

На рис. 1.34, *a* изображена структура одиночного кристалла. Введем плоскость симметрии, перпендикулярную чертежу и пересекающую его по линии  $AA'$ . Выполнив зеркальное отражение левой части структуры, полу-

чим структуру двойника – рис. 1.34, б. Структура двойника получится и в том случае, если прямой  $AA'$  придать функцию оси симметрии второго порядка.

В двойниках соединены по меньшей мере два индивида одного минерального вида. На поверхности их сопряжения лежат частицы, общие для одинаковых плоских сеток того и другого индивида. В двойниках появляются дополнительные элементы симметрии к тем, которыми обладали одиночные индивиды до двойниковогоания. Например, до двойниковогоания (рис. 1.34, а), индивид обладал элементами симметрии  $CC'$  и  $BB'$ . В результате двойниковогоания появился новый элемент симметрии  $AA'$  (рис. 1.34, б). Поэтому симметрия двойников всегда выше симметрии составляющих их индивидов. Новым элементом симметрии будет либо двойниковая ось, либо двойниковая плоскость.

Взаимная ориентировка индивидов называется *законом двойниковогоания*. Один минерал может двойниковаться по разным законам, но в пределах каждого закона ориентировка индивидов всегда одинакова. Закон двойниковогоания обозначается символом срастающихся плоских сеток – граней, например, «двойник по (010)». Наиболее распространенные законы двойниковогоания имеют свои названия – обычно по названию минерала или места первой находки, например, шпинелевый двойник, карлсбадский двойник и т. д. Законов двойниковогоания много. В геологии они используются в специальных исследованиях, например, для реконструкции условий образования минерала.

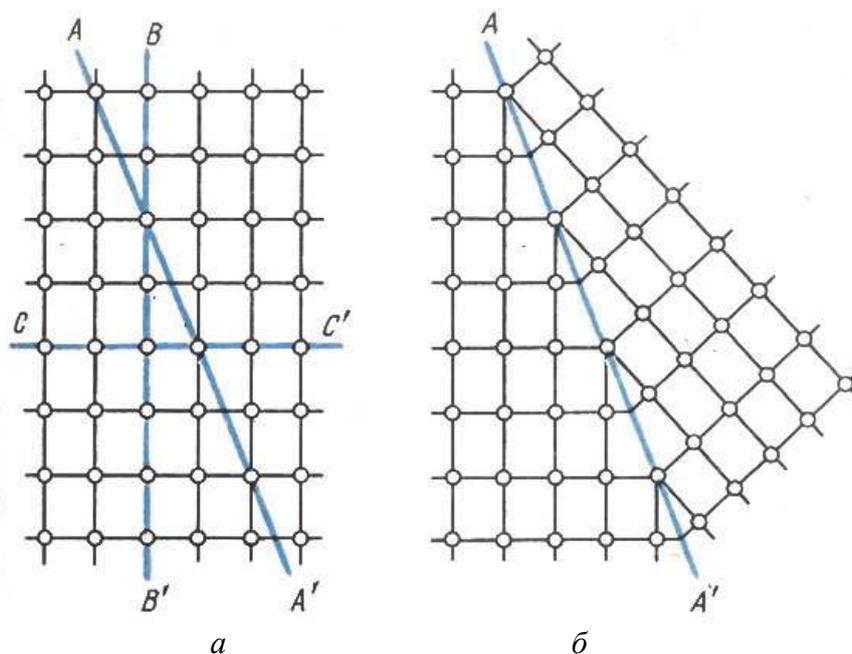


Рис. 1.34. Кристаллические структуры одиночного кристалла (а) и двойника (б) [26]

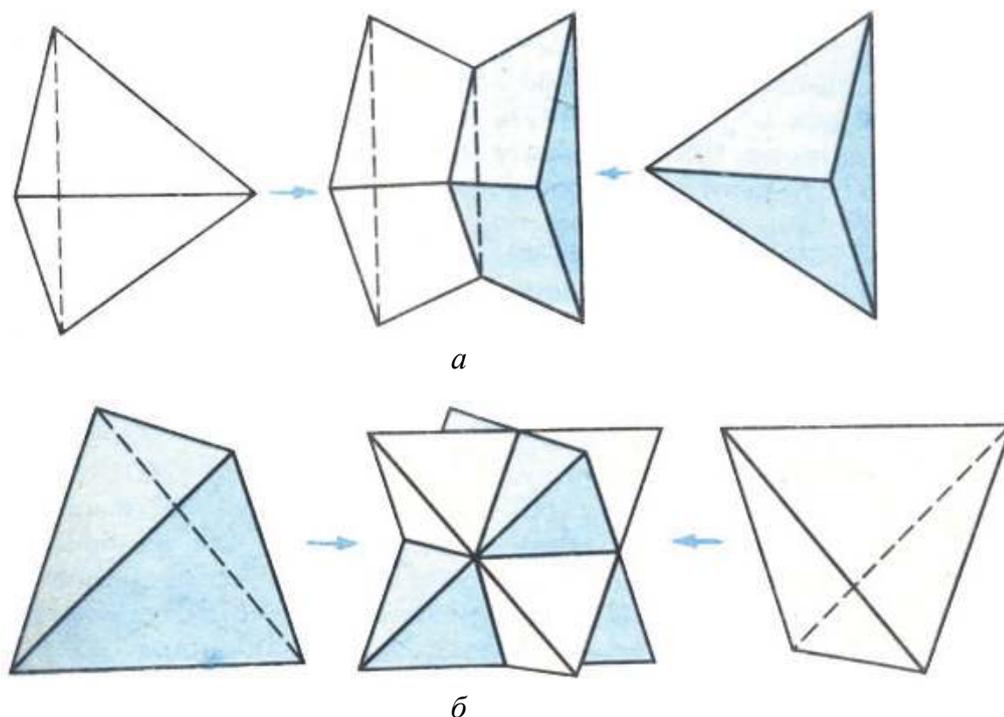


Рис. 1.35. Двойники срastания (а) и прорастания (б) тетраэдров [26]

В двойниках срastания (или контактных) индивиды расположены по разные стороны от плоскости срastания (рис. 1.35, а); в двойниках прорастания (или проникновения) индивиды как бы пронизывают друг друга (рис. 1.35, б). При повторном двойниковании получаются коленчатые и циклические двойники (рис. 1.36, а), тройники, четверники и другие формы (рис. 1.36, в–и). В полисинтетических двойниках плоскости срastания параллельны друг другу; когда индивиды имеют пластинчатую форму, двойник напоминает колоду карт, в которой каждая карта перевернута относительно соседних (рис. 1.36, б).

*Отличия двойников от обычных кристаллов и сростков.* В двойниках одни элементы огранения индивидов параллельны, а другие перевернуты, обращены. Это и есть главная примета двойников. Индивиды в них огранены одинаково и в каждом законе двойникования расположены под строго определенным углом друг к другу. На поверхности многих двойников имеются входящие углы (свойственные также и параллельным сросткам) и двойниковые швы – границы индивидов на изломах и гранях, например рис. 1.36, з, и.

Логика кристаллизации обуславливает объективные предпосылки двойникования. Входящие углы двойников выполняют роль ступени, на которой осаждение частиц облегчено по сравнению с гладкой гранью. Отсюда двойникование – один из способов, которым кристалл обеспечивает свой рост.

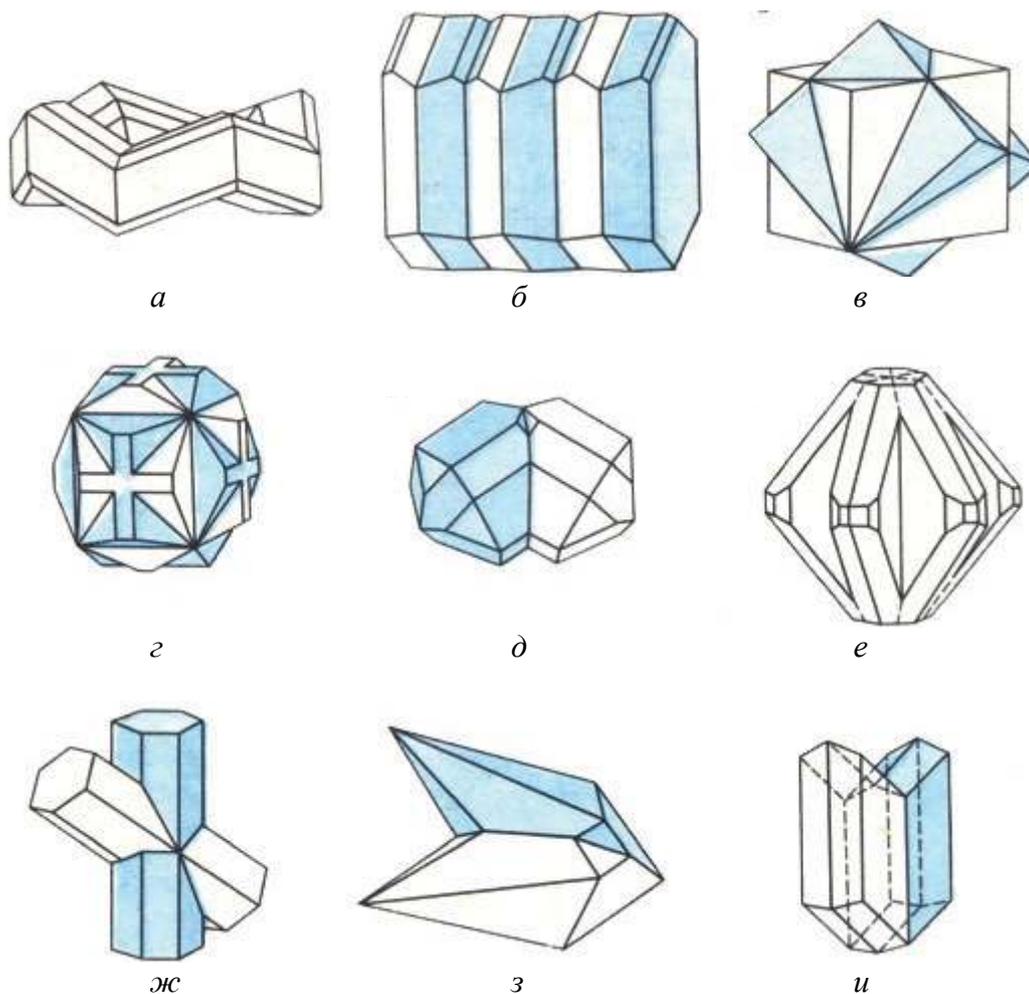


Рис. 1.36. Примеры кристаллических двойников [26]: *а* – циклический восьмерник рутила; *б* – полисинтетический альбитовый двойник плагиоклаза; *в* – двойник прорастания флюорита; *г* – «железный крест» – двойник прорастания пирита; *д* – двойник срастания касситерита; *е* – «арагонитовый» тройник церуссита; *ж* – двойник прорастания ставролита, *з* – двойник срастания кальцита; *и* – «ласточкин хвост» – двойник срастания гипса

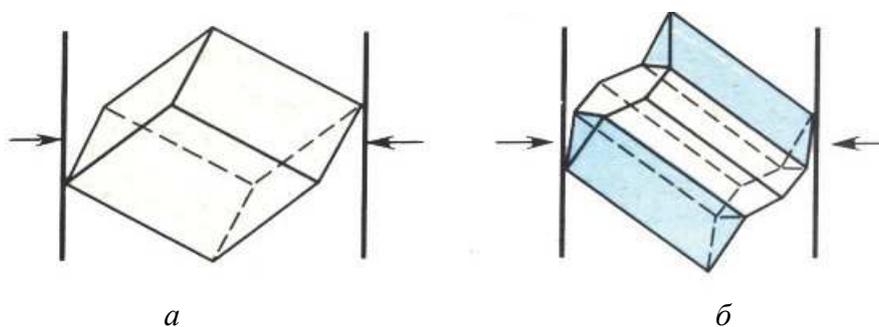


Рис. 1.37. Механическое двойникование кальцита [26]: *а* – кристалл до двойникования; *б* – кристалл после двойникования

Очень часто причиной двойникования является механическое давление. Двойникование позволяет кристаллическим индивидам за счет деформации до некоторой степени приспособиться к давлению, частично компенсировать механические напряжения (рис. 1.37). Так образуются некоторые двойники кальцита и доломита (в том числе и полисинтетические) в зернах мраморов и метаморфизованных, перемятых известняков.

При двойниковании среда кристаллизации как система реализует общий закон для всех находящихся в неравновесном состоянии систем – закон минимизации свободной энергии.

### 1.4.3. Расщепленные минеральные индивиды

Интересные минеральные образования возникают при расщеплении кристаллов – явлении, чрезвычайно распространенном и изученном далеко не полностью. Расщепленный кристалл построен из отдельных частей – субиндивидов (рис. 1.38). Ребра, а иногда и грани субиндивидов расположены двояко – одни параллельны, а другие несколько разориентированы и веером отклоняются друг от друга на небольшие углы. Это и есть главный признак расщепленных кристаллов.

В параллельных срастаниях все элементы огранения индивидов соответственно параллельны. В двойниках одни элементы параллельны, а другие обращены. Расщепленные кристаллы – промежуточный случай. Принципиальное их отличие и от двойников, и от параллельных срастаний – обилие структурных дефектов. Это второй отличительный признак расщепленных кристаллов.



Рис. 1.38. Расщепленные кристаллы кварца – пучок (слева) и сноповидный сросток (справа) [26]

Часто встречающиеся в природе формы расщепленных кристаллов приведены на рис. 1.39.

Формы расщепления кристаллов многочисленны. Но при всем своем разнообразии расщепленные кристаллы всегда состоят из объединенных в одно целое субиндивидов. В отличие от минеральных агрегатов расщепленные кристаллы всегда получаются не срастанием разных кристаллов, а разрастанием одного и того же кристалла. Несмотря на разориентировку субиндивидов, углы в плоскости расщепления (перпендикулярной направлению преимущественного роста) сохраняются такими же, как и на исходном кристалле (рис. 1.40).

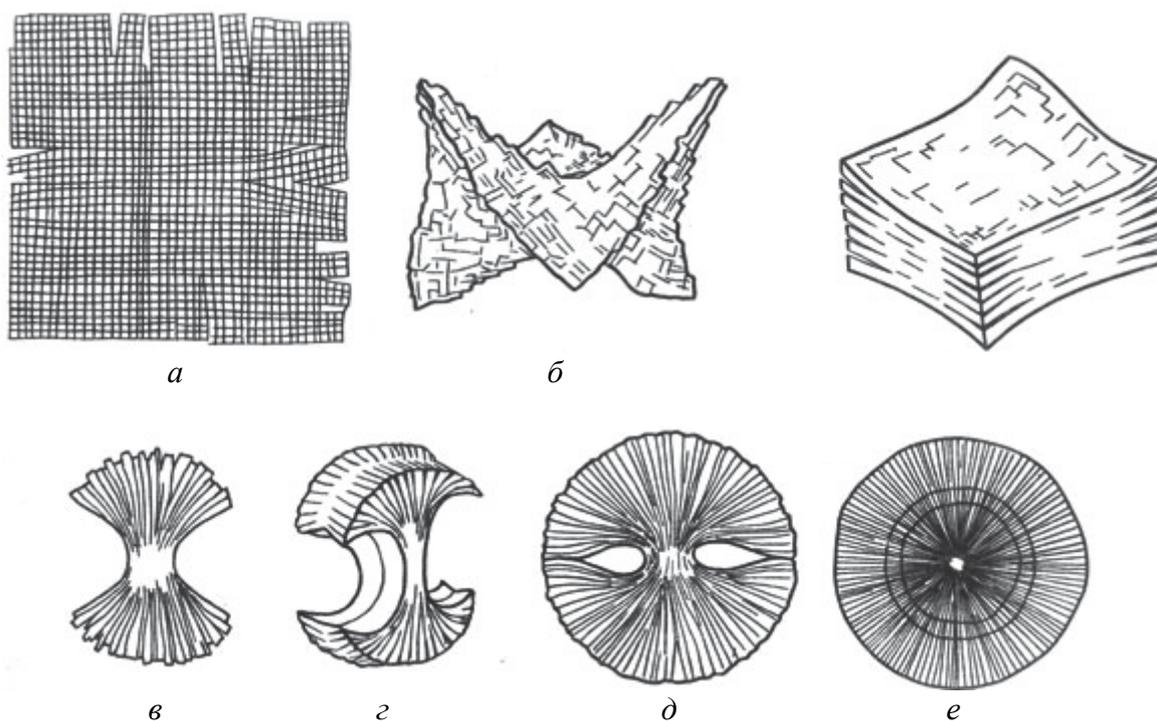


Рис. 1.39. Блочное строение (а) и формы расщепления кристаллов [26]: седло (б); сноповидный росток (в); двулистник (г); сферокристалл (д); сферолит (е)

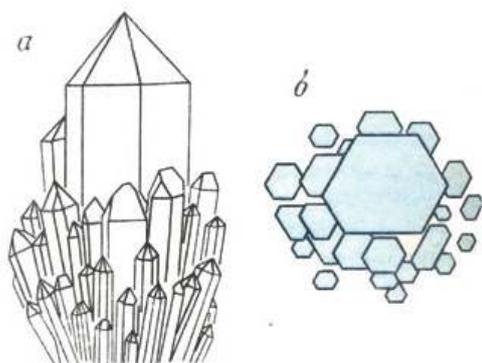


Рис. 1.40. Расщепленный кристалл кварца [26]. Субиндивиды разориентированы относительно направления наибольшего роста (а), но сохраняют параллельную ориентировку в поперечном направлении (б)

О двойственной природе расщепленных кристаллов говорит и их внутреннее строение – нерасщепленное ядро с единой как у монокристалла структурой, – и постепенный переход по периферии в структурные блоки (рис. 1.39, *a*), и обособленные субиндивиды (рис. 1.39, *б – e*).

Расщепленными формами представлены все классы минералогической систематики. Расщепление может происходить в любой геологической обстановке, но наиболее типично оно для низких температур кристаллизации – вблизи земной поверхности, в пещерах, низкотемпературных гидротермальных жилах и т. п.

## 1.5. Морфология минеральных агрегатов

*Минеральный агрегат* – скопления и срастания минеральных индивидов (кристаллов и/или зерен) одного и того же или разных минералов, отделенных друг от друга поверхностями раздела. Соответственно этому для минеральных агрегатов употребляются термины «агрегат кристаллов» или «агрегат зерен».

Отдельные признаки агрегатов присущи и закономерным срастаниям – эпитаксическим и параллельным сросткам, расщепленным кристаллам, двойникам. Принципиальное отличие агрегатов состоит в том, что они возникают из многих центров роста, в которых индивиды начинают расти самостоятельно и независимо друг от друга. Затем наступает фаза коллективного роста. Индивиды объединяются в агрегат и растут вместе, подчиняясь общим законам развития. Для сравнения – расщепленный кристалл развивается в обратной последовательности: одиночный индивид трансформируется в сообщество субиндивидов, обретающих все большую самостоятельность и независимость друг от друга. С началом коллективного роста у минеральных агрегатов формируются новые (эмергентные) свойства, которых нет и не может быть у индивидов, но в то же время утрачивается часть свойств, присущих индивидам. Например, минеральный агрегат, в отличие от минеральных индивидов, не обладает четкими признаками симметричных форм.

Рассмотрим наиболее часто встречающиеся в природе формы минеральных агрегатов.

*Друзы, параллельно-шестоватые агрегаты, щетки. Геометрический отбор.* Друза (нем. Druse – щетка) – форма природного кристаллического минерального агрегата, представляющая собой совокупность свободных кристаллов, выросших одним концом (гранью или ребром) на стенке трещин или замкнутых пустот в горных породах (рис. 1.41, *б*, рис. 1.42). При этом свободная часть кристаллов хорошо огранена, а направление их

главного роста близко к перпендикулярному относительно поверхности нарастания, которую в геологии часть называют «подложка». Часто встречаются друзы кварца, кальцита, антимонита.

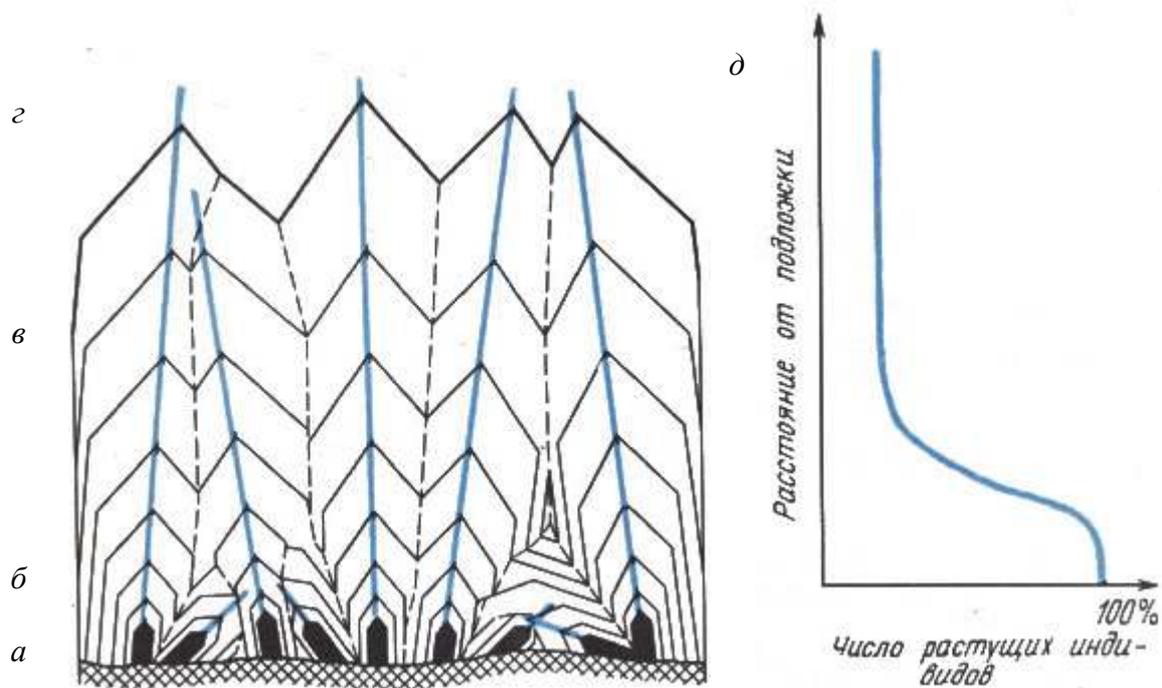


Рис. 1.41. Образование и дальнейшая эволюция друзы [26]: а – рост отдельными кристаллами; б – друзовый агрегат; в – параллельно-шестоватый агрегат; г – щетка; д – график геометрического отбора



Рис. 1.42. Друза кристаллов аметиста [85]

Друза формируется следующим образом – сначала зарождается и растет одновременно много кристаллов. Расположение этих кристаллов в пространстве и их взаимная ориентировка случайны (рис. 1.41, а). Это еще не агрегат, а индивиды, растущие независимо друг от друга. Постепенно разрастающиеся кристаллы один за другим начинают соприкасаться и срастаться; формируется друза (рис. 1.41, б). При дальнейшем росте кристаллов те из них, которые расположены вдоль или наклонно относительно основания-подложки, свой рост прекратят. Не будет свободного пространства для роста таких кристаллов, поскольку это пространство занято соседними кристаллами. Продолжать рост будут только те индивиды, которые растут перпендикулярно подложке и поэтому не мешают друг другу. Так в природе из случайного, хаотического срастания – друзы, формируется *параллельно-шестоватый агрегат* (рис. 1.41, в, рис. 1.43). Свободная поверхность хорошо сформировавшегося параллельно-шестоватого агрегата называется *щеткой* (рис. 1.41, г, рис. 1.44).



Рис. 1.43. Параллельно-шестоватый агрегат кальцита, частично окрашенный примесью гематита в коричневато-красные тона



Рис. 1.44. Щетка кристаллов аметиста [85]

Явление самоорганизации системы индивидов в процессе роста получило название *геометрического отбора* (рис. 1.41, д). Термин «геометрический отбор» впервые предложил в 20-х годах XX века советский кристаллограф, академик АН СССР Алексей Васильевич Шубников. В 1949 году

советский математик, академик АН СССР Андрей Николаевич Колмогоров (1903–1987) разработал математическую теорию геометрического отбора.

Из графика на рис. 1.41, д видно, что в пределах некоторого расстояния от подложки число индивидов не меняется, все зародившиеся кристаллы растут. При дальнейшем росте индивидов они начинают соприкасаться, и наступает стадия геометрического отбора. Число растущих индивидов сокращается, так как продолжается рост только тех из них, которые растут на свободное пространство (перпендикулярно подложке). На стадии роста параллельно-шестоватого агрегата число индивидов не меняется, поскольку механизм геометрического отбора перестает действовать. Из графика геометрического отбора также видно, что между друзой и параллельно-шестоватым агрегатом нет резкого перехода – один агрегат постепенно перерастает в другой.

**Радиально-лучистые агрегаты, конкреции, оолиты, секреции.** При росте *радиально-лучистых агрегатов* (рис. 1.45) индивиды нарастают не на плоскую подложку, а на замкнутую выпуклую поверхность заправки – песчинки, крупинки породы, кристаллика. В центральной части радиально-лучистого агрегата имеется зона геометрического отбора. Иногда радиально-лучистый агрегат напоминает сферолит (см. рис. 1.39, e). Но сферолиты – это не агрегаты, а сложные индивиды – расщепленные кристаллы. В геологии, как и в других областях знания, для обозначения сходства формы при различии условий образования употребляют термин «конвергенция» (лат. *convergens* – совпадающий) – сходство, совпадение каких-либо признаков или свойств независимых друг от друга явлений.



Рис. 1.45. Радиально-лучистый агрегат кристаллов гетита – минерал класса «Оксиды и гидрооксиды» [85]

**Конкреции** (лат. *concretio* – срастание, сгущение, стяжение) – минеральные тела, резко отличающиеся от вмещающих пород по физическим свойствам, структуре и составу. В конкреции (рис. 1.46, a, рис. 1.47) индивиды расположены по радиусам, как и в радиально-лучистом агрегате.

Пространство для роста конкреции освобождается кристаллизационным давлением. Такие агрегаты растут в рыхлых, податливых средах – глинах, песках и др. Формируются за счет диффузионной концентрации рассеянных компонентов вмещающей среды, метасоматоза, или раскристаллизации коллоидных сгустков. Рост минеральных зерен происходит во всех направлениях от одного или многочисленных центров. Центрами роста иногда оказываются посторонние тела. По форме конкреции чаще округлые, но в зависимости от условий роста могут иметь и самые разнообразные очертания.

*Оолиты* (греч. ооп – яйцо) – минеральные образования в виде мелких округлых зерен концентрически-скорлуповатого, иногда радиально-лучистого строения. Наиболее часто встречаются оолиты размером от долей мм до 25 мм. При росте оолитов (рис. 1.46, б, рис. 1.48) песчинка или другое постороннее тело обволакивается слоями минерала и получается округлое образование. Цементируясь друг с другом, оолиты образуют сложные агрегаты. Из оолитовых агрегатов состоят боксит (смесь гидрокислов алюминия и железа), некоторые железные руды, отложения кальцита и арагонита из вод некоторых минерализованных источников.

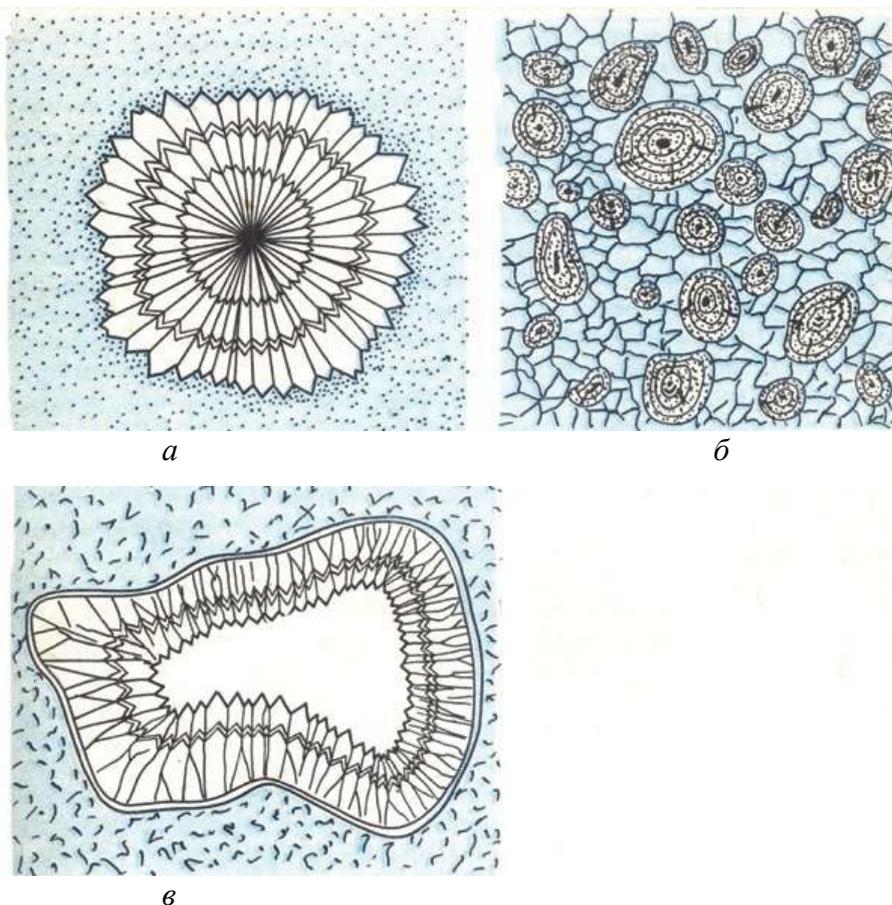


Рис. 1.46. Конкреция (а), оолитовый агрегат (б), секреция (в) [26]



Рис. 1.47. Радиально-лучистая конкреция целестина – минерал класса «Сульфаты» [85]



Рис. 1.48. Оолитовый агрегат боксита. Боксит – горная порода, состоящая в основном из гидратов глинозема, окислов железа с примесью других минеральных компонентов [79]

*Секреции* в геологии – минеральные агрегаты, образующиеся в результате заполнения полостей в горных породах кристаллическим или коллоидным веществом. В секрециях (рис. 1.46, в) отложение минерально-

го вещества происходит на стенках замкнутой полости. В противоположность конкрециям, рост агрегата идет от периферии к центру. Характерная особенность многих секретий – последовательное концентрически послойное отложение минерального вещества по направлению от стенок полости к центру. Отдельные слои нередко отличаются друг от друга по цвету или составу. Когда минеральным веществом заполняются небольшие по размерам пустоты в горных породах (как правило, в эффузивных), такие образования называются *миндалины* (рис. 1.49). Секретии с плотной оболочкой обозначаются термином «*жеоды*» (рис. 1.50). При заполнении пространства коллоидным или скрытокристаллическим веществом (кристаллы различимы только под микроскопом) образуются интересные по морфологии *натечные формы* (рис. 1.51).



Рис. 1.49. Миндалины агата (разновидность кремнезема  $\text{SiO}_2$ ) в базальте [55]



Рис. 1.50. Жеода агата, инкрустированная кристаллами кварца. Агат – разновидность халцедона. Халцедон – скрытокристаллическая разновидность кварца  $\text{SiO}_2$  [83]



Рис. 1.51. Концентрически-зональная натечная форма малахита – минерал класса «Карбонаты» [70]

**Псевдоморфозы и параморфозы.** *Псевдоморфозы* (греч. псевдо – ложный и морфе – вид, форма; буквально псевдоморфоза – ложная форма) – минеральные образования, внешняя форма которых не соответствует их составу и внутреннему строению. При описании псевдоморфозы указывают название прежнего вещества

и название замещающего минерала, сохраняющего форму первоначально образовавшегося. Например, псевдоморфоза лимонита по пириту (рис. 1.52). Интересны псевдоморфозы минералов по органическим остаткам, например рис. 1.53.



Рис. 1.52. Псевдоморфоза лимонита (гётит и др.) по пириту [82]

В некоторых случаях псевдоморфозам присваиваются самостоятельные названия. Например, псевдоморфоза гематита по магнетиту называется мартит (рис. 1.54), а замещение магнетита по гематиту – мушкетовит (рис. 1.55). Оба минерала относятся к классу «Окислы и гидроокислы», но магнетит кристаллизуется в кубической сингонии, а гематит – в тригональной.



Рис. 1.53. Одна из причуд минерального царства – «псевдоморфоза» кальцита по аммониту (вымерший класс моллюсков). (Термин «псевдоморфоза» заключен в кавычки, так как произошло не замещение одного минерала другим, а органического вещества раковины моллюска минералом [82])



Рис. 1.54. Псевдоморфоза гематита по магнетиту – мартит [82]



Рис. 1.55. Псевдоморфоза магнетита по гематиту – мушкетовит [82]

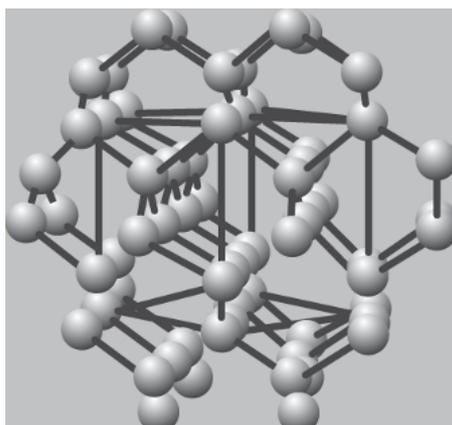


Рис. 1.56. Алмаз – атомы углерода образуют жесткую кристаллическую структуру, что обуславливает уникальную твердость минерала (10 по шкале Мооса)

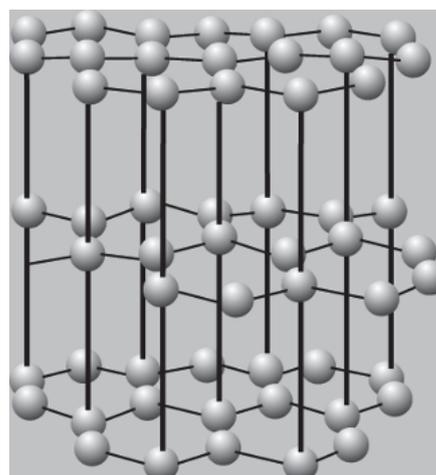


Рис. 1.57. Графит – атомы углерода связаны в слои, вследствие чего способны смещаться относительно друг друга, определяя малую (обычно 1 по шкале Мооса) твердость минерала

*Параморфозы* (греч. παρά – возле, мимо, вне и морфе) образуются при полиморфных превращениях высокотемпературной модификации минерала в низкотемпературную. Классическим примером является параморфоза низкотемпературного графита по высокотемпературному алмазу. Здесь, как и при любых других параморфозах, происходит перестройка кристаллической структуры замещаемого высокотемпературного минерала (алмаза, рис. 1.56) в структуру замещающего низкотемпературного графита (рис. 1.57). При этом химический состав вещества не изменяется и сохраня-

ется первоначальная форма замещаемого вещества. На рис. 1.58 видно, что при рассматриваемой параморфозе сохраняются кубические кристаллы замещаемого алмаза, хотя графит кристаллизуется в гексагональной сингонии.



Рис. 158. Параморфоза графита по алмазу в пироповом пироксените [63]

В природе параморфозы не редкость. Например, ромбической серы по кристаллам моноклинной серы, тригонального кальцита по ромбическому арагониту, кубического пирита по ромбическим кристаллам марказита и т. д.

**Способы заполнения пространства минеральным агрегатом.** Из этих способов наиболее распространены:

- кристаллизация в свободном или освобождающемся пространстве. Так образуются друзы, секрции, некоторые параллельно-шестоватые агрегаты. Отложение минералов на стенках свободного или освобождающегося пространства называется *крустификацией*;
- метасоматоз – отложение одного вещества на месте другого путем его замещения или превращения. Примерами метасоматических образований могут служить псевдоморфозы и некоторые агрегаты метаморфических горных пород;
- отложение в пространстве, освобождаемом при активной роли самого растущего агрегата. Так образуются конкреции и некоторые параллельно-шестоватые агрегаты.

## 1.6. Основные понятия кристаллооптики

*Кристаллооптика* – пограничная область оптики и кристаллофизики, изучающая законы распространения света в кристаллах и других средах. Для правильного понимания студентами излагаемого материала параграф разделен на два подпараграфа. В первом (по существу вспомогательном) охарактеризованы физические явления, используемые в кристаллооптическом методе изучения минералов и горных пород. Во втором – дано понятие о самом методе.

### 1.6.1. Физические понятия, используемые в кристаллооптике для диагностики минералов и горных пород

Характерные для кристаллов явления, изучаемые кристаллооптикой, – это поляризация света, двойное лучепреломление, плеохроизм, коноскопические фигуры и др. Двойное лучепреломление впервые наблюдалось в кристаллах исландского шпата (прозрачная разновидность кальцита, рис. 1.59) датским физиком и математиком Эразмом Бартолином (1625–1698) в 1669 году. Эта дата считается началом возникновения кристаллооптики.

*Видимый свет* – это электромагнитные волны в интервале частот, воспринимаемых человеческим глазом, т. е. длин волн в интервале 380–770 нм ( $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм}$ , приставка «нано» означает одну миллиардную долю исходной единицы, например  $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Свету присущи все свойства электромагнитных волн – отражение, преломление, интерференция, дифракция, поляризация. Свет имеет наибольшую скорость распространения в вакууме – 300 000 км/с. В любой другой среде скорость света меньше.

*Поляризация света* есть упорядоченность в ориентации векторов напряженностей электрических  $E$  и магнитных  $H$  полей световой волны в плоскости, перпендикулярной световому лучу при прохождении света через определенные среды – поляризаторы (рис. 1.60 и 1.61).

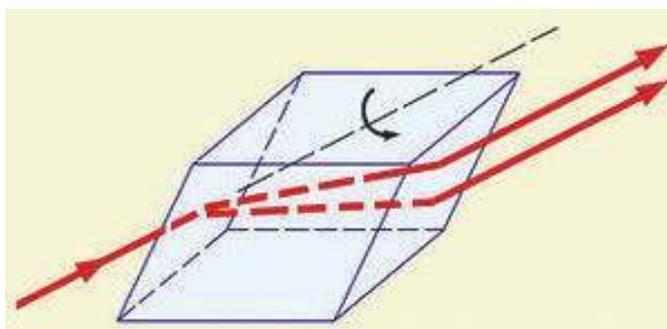


Рис. 1.59. Прохождение света через кристалл исландского шпата [66]

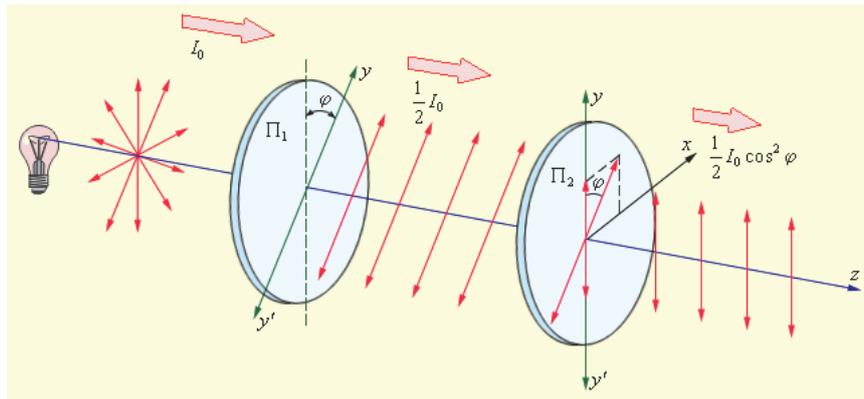


Рис. 1.60. Иллюстрация к понятию «поляризация света» [30]: стрелки вверх рисунка – направление светового луча; тонкие красные стрелки – направления колебаний световой волны;  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  – различные поляризаторы

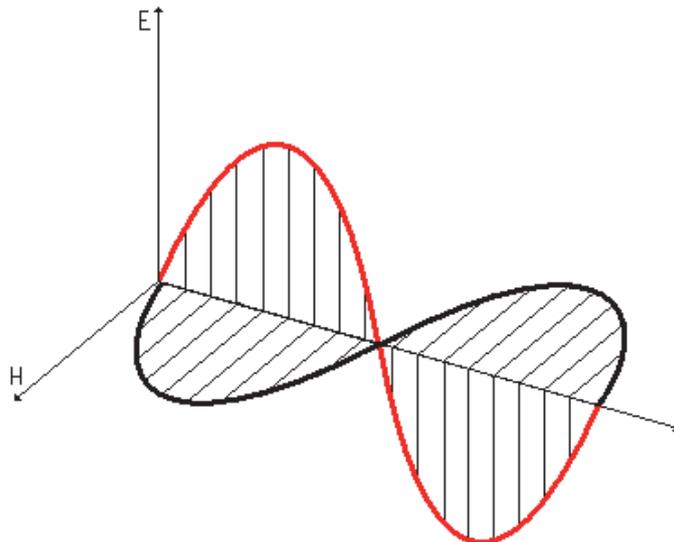


Рис. 1.61. Плоскополяризованный свет [76]

Период кристаллической решетки в кристаллах не превышает величины  $\sim 1$  нм, что во много раз меньше длины волны видимого света. Поэтому относительно данного параметра в кристаллооптике кристалл рассматривается как однородная, но анизотропная среда. Оптическая анизотропия кристаллов обусловлена анизотропией сил взаимодействия частиц, составляющих кристалл. Характер таких взаимодействий обусловлен симметрией кристаллов. Напомним, что симметрия кристаллов – это, в первую очередь, закономерность атомного строения, которая определяет закономерности внешней формы и физических свойств. Физические свойства кристаллов всех категорий симметрии, за исключением высшей, анизотропны, т. е. изменяются в зависимости от направления. Отсюда кристаллы всех сингоний, кроме кубической, оптически анизотропны.

*Двойное лучепреломление* – расщепление пучка света в анизотропной среде на два луча, распространяющихся с разными скоростями и поляризованных в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. При этом один из лучей продолжает путь без преломления, как в изотропной среде, другой отклоняется в сторону, нарушая обычный закон преломления света (рис. 1.62). Соответственно этому лучи первого пучка называются обыкновенными (рис. 1.62, луч **o**), второго – необыкновенными (рис. 1.62, луч **e**). Угол, образуемый обыкновенным и необыкновенным лучами, называется *углом двойного лучепреломления*.

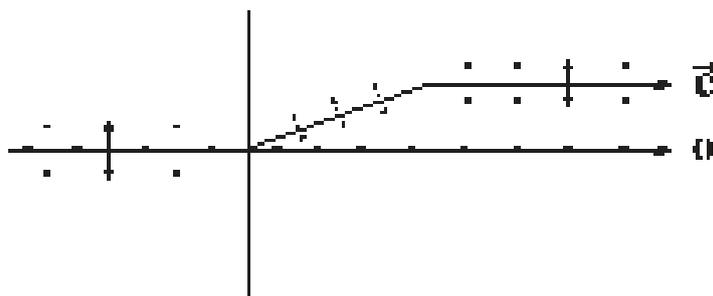


Рис. 1.62. Двойное лучепреломление [60]

Явление двойного лучепреломления (довольно часто говорят короче – *двупреломление*) связано с анизотропностью кристаллов. В анизотропных веществах *двупреломление* происходит во всех направлениях, за исключением направлений оптических осей. В веществах с одинаковой скоростью распространения света (*изотропных*) *двупреломления* не происходит.

Направление в оптически анизотропном кристалле, по которому луч света распространяется, не испытывая двойного лучепреломления, называется *оптической осью кристалла*. В данном случае речь идет именно о направлении, а не о прямой линии, проходящей через какую-то точку кристалла. Любая прямая, проходящая параллельно данному направлению, является оптической осью кристалла. Кристаллы в зависимости от типа их симметрии бывают *одноосные* и *двуосные*, т. е. имеют одну или две оптические оси.

Неодинаковое преломление обыкновенного и необыкновенного лучей указывает на различие для них показателей преломления. Обыкновенный луч распространяется по всем направлениям с одинаковой скоростью и, следовательно, показатель преломления  $n_o$  для него есть величина постоянная. Для необыкновенного луча угол между направлением колебаний светового вектора и оптической осью зависит от направления луча. Поэтому необыкновенные лучи распространяются по различным направлениям с разными скоростями. Значит, показатель преломления  $n_e$  необыкновенного луча является переменной величиной, зависящей от направления луча.

Таким образом, обыкновенный луч подчиняется закону преломления (отсюда и название «обыкновенный»), а для необыкновенного луча этот закон не выполняется.

*Относительный показатель преломления* двух сред  $n_{21}$  – безразмерное отношение скоростей распространения света в первой ( $u_1$ ) и во второй ( $u_2$ ) средах –  $n_{21} = u_1/u_2$ . Если первой средой служит вакуум, то показатель преломления среды относительно вакуума называют *абсолютным*:  $n = c/u$ , где  $c$  – скорость света в вакууме;  $u$  – то же в исследуемой среде. Относительный показатель преломления есть отношение абсолютных показателей преломления сред –  $n_{21} = n_2/n_1$ .

*Полное внутреннее отражение* – отражение оптического излучения света или электромагнитного излучения другого диапазона (например радиоволн) при падении его на границу раздела двух сред из среды с наибольшим показателем преломления в среду с меньшим значением этого параметра. Полное внутреннее отражение имеет место, когда угол падения  $i$  превосходит некоторый предельный угол  $i_{\text{пр}}$ . При  $i \geq i_{\text{пр}}$  преломление во вторую среду прекращается (рис. 1.63).

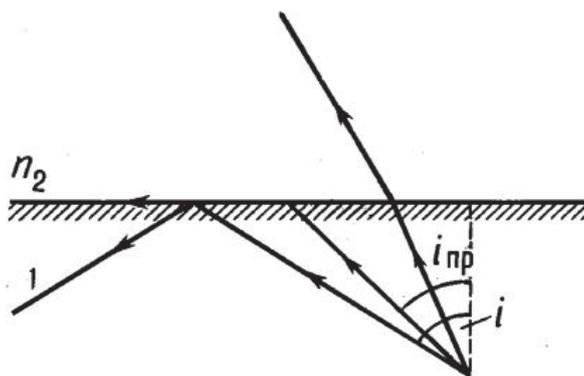


Рис.1.63. Полное внутреннее отражение [37]

*Оптическая индикатриса.* Как отмечалось, показатель преломления  $n_e$  необыкновенного луча зависит от анизотропии кристалла. В кристаллооптике эту зависимость характеризуют понятием *оптическая индикатриса* – вспомогательная воображаемая сферическая или эллипсоидальная поверхность, выражающая оптические свойства кристаллических веществ. Свойства оптической индикатрисы:

- каждый радиус-вектор оптической индикатрисы геометрически пропорционален (в некотором масштабе) показателю преломления световой волны, колебания которой совершаются в направлении данного вектора. Отсюда другое определение *оптической индикатрисы* – геометрическое место показателей преломления необыкновенного луча в зависимости от направления;

- оптические свойства природных веществ в любом сечении определяются параллельным ему центральным (эллиптическим) сечением индикатрисы, перпендикулярно которому распространяется световая волна;
- оси симметрии эллиптического сечения являются единственными возможными направлениями световых колебаний в данном сечении кристалла.

Для построения индикатрисы значения показателей преломления  $n$  по различным направлениям в кристалле используют в определенном масштабе в качестве радиусов.

Для кристаллов низшей категории симметрии оптическая индикатриса имеет форму двусосного эллипсоида, который может быть вытянут в вертикальном направлении (рис. 1.64, «+») или сжат (рис. 1.64, «-»).

Для кристаллов средней категории симметрии оптическая индикатриса имеет форму одноосного эллипсоида (рис. 1.65).

Как и для низшей категории симметрии, кристаллы средней категории могут быть оптически положительными (рис. 1.65, «+») и отрицательными (рис. 1.65, «-»). В обоих случаях это положение определяется соотношением между максимальным значением показателя преломления необыкновенного луча  $n_e^{\max}$  и показателем преломления обыкновенного луча  $n_o$ . Когда  $n_e^{\max} > n_o$  – кристалл оптически положительный (+); в противном случае – оптически отрицательный (-) (табл. 1.3).

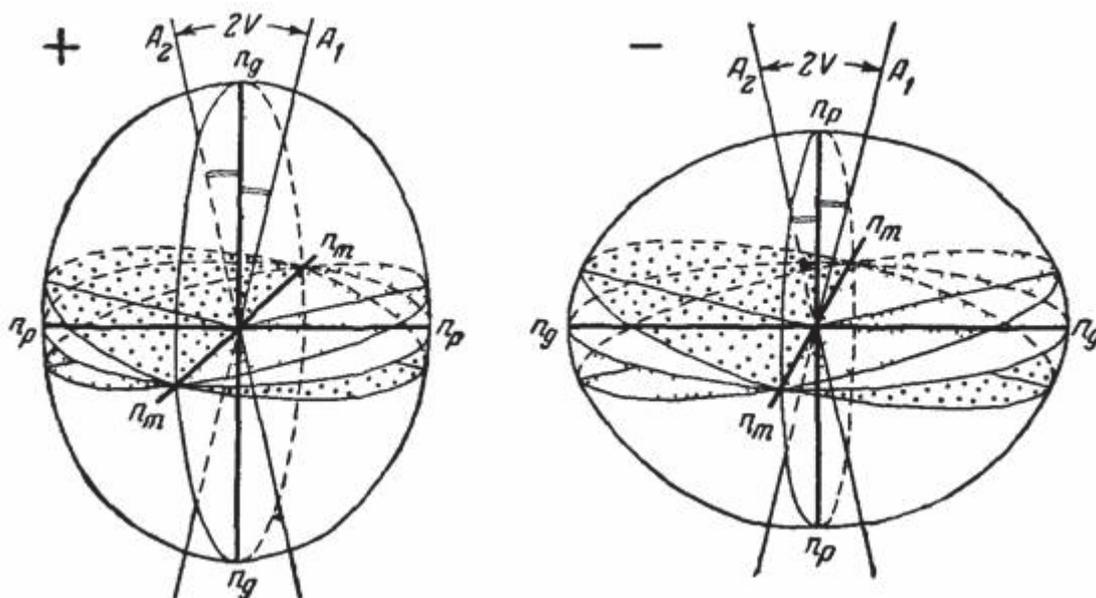


Рис. 1.64. Оптическая индикатриса кристаллов низшей категории симметрии: «+» – кристалл оптически положительный; «-» – кристалл оптически отрицательный;  $A_1$  и  $A_2$  – оптические оси кристалла;  $2V$  – угол между оптическими осями [71]

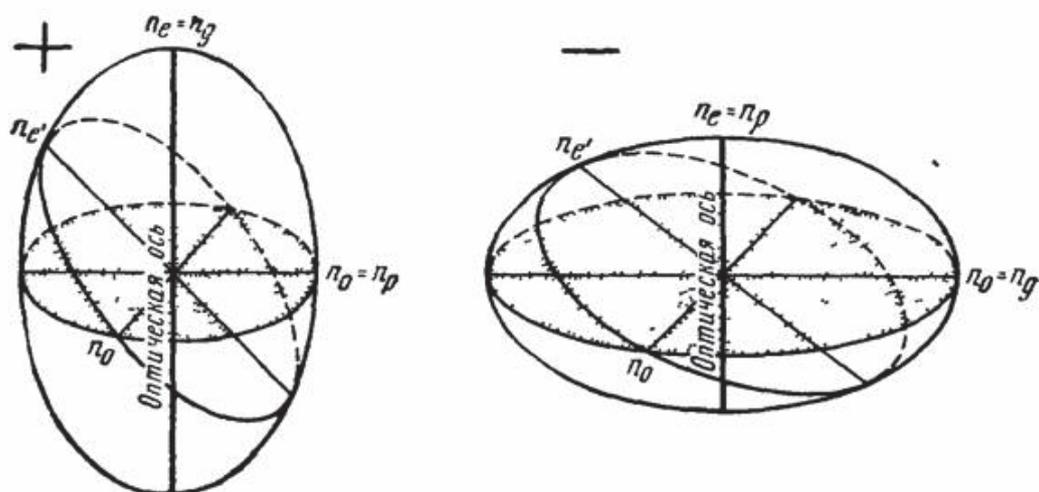


Рис. 1.65. Оптическая индикатриса кристаллов средней категории симметрии: «+» – кристалл одноосный оптически положительный; «-» – кристалл одноосный оптически отрицательный [71]

Таблица 1.3

Иллюстративный пример определения оптического знака кристалла

Кристалл	$n_e^{\max}$	$n_o$	Оптический знак кристалла
Исландский шпат	1,486391	1,65836	-
Кварц	1,5533	1,5442	+
Хлорид ртути (каломель)	2,6559	1,9733	+
Натриевая селитра	1,336	1,587	-

Оптическая индикатриса кристаллов высшей категории симметрии имеет форму сферы, так как физические свойства среды в этом случае одинаковы во всех направлениях.

Показатели преломления  $n$  различных веществ (твердых, жидких, газообразных) измеряют с помощью специального прибора – рефрактометра. Показатели преломления твердых веществ определяются также с помощью иммерсионных жидкостей. Иммерсионные жидкости (лат. *immersio* – погружение) служат для определения  $n$  кристаллических и аморфных веществ. Частицы (100–500 мкм) исследуемого вещества помещают в жидкости с известными  $n$  и наблюдают под микроскопом. При равенстве  $n$  исследуемого вещества и иммерсионной жидкости фазовые границы невидимы. При разных  $n$  на границе двух фаз появляется тонкая светлая линия – *полоска Бекке*. Используя набор иммерсионных жидкостей с эталонными показателями преломления, определяют  $n$  исследуемого твердого вещества.

### 1.6.2. Понятие о кристаллооптическом методе изучения минералов и горных пород

Этот метод основан на использовании поляризованного света, применяемого в поляризационных микроскопах.

Первой стадией является изготовление прозрачных или полированных шлифов минералов или горных пород. Прозрачный шлиф (нем. *schleifen* – точить, шлифовать) в геологии – пластинка минерала или горной породы толщиной 0,02–0,03 мм. Исследования прозрачных шлифов проводятся в проходящем через него поляризованном свете.

Полированный шлиф (для обозначения этого понятия применяется специальный термин – «аншлиф») – обработанная до определенного высокого класса чистоты поверхность минерала или горной породы. Исследования аншлифов проводятся в отраженном от него поляризованном свете.

Как охарактеризовано ранее, кристаллы в зависимости от категории их симметрии обладают различными оптическими свойствами. Оптические свойства всех минералов установлены и сведены в специальные справочники. Поэтому для диагностики минерала определяют его оптические свойства и сравнивают их со справочными. По установленной в прозрачном или полированном шлифе ассоциации минералов диагностируют горную породу.

Исследования в проходящем и отраженном свете имеют свою различающуюся специфику. Поэтому диагностические оптические константы в справочниках разделяются в зависимости от способа исследования. Имеется ряд минералов, поглощающих свет до такой степени, что в шлифах эти минералы не прозрачны. Такие минералы (часто их называют рудными) исследуются в отраженном свете – в аншлифах.

Для исследований прозрачных шлифов и аншлифов применяются поляризационные микроскопы. Основной деталью их оптической системы



Рис. 1.66. Схема прохождения света через призму Николя [37]

является оптическая призма Николя (рис. 1.66), изобретенная английским физиком (William Nicol, 1768–1851). Практически всегда такую призму называют просто «николь». Изготавливается она следующим образом – призматический ромбоэдр исландского шпата распиливают через центр по диагонали и образовавшиеся части

ромбоэдра вновь склеивают особой разновидностью клея – канадским бальзамом. Показатель преломления канадского бальзама  $n_k = 1,54$ . Показатель преломления обыкновенного луча в исландском шпате  $n_o = 1,658$ ; необыкновенного –  $n_e = 1,54$ . Поэтому, дойдя до поверхности склеивания

канадским бальзамом, обыкновенный луч претерпевает полное внутреннее отражение, а необыкновенный луч свободно проходит через поверхность. Таким образом, после прохождения сквозь призму Николя через исследуемый шлиф или аншлиф будет проходить только поляризованный необыкновенный луч. В поляризационном микроскопе имеются две призмы Николя, расположенные под углом  $90^\circ$  друг к другу. Введя в оптическую систему микроскопа второй николю (такое положение называется «скрещенные николи»), получим два поляризованных необыкновенных луча, которые когерентны, так как исходят от одного источника света. Поэтому в скрещенных николях наблюдаются различные интерференционные картины исследуемого минерала.

*Когерентность* (лат. *cohaerentio* – связь, сцепление) – согласованное протекание в пространстве и времени нескольких колебательных или волновых процессов, при котором разность их фаз остается постоянной.

*Интерференция света* – сложение световых волн, при котором обычно наблюдается характерное пространственное распределение интенсивности света (интерференционная картина) в виде чередующихся светлых и темных полос.

Как уже отмечалось, показатель преломления необыкновенного луча – величина векторная, что и позволяет оценить оптические свойства исследуемого кристалла в зависимости от направления. Совокупность этих свойств велика, их характеристика не является задачей настоящего пособия. Для примера приведем лишь некоторые из них. Заинтересованным студентам для более подробного ознакомления с данным вопросом рекомендуем обратиться к работам выдающегося отечественного исследователя, геолога и петрографа, профессора Владимира Никитовича Лодочникова (1887–1943).

*Плеохроизм* (греч. *pleon* – более многочисленный, *большой* и *chroma* – цвет) – изменение окраски веществ в проходящем через них поляризованном свете в зависимости от направления распространения света (рис. 1.67). Изменение направления луча света достигается вращением предметного столика микроскопа.

В геологии интерференционные картины в скрещенных николях называют *коноскопические фигуры*, частный пример – *фигуры Лиссажу* (французский математик Жюль Антуан Лиссажу, 1822–1880) (рис. 1.68).



Рис. 1.67. Плеохроизм – кристаллы одного и того же минерала в поле зрения наблюдателя окрашены в различные цвета в зависимости от направления проходящего через них поляризованного света в данный момент времени

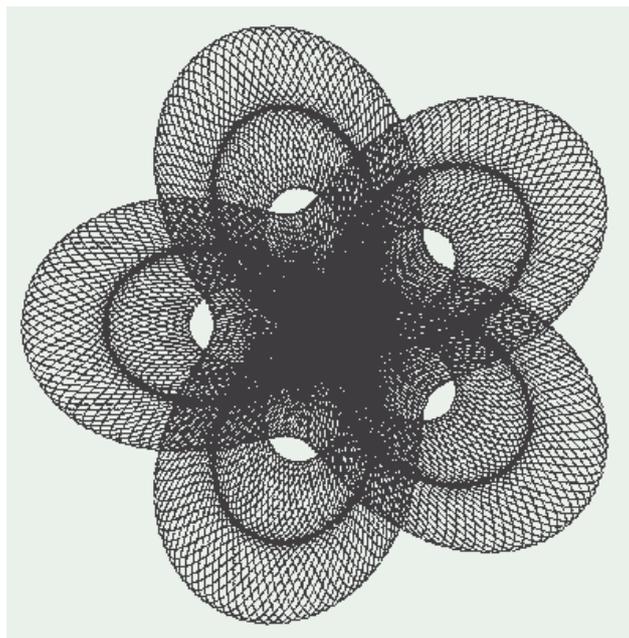


Рис. 1.68. Пример фигуры Лиссажу

Изометрические	1	2
Призматические и игольчатые	3	4
Таблитчатые и чешуйчатые	5	6
Неправильной формы	7	8

Рис. 1.69. Примеры определения формы минералов при наблюдении под микроскопом

*Диагностика сингонии минерала.* В скрещенных николях для кристаллов высшей категории симметрии в окуляре микроскопа будет наблюдаться полная темнота. Среда изотропна, два когерентных необыкновен-

ных луча колеблются в противофазе с одинаковой частотой и амплитудой (один и тот же источник света, николи расположены под углом  $90^\circ$ ). Лучи полностью «гасят» друг друга. Так легко и быстро диагностируется кубическая сингония исследуемых минералов.

*Диагностика формы и спайности минералов* – соответственно рис. 1.69 и 1.70.

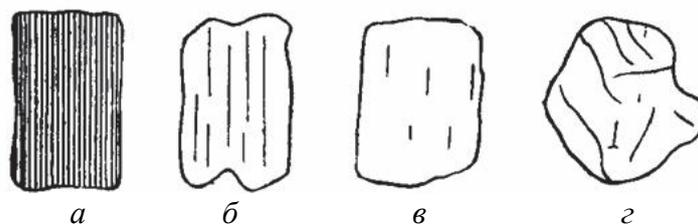


Рис. 1.70. Различные виды спайности при наблюдении под микроскопом: а – весьма совершенная; б – совершенная; в – несовершенная; г – весьма несовершенная

При формировании главы использованы источники [3; 4; 5; 8; 9; 15; 22; 26; 30; 37; 45; 50; 51; 52; 55; 56; 60; 63; 66; 67; 70; 71; 76; 78; 79; 80; 82; 83; 84; 85].

## Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определения понятиям «кристаллография» и «кристалл».
2. Охарактеризуйте связи кристаллографии с другими науками.
3. Дайте определения понятиям «геометрическая кристаллография», «пространственная решетка», «элементарная ячейка», «плоская сетка», «кристаллическая решетка», «кристаллическая структура». Свяжите перечисленные выше понятия с понятиями «грань», «ребро» и «вершина кристалла».
4. Что такое симметрия кристаллов? Что такое преобразования симметрии?
5. Дайте определения элементов симметрии кристаллических многогранников. Какие элементы симметрии возможны в кристаллах и почему?
6. Что такое формула симметрии? Охарактеризуйте порядок записи формулы симметрии.
7. Что такое класс и категория симметрии? Сколько вы знаете классов и категорий симметрии кристаллов? Что такое единичное направление в кристалле? Свяжите понятие «единичное направление в кристалле» с понятием «категория симметрии».

8. Что такое простая форма идеального кристалла? Что такое открытая и закрытая простые формы? Сколько вы знаете простых форм кристаллических многогранников? Как образуются названия простых форм?

9. Что такое кристаллографическая система координат? Чем она отличается от прямоугольной системы? Охарактеризуйте положение координатных осей I, II, III в кристаллографической системе координат.

10. Что такое осевой крест? В чем отличие системы координат кристаллов тригональной и гексагональной сингоний от системы координат кристаллов других сингоний?

11. Что такое символы граней и символы простых форм? Охарактеризуйте запись символов граней и символов простых форм.

12. Охарактеризуйте историю развития кристаллографии, методы исследований на этапах становления этой науки и современные методы. Сформулируйте основной закон кристаллографии и закон Федорова – Грота.

13. Охарактеризуйте типы химических связей и межмолекулярных взаимодействий (силы Ван-дер-Ваальса).

14. Кто первым и когда обосновал энергетические закономерности роста кристаллов и вычислил вероятность самопроизвольного зарождения кристаллов?

15. Охарактеризуйте молекулярно-кинетическую теорию роста кристаллов Косселя – Странского. В каких условиях кристаллы растут согласно данной теории?

16. Что такое дислокация в кристаллографии и какие их виды вам известны? Чем вызвана необходимость дополнения теории Косселя – Странского по Ф. Франку?

17. Что такое равновесная форма кристалла? Как часто встречаются равновесные формы в реальных кристаллах? Чем обусловлена такая частота встречаемости?

18. Что такое конкуренция граней в процессе роста кристаллов? Какими гранями в конечном счете определяется габитус кристаллов?

19. Что такое кристаллизация? Охарактеризуйте известные вам среды кристаллизации. Назовите количественные соотношения минеральных видов, кристаллизующихся из различных сред кристаллизации.

20. Охарактеризуйте общие закономерности кристаллизации. В чем суть кажущегося противоречия между формой реальных кристаллов и общими закономерностями кристаллизации?

21. Охарактеризуйте влияние насыщенности раствора на габитус растущих кристаллов. Почему оси винтовых дислокаций наиболее часто совпадают с направлениями кристаллографических осей или плоскостей симметрии? Как это влияет на габитус кристаллов?

22. Как влияют на габитус растущих кристаллов температура и содержание примесей в растворе?
23. Как влияет на габитус растущих кристаллов распределение питания в среде кристаллизации?
24. Может ли изменяться сингония конкретного минерального вида в зависимости от параметров среды кристаллизации? Какой закон кристаллографии причинно обуславливает правильный ответ на данный вопрос?
25. Охарактеризуйте влияние растворения на габитус кристаллов.
26. Чем обусловлены штриховка, вицинали и другие скульптурные формы на гранях кристаллов?
27. Охарактеризуйте использование габитусных искажений в онтогении минералов.
28. Назовите вырожденные формы роста кристаллов.
29. При каких условиях образуются скелетные формы кристаллов?
30. При каких условиях образуются дендриты? Как влияют примеси на кристаллизацию дендритов?
31. Что обуславливает рост нитевидных кристаллов?
32. Назовите геометрические комбинации индивидов.
33. Что такое эпитакия?
34. Что такое параллельные сростки? Как ориентированы относительно друг друга элементы индивидов в параллельных сростках?
35. Чем отличаются кристаллические двойники от параллельных сростков?
36. Что такое закон двойникования?
37. Чем отличается симметрия двойников от симметрии индивидов?
38. Что такое расщепленные минеральные индивиды?
39. Назовите отличия расщепленных минеральных индивидов от параллельных сростков и двойников.
40. Что такое минеральный агрегат?
41. В чем состоит принципиальное отличие минеральных агрегатов от минеральных индивидов?
42. Что такое друза, параллельно шестоватый агрегат и щетка?
43. Поясните механизм геометрического отбора.
44. Чем отличается рост радиально-лучистого агрегата от роста друзы?
45. Что такое конвергенция в геологии?
46. Что такое конкреция и как происходит ее рост?
47. Что такое оолиты и как происходит их рост? Наиболее часто встречающиеся размеры оолитов?
48. Что такое секреция и как происходит ее рост? Что такое жеода?
49. Назовите способы заполнения пространства минеральным агрегатом.

50. Что такое псевдоморфоза?
51. Что такое параморфоза?
52. В каких геологических образованиях встречаются наиболее хорошо ограненные минералы и минеральные агрегаты?
53. Что такое кристаллооптика?
54. Что такое поляризация света?
55. Как взаимосвязаны между собой сингония и кристаллооптические свойства минералов?
56. Что такое двойное лучепреломление? Что такое обыкновенный и необыкновенный луч?
57. Что такое оптическая ось кристалла? Каково возможное количество оптических осей в кристалле?
58. Почему при бесконечном множестве оптических осей кристаллы подразделяются на оптически одноосные и оптически двуосные?
59. Кристаллы каких категорий симметрии оптически анизотропны и каких изотропны?
60. К каким категориям симметрии относятся оптически одноосные и оптически двуосные кристаллы?
61. Что такое абсолютный и относительный показатели преломления?
62. Что такое полное внутреннее отражение?
63. Что такое оптическая индикатриса?
64. Назовите формы оптической индикатрисы для кристаллов различных категорий симметрии.
65. Что такое полоска Бекке?
66. На чем основан кристаллооптический метод диагностики минералов и горных пород?
67. Что такое прозрачный и полированный шлиф (аншлиф)?
68. Что такое призма Николя и как она изготавливается?
69. Что такое скрещенные николи и почему в них происходит интерференция световых волн? Что такое коноскопические фигуры?
70. Что такое плеохроизм?

## Глава 2. МИНЕРАЛОГИЯ

*Минералогия* (от минерал и греч. *logos* – слово, учение) – наука о природных химических соединениях – минералах; изучает их состав, свойства, морфологию, особенности структуры, процессы образования и изменения, закономерности совместного нахождения в природе.

Приведенный в параграфе 2.1. краткий исторический очерк истории минералогии раскрывает ее связь с другими науками. Минералы являются объектами исследований в петрографии, учении о полезных ископаемых, геохимии, геофизике и других дисциплинах геологического профиля. Очевидна связь минералогии как науки о природных химических соединениях кристаллической структуры с кристаллографией, физикой, химией. Имеются общие вопросы минералогии с биологией и палеонтологией – минералы входят в состав тканей живых организмов и растений, слагают окаменелости. После полетов на Луну, Венеру, Марс и другие космические тела стало понятно, что минералогия не замыкается на одном объекте – планете Земля; ее рамки расширяются до исследований в Космосе. Во всех науках при исследовании минералов широко используется математический аппарат – теория вероятностей, математическая статистика, аппроксимация установленных зависимостей, доверительные допустимые границы интерполяции и экстраполяции и др. Из изложенного – минералогия через комплекс исследований имеет прямые и обратные связи с объектами живой и неживой природы. Обратные связи определяют задачи, стоящие перед минералогией на данном этапе развития общества.

Практическое значение минералогии состоит в том, что она является одной из основ материального развития во все времена истории человечества. Поэтому отметим технический и технологический аспекты задач минералогии. В общем случае после оценки минерального сырья в недрах оно подвергается следующим технологическим воздействиям: взрывание, экскавация, транспортирование, дробление, измельчение, обогащение, горно-металлургический или горно-химический передел. Рациональные параметры каждого из этих процессов объективно обусловлены природными физическими свойствами и химическим составом минералов, слагающих тело полезного ископаемого. Значит прямая задача минералогии – правильно оценить комплекс технических и технологических свойств сырья в недрах; обратная связь определяет конкретный состав этого комплекса. Отсюда через технологические воздействия на добываемое сырье минералогия связана с объектами экономики.

Изучение связей минералогии с объектами природы относят к направлению «теоретическая минералогия»; с объектами экономики – «прикладная

минералогия» (рис. 2.1). Такое деление в значительной степени условно: решение теоретических вопросов всегда детерминирует правильный подход к решению вопросов практики; практические аспекты определяют круг актуальных теоретических задач.



Рис. 2.1. Укрупненная схема взаимосвязей в минералогии

К *теоретической минералогии* относят следующие направления: описательная, генетическая, экспериментальная, региональная и минералогия космических тел.

*Описательная минералогия.* Здесь даются характеристики известных к настоящему времени минералов – их конституция, физические свойства, морфология выделений. Раскрываются вопросы систематики и классификации, устанавливаются вариации химического состава внутри минераль-

ных видов, зависимости между физическими свойствами и особенностями состава и кристаллической структуры. Особый раздел описательной минералогии – *минераграфия* – изучение рудных минералов с применением специфических методов исследования (оптики отраженного света, микрохимических реакций и др.).

*Генетическая минералогия* изучает условия, процессы и способы образования и изменения минералов в природе. Здесь выделяют множество самостоятельных разделов, перечисление и раскрытие которых является задачей специального исследования. Поэтому назовем лишь некоторые из них:

- *учение о типоморфизме минералов*, связывающее особенности морфологии, состава, структуры и физических свойств минералов с геологическими и физико-химическими условиями их образования. Это учение распространяется также на парагенезисы и минеральные ассоциации;
- *онтогенетический и кристалломорфологический анализ*, расшифровывающий историю и механизм образования минеральных индивидов и агрегатов;
- *исследования твердофазных и газовой-жидких включений в минералах*, дающие информацию о химизме и физико-химических параметрах минералообразующей среды – температуре, давлении, рН, Eh. Как имя собственное данного раздела часто употребляют термин «термобарогеохимия»;
- *изотопные исследования*, позволяющие определить источник вещества при минералообразовании;
- *парагенетический анализ* – исследования закономерностей генетически обусловленного совместного нахождения минералов в геологических образованиях (горных породах, гидротермальных жилах, месторождениях и др.).

*Экспериментальная минералогия* дополняет генетическую лабораторным моделированием природных процессов минералообразования. К настоящему времени многие факторы этих процессов недоступны прямому наблюдению и оцениваются косвенно. Поэтому моделирование природных процессов выполняется с определенными допущениями.

Задача *региональной минералогии* – установление закономерностей распределения и локализации минералов на отдельных территориях – от конкретных месторождений до крупных металлогенических провинций или экономико-географических регионов. Эта задача решается на основе анализа геологической истории формирования месторождения или развития провинции (региона). *Металлогения* – раздел учения о полезных ископаемых, исследующий закономерности формирования и размещения рудных месторождений.

*Минералогия космических тел* (Луны и планет, а также метеоритов) – относительно новая область минералогии (вторая половина XX века), связывающая ее со сравнительной планетологией. Полученные здесь результаты позволяют расширить в том числе и знания о закономерностях развития планеты Земля как одного из объектов Солнечной системы.

В *прикладной минералогии* укрупненно выделяют два основных направления – повышение эффективности геологоразведочных работ (поисковая минералогия); увеличение полноты и комплексности использования минерального сырья (технологическая минералогия).

В *поисковой минералогии* обнаружение минералов, содержащих полезные компоненты, – прямой критерий существования оруденения или месторождения на исследуемой территории; наличие минералов-индикаторов, сопровождающих оруденение, – прогностно-оценочный критерий перспективности находки полезного ископаемого. Задача данного направления – совершенствование существующих и разработка новых минералогических критериев поисков и оценки перспектив оруденения. Для этого широко применяется комплексирование с геохимическими и геофизическими методами.

Задачами *технологической минералогии* являются:

- оценка свойств минерального сырья, значимых при технологических воздействиях на него (технологические свойства). Например, при данной технологии переработки полезные компоненты извлекают из одного или нескольких минеральных носителей; из остальных, также содержащих эти компоненты, их извлечения не происходит. Другой пример – вследствие определенных физических свойств минералов содержащиеся в них полезные компоненты при дезинтеграции сырья концентрируются в определенных классах крупности (гранулометрия). Это обуславливает возможность предварительной (до обогащения и/или металлургического передела) концентрации ценных компонентов. Магнитность содержащих такие компоненты минералов определяет целесообразность применения магнитной сепарации и т. д.;
- минералого-технологическое картирование месторождений. Необходимая для этого информация формируется при оценке технологических свойств сырья. На основе данного вида картирования производится оценка запасов полезных компонентов (в том числе и попутных) в извлекаемой минеральной форме, планирование добычи и стабилизации минерального состава добываемой руды. Разрабатывается схема рациональных технологических воздействий на сырье для предварительной концентрации полезных компонентов, определяются возможные способы обогащения и т. д.;

- текущий минералогический контроль состава концентратов на действующих горно-металлургических предприятиях и разработка рекомендаций по оптимизации технологических режимов их передела с целью повышения сквозного извлечения полезных компонентов.

Каждое направление в минералогии, а часто и раздел в направлении – тема самостоятельного исследования. В данной главе наиболее детально рассмотрены процессы минералообразования – базовые знания для усвоения последующих нии дисциплин, в частности – петрографии, учения о полезных ископаемых и т. д.

## 2.1. Краткий очерк истории минералогии

Минералогия – древнейшая из наук геологического цикла. Предполагают, что этот термин впервые был употреблен в 1636 году итальянским ученым Бернардом Цезием (Цезиусом) применительно к учению о полезных ископаемых. Существует также предположение, что термин введен в научный и речевой оборот двумя английскими учеными – Томатом Вруном (1605–1682) и Робертом Бойлем (1627–1691). Постепенная дифференциация минералогии в ходе развития наук привела к отделению от нее геологии и кристаллографии (XVIII век), петрографии (XIX век), учения о полезных ископаемых, геохимии и металлогении (конец XIX – начало XX века), учения о каустобиолитах (горючие полезные ископаемые, XX век), кристаллохимии (середина XX века).

Знания о минералах, условиях их нахождения и представления о происхождении накапливались человеком с древних времен. Орудия труда, строительные материалы, гончарное дело, рождение металлургии, соляной промысел, краски, скульптурный камень, украшения, врачевание – это далеко не полный список того, что связано с использованием минералов и дало первые знания о горных породах, рудах и их составных частях – минералах. Полную картину этих знаний восстановить не удастся. Имеются лишь отрывочные сведения из разных времен и стран. В первой половине третьего тысячелетия до нашей эры в Шумере при храмах существовали школы для мальчиков, в которых они (кроме чтения и письма) изучали флору, фауну и минералы. На росписях гробниц в Месопотамии и в долине Нила, выполненных почти 5 тысяч лет назад, показаны ремесленники за работой: они взвешивают малахит и драгоценные металлы, плавят металлические руды. Около двух тысячелетий до нашей эры в древнем Китае было положено начало коллективному сочинению «Древние сказания о горах и морях». Оно непрерывно пополнялось в течение более чем тысячелетия.

Считается, что это первый письменный памятник, в котором дается описание известных в то время минералов, металлов и горных пород. В библиотеке ассирийского царя Ашшурбанапала (669–633 годы до нашей эры) среди клинописных копий древних текстов, датированных примерно 1900 годом до нашей эры, имеются фрагменты рецептов для получения слоев глазури (эмали). Это первые свидетельства о стремлении систематизировать полученные на практике эмпирические данные и зафиксировать их письменно для будущих поколений. В трудах Аристотеля (384–322 годы до нашей эры) и его ученика Теофраста (372–287 годы до нашей эры) выполнена классификация минеральных тел на камни и руды; высказано предположение о возникновении руд из паров и дымов, вырвавшихся из недр Земли. В начале нашей эры римский натуралист и историк Плиний Старший (24–79) написал четыре трактата о камнях. Здесь он собрал все, что было известно к этому времени о свойствах и условиях образования местонахождений минералов. Хорезмский ученый-энциклопедист Абу Рейхан Мухаммед ибн Ахмед аль-Бируни (973–1048) в «Книге сводок для познания драгоценностей» привел подробные сведения – твердость, плотность, поисковые признаки – о 50 минералах месторождений Средней Азии. Таджикский естествоиспытатель, врач, математик, поэт и мыслитель Ибн Сина, Абу Али Хусейн ибн Абдаллах (в Европе известный как Авиценна, 980–1037) дал первую после Теофраста классификацию минералов. Он разделил их на четыре группы – камни, горючие тела, соли и металлы.

Началом зарождения минералогии как науки считают работы немецкого врача, металлурга и естествоиспытателя Георга Бауэра (Георг Агрикола, 1494–1555) «О природе ископаемых», «О горном деле и металлургии», «О происхождении минералов». В его трудах впервые четко разделены понятия «минерал» и «горная порода». В классификации выделены земли (старинное название оксидов), соли, драгоценные камни, металлы и «прочие минералы». Особое внимание при характеристике минералов уделено их формам и диагностическим признакам – цвету, блеску, спайности, твердости и др. К этому же времени (1502 год) относится описание свойств минералов, выполненное выдающимся итальянским исследователем Леонардо да Винчи (1452–1519, архитектор, музыкант, изобретатель, инженер и т. д.).

Дальнейшее формирование минералогии как науки происходит не только в связи с горнорудным делом, металлургией и разными ремеслами, но и с развитием химии, физики, учения о кристаллах. Яркими примерами взаимосвязей этих наук являются открытия химических элементов при исследованиях минералов.

В 1735 году шведский химик и минералог Георг Брандт (1694–1768), изучая руды, выделил в чистом виде новый элемент – кобальт. В 1751 году

шведский химик и минералог Аксель Кронштедт (1722–1765) впервые обнаружил в рудах никель. Другой шведский химик Карл Шееле (1742–1786) в 1778 году при изучении минерала молибденита получил в чистом виде химический элемент молибден; в 1781 году он же в минерале тунгстите (оксиде вольфрама) обнаружил еще один новый химический элемент – вольфрам. Такие открытия кроме успехов химии вскрывали химическую природу самих минералов. В соответствии с этим в течение XVIII века сложилось представление о минералах как индивидуальных химических соединениях. Одновременно и несколько позднее происходило накопление знаний о природе кристаллов, закономерностях их огранения, внутреннего строения и роста (см. параграф 1.1). Начинают формироваться ранние представления о дискретности внутреннего строения кристаллов (М.В. Ломоносов, Р. Гаюи и др.).

Развитие химического и кристаллографического направлений в исследовании минералов, совершенствование методов изучения их свойств обусловили к концу XVIII века оформление минералогии в самостоятельную науку. Ранее здесь понималась вся совокупность наук о Земле, называемая ориктогнозией.

По предложению немецкого геолога и минералога Абраама Готлоба Вернера (1750–1817) из минералогии были выделены геология (первоначально называемая в Европе и России геогнозия), палеонтология и тектоника. Этим исследователем выполнены подробные описания минералов, продолжительное время считавшиеся классическими. Прогрессивна его попытка связать классификацию минералов с их генезисом и ростом кристаллов. Следует отметить, что в происхождении минералов А. Вернер ошибочно полагал, что образование любых пород и руд обусловлено осадочными процессами и последующим преобразованием осадков.

Значителен вклад в развитие минералогии русского исследователя Василия Михайловича Севергина (1765–1826). Являясь учеником М.В. Ломоносова, он развил его идеи о формировании основы для научных поисковых прогнозов месторождений и создании региональной минералогии в своих двухтомных трудах соответственно «Первые основания минералогии» и «Опыт минералогического землеописания Российского государства». В.М. Севергин в 1798 году вводит понятие «смежность минералов», под которым он подразумевает «естественные сообщества минералов, образующихся совместно». В современной геологии это понятие обозначается термином «парагенезис», введенном в научную литературу немецким минералогом И. Брейтгауптом (Johann Friedrich August Breithaupt, 1791–1873) в середине XIX века, на пятьдесят лет позднее В.М. Севергина. В качестве одной из задач минералогии наш соотечественник, как и А. Вернер, выдвигает изучение практической ценности минералов – «экономическую минералогию, научающую различному употреблению ископаемых тел

и познанию тех свойств, по которым оные для нас полезны бывают» (цитата из указанной выше книги «Опыт минералогического землеописания Российского государства»). В минералогической классификации он является сторонником химического направления.

Работы А. Вернера и В.М. Севергина легли в основу дальнейшего развития минералогии в XIX веке. Одно из ведущих направлений в этот период – представление о минерале как химическом соединении и разработка на этой основе соответствующих классификаций. Здесь следует назвать имена Р. Гаюи, шведского химика Йенса Якоба Берцелиуса (1779–1848), русского геолога, профессора Дмитрия Ивановича Соколова (1788–1852), немецкого химика Эйльхарда Митчерлиха (1794–1863), немецкого кристаллографа и минералога Пауля Грота (1843–1927), австрийского минералога Густава Чермака (1836–1927), немецкого минералога и геолога Густава Розе (1798–1873), американского геолога и минералога Джеймса Дэна (1813–1895). Список имен не исчерпывается названными исследователями, его можно продолжить. Отметим, что разработанная Дж. Дэна классификация минералов как химических соединений без принципиальных изменений применяется и в настоящее время.

Другое ведущее направление в XIX веке – изучение морфологии кристаллов. Исследователями (русский минералог и кристаллограф, академик Николай Иванович Кокшаров (1818–1892), русский минералог, академик Павел Васильевич Еремеев (1830–1899), П. Грот) составлены атласы строения кристаллов. Еще в дорентгеновский период в работах О. Бравэ, Е.С. Федорова, А. Шенфлиса установлены закономерности пространственного распределения частиц в кристаллических решетках минералов.

Обширны и результативны в XIX веке исследования физических свойств минералов – работы английского естествоиспытателя Генри Сорби (1826–1908), немецкого минералога и геолога Фердинанда Циркеля (1838–1912), немецкого геолога и петрографа Генриха Розенбуша (1836–1814), русского геолога, профессора Александра Александровича Иностранцева (1843–1919), русского геолога, академика Александра Петровича Карпинского (1847–1936), И. Брейтгаупта, немецкого минералога Фридриха Мооса (1773–1839) и др. Отметим, что шкала относительной твердости минералов, предложенная в 1811 году Ф. Моосом (шкала Мооса), без изменений широко применяется в настоящее время.

Еще одно важное направление исследований в XIX веке – накопление и анализ обширного фактического материала по минералогии месторождений отдельных стран и географических районов. В России это направление наиболее полно отражено в фундаментальном труде Н.И. Кокшарова «Материалы для минералогии России» (11 томов). К аналогичным относятся работы по минералогии Великобритании и Ирландии, США,

Нового Уэльса, Перу, Японии, Франции, Испании и других стран. Эти исследования позволили сформулировать основы для создания теории генезиса месторождений и разработки их классификации.

В XIX веке проводились исследования в области синтеза минералов и моделирования природных процессов их образования. До настоящего времени сохранили свою ценность опыты голландского химика Якоба Хенрика Вант-Гоффа (1852–1911), выполненные им в 1897–1904 годах. При изучении кристаллизации хлоридов и сульфатов из водных растворов была установлена последовательность выделения этих минералов в морских бассейнах. Изучение металлургических шлаков норвежским геологом и петрографом Юханом Фогтом (1858–1932), выполненное им в 1888–1903 годах, показало, что порядок кристаллизации минералов из магматического расплава зависит от состава этого расплава.

Успехи химического направления в минералогии привели к тому, что на рубеже XIX–XX веков в ней зародилась новая наука – геохимия, а сама минералогия многими исследователями стала трактоваться как химия земных процессов. Одним из основоположников геохимии и современной генетической минералогии является крупнейший русский ученый XX века Владимир Иванович Вернадский (1863–1945) [12]. В круг его интересов входили геология и кристаллография, минералогия и геохимия, организаторская деятельность в науке и общественная деятельность, радиогеология и биология, биогеохимия и философия. Он придавал важнейшее значение исследованию процессов образования минералов и их закономерных ассоциаций (парагенезисов), изучению зависимости этих процессов от геологической обстановки. Для наиболее распространенного в земной коре класса минералов «Силикаты и алюмосиликаты» В.И. Вернадский разработал общую теорию химического строения, опровергнув ошибочное представление о том, что это соли различных кремниевых кислот.

К основоположникам геохимии относят и норвежского исследователя Виктора Морица Гольдшмидта (1888–1947). В работе «Явления контактного метаморфизма в окрестностях Кристиании» (1911) он дал физико-химический анализ геохимических процессов, впервые сформулировав «минералогическое правило фаз» – в условиях термодинамического равновесия число минералов (фаз), слагающих горную породу, не может превышать числа ее компонентов (химических элементов или окислов). Показал соотношения между положением элементов в периодической системе Д.И. Менделеева и размерами их атомов и ионов; исследовал миграцию в земной коре элементов группы железа.

Однофамилец ранее названного исследователя, немецкий кристаллограф Виктор Гольдшмидт (1853–1933), опубликовал в 1913–1923 годах

многотомный «Атлас кристаллографических форм» (всего 23 000 рисунков), включающий все известные к тому времени изображения кристаллов минералов. Он также выдвинул и развил идею о том, что по форме кристалла, скульптуре его граней, деталям строения поверхности можно судить о прошлом индивида (онтогенез).

Ученик В.И. Вернадского минералог и геохимик, академик Александр Евгеньевич Ферсман (1883–1945) положил начало учению о типоморфизме минералов, развил идею о том, что последовательность их образования в месторождениях связана с энергетикой процесса, предложил метод приближенного расчета энергий кристаллических решеток, изложил одну из первых теорий о природе окраски минералов. Его четырехтомный труд «Геохимия» (1933–1939) относят к фундаментальным.

Тенденции и направления в современной минералогии коротко охарактеризованы во вводной части данной главы. Назовем только некоторые имена выдающихся исследователей этих направлений. Заинтересованным студентам рекомендуем пополнить этот список и раскрыть содержание работ самостоятельно – узнаете много интересного о людях науки и минералогии.

Пауль Ниггли (1888–1953) – швейцарский минералог, петрограф и геохимик. Основные труды по геохимии, металлогении, химизму минералов и горных пород, дифференциации магмы.

Лайнус Карл Полинг (1901–1994) – американский физик и химик, лауреат Нобелевской премии за исследования природы химической связи и определение структуры белков. Ранние работы относятся к кристаллографии; первым ввел понятие «дефектная структура» в кристаллической решетке.

Владимир Федорович Барабанов (1918–1997) – профессор, доктор геолого-минералогических наук. Основные труды по геохимии, генетической минералогии, месторождениям вольфрама.

Николай Васильевич Белов (1891–1982) – отечественный кристаллограф и геохимик, академик АН СССР. Основные работы по кристаллохимии, структурной минералогии, геохимии.

Анатолий Георгиевич Бетехтин (1897–1962) – отечественный геолог, минералог, академик АН СССР. Выявил закономерное фаціальное изменение в марганценосных осадках и разработал теорию образования осадочных руд марганца (Государственная премия СССР, 1947). Ленинская премия (1958) за исследования гидротермальных растворов, их природы и процессов рудообразования. Исследования руд связывал с изучением их текстур, структур и парагенезисов минералов на основе законов физической химии и кристаллохимии. Автор учебников по минералогии.

Анатолий Капитонович Болдырев (1883–1946) – отечественный кристаллограф, горный инженер, минералог, математик. Профессор, доктор

геолого-минералогических наук. Особое значение имеют работы в области кристаллохимического анализа, где он предложил свой собственный метод, названный им «методом кристаллографического диагноза вещества».

Андрей Глебович Булах (1933) – отечественный геолог и минералог, профессор, доктор геолого-минералогических наук. Автор ряда современных учебников и учебных пособий по минералогии с элементами кристаллографии.

Кузьма Алексеевич Власов (1905–1964) – отечественный геохимик, член-корреспондент АН СССР. Создатель Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР. Продолжил работы академика А.Е. Ферсмана по исследованию пегматитов. Государственная премия СССР за монографию «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов» (1967 год, главный редактор, посмертно).

Александр (Натан) Ильич Гинзбург (1917–1984) – отечественный минералог и геохимик, профессор, доктор геолого-минералогических наук. Основные труды по генетической и прикладной минералогии. Дважды лауреат Государственной премии СССР (1946, 1956).

Михаил Николаевич Годлевский (1902–1984) – отечественный минералог, специалист по теории рудообразования, профессор, доктор геолого-минералогических наук. Выполнил исследования траппового магматизма, минералогии и происхождения сульфидных медно-никеливых руд Сибири, что обусловило открытие Талнахского месторождения. Автор первой классификации медно-никеливых месторождений мира.

Дмитрий Сергеевич Коржинский (1899–1985) – отечественный геолог, специалист в области петрографии, геохимии и геологии рудных месторождений, один из основоположников физико-химической петрологии и минералогии, а также физической геохимии, академик АН СССР. Разработал основы физико-химической теории процессов минералообразования: термодинамическую теорию природных минеральных систем с вполне подвижными компонентами, физико-химический анализ парагенезисов минералов и теорию метасоматической зональности. Обосновал принцип кислотно-основного взаимодействия при кристаллизации расплавов.

Александр Александрович Кухаренко (1914–1993) – отечественный геолог, минералог и геохимик, профессор, доктор геолого-минералогических наук. Основные труды относятся к изучению алмазов, минералогии россыпей, петрологии и геохимии щелочно-ультраосновных комплексов и связанных с ними карбонатитов. На основе разработанного им в начале 50-х годов XX века метода «пироповой съемки» открыто первое в нашей стране коренное месторождение алмазов в Якутии.

Евгений Константинович Лазаренко (1912–1979) – советский минералог, академик Академии наук Украинской ССР. Создатель украинской

научной школы в области региональной минералогии, автор учебников по минералогии. Предложил генетическую классификацию минералов.

Вадим Дмитриевич Никитин (1915–1969) – горный инженер-геолог, профессор, доктор геолого-минералогических наук. Выдвинул и обосновал гипотезу о перекристаллизационной природе пегматитовых пород, метасоматическом образовании крупнокристаллических слюд и редкометалльных минералов, показав при этом ведущую роль тектоники и открытости системы минералообразования.

Александр Сергеевич Поваренных (1915–1986) – отечественный геолог и минералог, профессор, доктор геолого-минералогических наук, академик Академии наук Украинской ССР. Основное направление исследований – геохимия и кристаллохимия во взаимосвязи с физическими свойствами минералов.

Дмитрий Васильевич Рундквист (1930) – отечественный геолог, профессор, доктор геолого-минералогических наук, академик РАН. Основные направления исследований – минералогия, петрография и учение о закономерностях размещения месторождений полезных ископаемых.

Сергей Сергеевич Смирнов (1895–1947) – отечественный геолог и минералог, академик АН СССР. Основные труды по минералогии рудных месторождений и проблемам рудообразования. Разработал учение о зональности гидротермального оруденения и связи его с магматизмом. Создал новое металлогеническое направление в учении о полезных ископаемых. Государственная премия СССР (1946) за открытие и исследование ряда оловорудных месторождений.

Николай Алексеевич Смольянинов (1885–1957) – отечественный минералог, профессор, доктор геолого-минералогических наук, лауреат Сталинской премии. Его работа «Практическое руководство по минералогии» и в настоящее время считается классическим описанием минералов.

Владимир Степанович Соболев (1908–1982) – отечественный минералог и петрограф, академик АН СССР, Герой Социалистического Труда, лауреат Государственной и Ленинской премий. Выполнил первый обобщенный анализ петрологии траппов Сибирской платформы. Обосновал научный прогноз алмазности северной и северо-восточной ее частей, который подтвердился в 1954 году. В результате его исследований получены новые научные данные в теоретической минералогии силикатов, физико-химии минералообразования, петрологии магматических пород, учении о фациях метаморфизма.

Александр Сергеевич Уклонский (1888–1972) – отечественный минералог и геохимик, академик АН Узбекской ССР. Разработал положение о парагенезисе серы и нефти. Ряд работ посвящен геохимии природных вод, в частности выяснению значения изотопов в геохимии воды. Ввел по-

нятие о «протокристалле» как реально существующей окристаллизованной молекуле и связанное с ним понятие о «параэлементах», одновременно в нем находящихся. Обосновал представление о «перемещенных минералах» и предложил их геохимическую классификацию. Автор ряда приборов для определения некоторых физических свойств минералов.

Николай Михайлович Федоровский (1886–1956) – отечественный минералог, организатор горной промышленности, член-корреспондент АН СССР. Придавал большое значение комплексному изучению полезных ископаемых для наиболее полного их использования в народном хозяйстве; разработал классификацию этих ископаемых по энергетическому признаку и промышленному применению. Им заложены основы Государственного кадастра месторождений СССР; под его руководством разработан Горный устав – основа советского законодательства о недрах, который определял порядок выделения и использования горного отвода.

Илларион Илларионович Шафрановский (1907–1994) – отечественный кристаллограф и минералог, доктор геолого-минералогических наук, профессор. Заслуженный деятель науки России, почетный член минералогических обществ России и Украины. Кавалер ордена Трудового Красного Знамени.

Николай Павлович Юшкин (1936–2012) – отечественный геолог и минералог, академик РАН. Основные труды по теоретической минералогии и металлогении. Организатор науки – директор Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН (Сыктывкар, 1985–2008).

## **2.2. Характеристика некоторых основополагающих терминов**

В настоящее время к минералам относят природные кристаллические вещества, образовавшиеся в результате геохимических или космохимических процессов. *Геохимия* – наука о химическом составе Земли, законах распространенности и распределения в ней химических элементов, способах сочетания и миграции атомов в ходе природных процессов. *Космохимия* – наука о химическом составе космических тел, законах распространенности и распределения химических элементов во Вселенной, процессах сочетания и миграции атомов при образовании космического вещества. *Кларк* (в современном понимании) – среднее содержание химического элемента в какой-либо замкнутой системе (планета Земля, Солнечная система, совокупность определенных горных пород и т. д.). Термин введен в научный оборот по предложению А.Е. Ферсмана в честь американского исследователя Франка Уиглсуорта Кларка (1847–1931), одного из первых

геохимиков. Первоначально термин означал среднее содержание элемента в земной коре. Затем понятие расширилось до современного.

Повторим определение минерала по А.А. Годовикову – «химически и физически индивидуализированный неорганический продукт природной физико-химической реакции, находящийся в кристаллическом состоянии...» [20]. Из определения понятно, что к минералам не относят синтезированные человеком кристаллические вещества, а также природные органические соединения – битумы, смолы, нефти и т. д. Не входят сюда аморфные и жидкие природные соединения; однако здесь есть исключения. Например, минералы – жидкая самородная металлическая ртуть, опал – аморфная форма окиси кремния  $\text{SiO}_2$  и некоторые другие. Отметим, что окись кремния  $\text{SiO}_2$  в геологии называют «кремнезем» и/или «кремниевая кислота (кремнекислота)». Также к минералам относят природные неорганические вещества, которые при образовании имели кристаллическое строение, а затем утратили его вследствие какого-либо воздействия, например радиоактивного излучения. Для обозначения этой группы применяют термины «*метамиктные минералы*» (греч. *metamiktos* – смешанный) или (гораздо реже) «*минералоиды*».

Определяющей характеристикой веществ, относимых к минералам, является их *конституция* – единство кристаллической структуры и химического состава. Под термином «*инерция конституции*» понимают устойчивость минерала в условиях, отличных от условий его образования. Это свойство минералов позволяет исследовать методом прямого наблюдения на поверхности Земли геологические образования, возникшие в ее глубинах, например интрузивные и метаморфические горные породы.

В ходе развития минералогии выяснилась недостаточность и неоднозначность термина «минерал» и было предложено более емкое понятие «*минеральный вид*». В настоящее время это понятие является основой большинства классификаций минералов. По А.А. Годовикову, «к одному минеральному виду относятся минералы с однотипной структурой и с составом, отвечающим индивидуализированным химическим соединениям, в том числе – крайним и промежуточным членам серий непрерывных твердых растворов. Состав минеральных видов может изменяться в границах, определяемых непрерывностью изменения, в том числе – в сериях непрерывных твердых растворов – условно принятыми границами и невозможностью равновесного существования двух или нескольких фаз в известном интервале температуры и давления природного физико-химического процесса» [20]. Твердые растворы – это твердые фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов смешаны в известных пределах или неограниченно в общей кристаллической решетке.

*Изоморфизм* (греч. iso – равный и morphe) – способность атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллических структурах. В результате образуются твердые растворы замещения. Вещества, которым присущ изоморфизм, называются *изоморфными*. Изоморфные смеси образуются лишь тогда, когда замещающие друг друга частицы (атомы, ионы, молекулы) близки по своим эффективным размерам. Как параметр для сравнения здесь обычно принимают радиус частицы. Когда два вещества дают изоморфные смеси любых концентраций (непрерывный ряд твердых растворов), изоморфизм называется совершенным; в противном случае – несовершенным (ограниченным). При совершенном изоморфизме (характерном для минералов) образуются одинаковые по морфологии кристаллы различного химического состава. Эту совокупность минералов А.А. Годовиков называет «род». В такой классификации типичным примером рода является твердый раствор Са–На полевых шпатов – плагиоклазов. Каждая изоморфная смесь в определенных условно принятых границах химического состава внутри рода – это минеральный вид – альбит, анортит и т. д.

Для обозначения в пределах минерального вида каких-либо особенностей входящих в него индивидов выделяют *разновидности*, которым часто присваивают собственные имена. Например, по цвету внутри минерального вида «берилл» выделяют разновидности: изумруд – зеленый; аквамарин – голубой; гелиодор – золотистый; воробьевит – розовый.

*Полиморфизм* (греч. poly – много и morphe) – способность кристаллических веществ в зависимости от условий (температуры, давления и др.) образовывать несколько различных по кристаллической структуре и другим физическим свойствам модификаций без изменения состава вещества. Модификация – видоизменение, преобразование чего-либо без изменения сущности целого, характеризующееся появлением у целого новых свойств. По А.А. Годовикову, полиморфные модификации относятся к разным минеральным видам, например, гексагональный графит и кубический алмаз. Строго говоря, это пример разновидности полиморфизма – *диморфизма* – способности кристаллических веществ в зависимости от условий образовывать две различные по кристаллической структуре модификации.

Терминология в минералогии пока не является окончательно устоявшейся. Поэтому часть исследователей абстрагируются от некоторых отличий индивидов и объединяют их под одним названием; другие – детализируют отличия и выделяют большее количество индивидов с собственными именами. Отсюда, говоря о числе минералов индивидов, указывают цифры от двух до четырех тысяч.

Кроме кратко охарактеризованных терминов «минерал», «минеральный вид», «род», «разновидность» и других, важное значение имеют понятия «генезис» и «парагенезис».

Термин «генезис» применительно к минералогии введен академиком В.И. Вернадским в 1925 году. Он писал: «Минералогия представляет собой химию земной коры. Она имеет задачей изучение как продуктов химических процессов, так и самих процессов» [12]. Отсюда, по В.И. Вернадскому, под *генезисом* понимают физико-химический процесс образования минералов.

Как отмечалось, понятие «парагенезис» под термином «смежность минералов» впервые охарактеризовано академиком В.М. Севергиным. На полвека позже немецкий минерал И. Брейтгаупт ввел в научный оборот термин «парагенезис» в его современном понимании. Приведем определение согласно [22]: «*Парагенезис минералов* (греч. *para* – возле, рядом и *genesis* – рождение, происхождение) – закономерное совместное нахождение генетически связанных между собой минералов». Здесь выделяют два аспекта:

- обозначение совместно образующихся минералов, которое называется *парагенетической ассоциацией* (парагенезис минералов);
- обозначение совместного нахождения минералов в каком-либо геологическом образовании, которое называется *ассоциацией минералов* (*минеральной ассоциацией*).

По Д.С. Коржинскому [27], парагенезис минералов трактуется как совокупность равновесия сосуществующих минеральных фаз. В таком понимании разработанный им метод парагенетического анализа позволяет:

- проводить по одному-двум минералам поиск остальных, характерных для того же парагенезиса. Например, поиск алмазоносных кимберлитовых трубок по парагенетическому спутнику алмаза – пиропу;
- использовать парагенезисы, для которых определены условия их образования как геологические термометры и барометры. Например, равновесная парагенетическая ассоциация трех полиморфных модификаций  $Al_2SiO_5$  – андалузит-силлиманит-кианит – является маркером для оценки температур и давлений при региональном метаморфизме;
- устанавливать по парагенетической ассоциации генезис минералов.

### 2.3. Процессы минералообразования

*Процессы минералообразования* – физико-химические процессы, протекающие в земной коре и вызывающие образование, изменение и разрушение минералов. К главным факторам минералообразования относят температуру  $T$  и давление  $P$ . Сюда включают также окислительно-

восстановительные условия среды *Eh* и химические потенциалы (концентрации)  $\text{CO}_2$ , S, F и некоторых других элементов, влияющих на кислотность-щелочность pH-среды минералообразования. Громадную роль играет вода – растворитель и переносчик компонентов, сама компонент многих минералов, среда и регулятор многих процессов минералообразования. Минералы образуются при изменении температуры и давления, переохлаждении расплава, пересыщении раствора, а также за счет жизнедеятельности организмов, радиоактивного излучения, электрохимических и других явлений.

К физико-химическим средам образования минералов относятся магма, водный раствор, газ, коллоидные растворы, твердые (кристаллические или аморфные) среды, гетерогенные системы, например «газ – жидкость».

Магма в большинстве случаев представляет собой силикатный расплав соединений большого числа химических элементов, среди которых преобладают O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na и K. В ней присутствуют анионные группы, например  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ ,  $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$  и т. п., представляющие собой основу для построения структур наиболее распространенных в земной коре силикатов. Имеются также летучие компоненты – H, F, Cl, S, C, N. Особую роль в магматических расплавах играет вода, снижающая температуру протекания многих процессов и ускоряющая обмен компонентов.

Гидротермальные растворы образуются как за счет поверхностных вод, называемых метеорными, так и за счет глубинных (ювенильных), отделяющихся от магматических расплавов (магматогенных) или при дегидратации протолита в ходе прогрессивного метаморфизма (метаморфогенных). Предполагается также, что вода поступает в земную кору при дегидратации мантии. Растворенные в воде вещества попадают в нее разными путями. Часть из них выносится непосредственно из источника выделения водного раствора, часть попадает в раствор при его прохождении через вмещающие породы за счет растворения компонентов этих пород.

Газ достаточно редок как среда минералообразования. Прежде всего, это вулканические газы, отделившиеся от расплава. Из них кристаллизуются, например, гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или нашатырь  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , самородная сера S и некоторые другие минералы.

Флюидом принято называть надкритическую фазу, в которую переходит жидкость при повышении температуры. Как правило, основными компонентами флюидных систем являются  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , однако заметно значение F, Cl, N, S,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ . В общем случае флюиды существуют при температурах 250–400 °C.

Коллоидные растворы – среда образования минералов в придонных условиях водных бассейнов. Здесь типичны многие глинистые минералы

и гидроокислы – часто оолитового строения. Коллоиды также принимают участие в гидротермальных процессах, особенно низкотемпературных.

Твердые среды минералообразования разделяются на аморфные и кристаллические. Примером аморфной среды является раскристаллизация вулканического стекла. Кристаллические среды – это полиморфные превращения веществ (например графит – алмаз), образование параморфоз, распад твердых растворов (например плагиоклазов на составляющие их минералы), преобразования радиоактивных минералов под воздействием собственного излучения – метамиктные превращения.

Гетерогенные системы – смесь различных сред, например, жидкость – газ, силикатный расплав – газ и т. п. Такие среды характерны для областей вулканизма – дегазация растворов и расплавов при падении давления, а также случаи дегазации минеральных источников. Другой пример гетерогенной системы – флюид при охлаждении распадается на две фазы – газ и жидкость (пневматолитово-гидротермальное минералообразование).

Таблица 2.1

## Классификация эндогенных процессов минералообразования

Магматические процессы	Магматическая кристаллизация – интрузивная и эффузивная		
	Вулканические возгоны (экзгаляции)		
	Пегматитовый процесс		
	Пневматолитово-гидротермальные и метасоматические процессы	Альбитизация (образование апогранитов)	
		Грейзенизация	
		Контактово-метасоматические процессы (скарнообразование)	
Гидротермальные процессы			
Метаморфические процессы	Региональный метаморфизм		
	Контактовый метаморфизм (ороговикование)		

Таблица 2.2

## Классификация экзогенных процессов минералообразования

Процессы выветривания и окисления	Коры выветривания
	Зоны окисления
Процессы осадконакопления	Обломочные (терригенные) породы
	Хемогенные процессы
	Биогенные (органогенные) процессы

По источнику энергии процессы минералообразования подразделяются на эндогенные и экзогенные (табл. 2.1 и 2.2). В первом случае источник – внутренняя (геотермальная) энергия Земли; во втором – преимущественно энергия Солнца. Эндогенные процессы иногда называют гипоген-

ными (эндо – внутри; гипо – низко, глубоко); экзогенные – гипергенными (экзо – снаружи; гипер – над, сверх). Классификационные единицы, выделяемые внутри крупных эндогенных и экзогенных таксонов, часто обозначают как генетические типы процессов минералообразования.

### 2.3.1. Эндогенные процессы минералообразования

Многие из этих процессов происходят на больших глубинах и недоступны прямому наблюдению. Поэтому знания об эндогенных процессах (особенно интрузивных) в значительной мере базируются на закономерностях, установленных при лабораторных исследованиях расплавов.

**Магматические процессы** (иногда употребляемые синонимы – магматогенные, собственно магматические) связаны с кристаллизацией магмы и деятельностью постмагматических растворов. Для них характерны высокие температура и давление (давление – для интрузивных образований), сравнительно низкий потенциал кислорода.

**Магматическая кристаллизация.** Как известно из курса «Общая геология» [28], магма в большинстве случаев представляет собой высокотемпературный силикатный расплав сложного состава. Изредка отмечают магмы не силикатного состава. В геологии химический состав магмы и образующихся из нее минералов и горных пород принято выражать в окисной форме – петрогенные окислы. Основными являются  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ . Эти окислы образуют главную часть минералов (90 %) магматических пород – преимущественно в виде силикатов и алюмосиликатов. Кроме породообразующих компонентов в состав магмы входят флюиды. Из них в процессах минералообразования главная роль принадлежит  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , однако существенно значение F, Cl, B, N, S и др.

По процентному содержанию в породе выделяют главные (основные) породообразующие минералы – составляют свыше 10 % от массы (объема) породы; второстепенные – 1–10 %; акцессорные (лат. *акцессориус* – дополнительный) – менее 1 %. Некоторые исследователи к акцессорным относят минералы, содержание которых в породе не превышает 5 %.

Такие компоненты, как  $\text{MnO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{NiO}$ , самостоятельных индивидов чаще всего не образуют, а входят в виде примесей в кристаллические структуры породообразующих минералов. Эти и подобные им компоненты называют рассеянными.

Акцессорными компонентами в составе магмы являются  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TR}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Содержание их незначительно, однако они часто образуют самостоятельные минералы. Преимущественно это окислы – рутил  $\text{TiO}_2$ , хромит  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , магнетит  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$  и фосфаты – апатит  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ , монацит  $\text{Ce}[\text{PO}_4]_4$ .

Классификация магматических пород\*

Порода	Содержание SiO <sub>2</sub> , %
Ультраосновная	Не более 45
Основная	45–52
Средняя	52–63
Кислая	Не менее 63

\*Приведенные значения содержания SiO<sub>2</sub> незначительно варьируют в разных классификациях.

Наиболее существенна роль в расплаве SiO<sub>2</sub> ~ 25–80 %. Классификация магматических горных пород в зависимости от содержания этого окисла приведена в табл. 2.3, где представлены магматические горные породы нормального ряда. Кроме того, еще выделяют щелочные породы. В них содержание Na<sub>2</sub>O и/или K<sub>2</sub>O намного больше, чем в породах нормального ряда. Эти окислы в геологии называют щелочами, а (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) – суммой щелочей. Конкретное значение данной величины варьирует в зависимости от типа породы, например ~ 17 % для уртитов. По содержанию SiO<sub>2</sub> щелочные породы могут находиться в диапазоне от ультраосновных до кислых, однако большая их часть по этому параметру соответствует средним.

На минеральный состав пород при магматической кристаллизации существенное влияние оказывают процессы ассимиляции (полная переработка магмой вмещающих пород на пути ее движения) и гибридизации (частичная переработка). В результате химический состав магмы может значительно отличаться от первоначального.

Температура минералообразования наиболее высокая (~ 1 000–1 600 °С) при кристаллизации магм, излившихся на поверхность, т. е. для эффузивных магматических пород; для интрузивных – в пределах 700–1 000 °С. Некоторые интрузивные ультраосновные, основные и щелочные породы кристаллизуются при температуре большей 1 000 °С. Излившаяся на поверхность магма остывает очень быстро. Поэтому, как правило, в отличие от хорошо раскристаллизованных интрузивных пород, эффузивные представляют собой неравновесную систему вкрапленников – минералов, образовавшихся в расплаве до извержения и нераскристаллизовавшегося вулканического стекла, в котором самостоятельных минералов нет. Кроме того, вследствие резкого падения давления при излиянии магмы на поверхность от расплава отделяются летучие, унося с собой часть химических элементов. Поэтому парагенетические ассоциации минералов эффузивных пород не соответствуют таковым для интрузивных при одинаковом первоначальном составе расплава.

Один из факторов влияния давления на процесс магматической кристаллизации – это удержание в расплаве летучих компонентов магмы –  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $B$ ,  $P_2O_5$ ,  $F$ ,  $Cl$  и др. Отметим, что присутствие летучих компонентов уменьшает температуру кристаллизации магмы и обуславливает образование соответствующих данной температуре парагенетических ассоциаций минералов. Другой фактор – давление способствует образованию минералов с плотными структурами. Например, при увеличении давления основной плагиоклаз – анортит  $Ca[Al_2Si_2O_8]$  с рыхлой каркасной структурой становится неустойчивым, и вместо него образуются более плотные минералы гроссуляр  $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$  (гранаты) и кианит  $Al_2[O/SiO_4]$  (дистен). Пример иллюстрирует ранее приведенное положение о том, что давление обуславливает формирование определенных парагенетических ассоциаций минералов.

Типичные парагенетические ассоциации магматических пород и характерные для них промышленные минералы представлены в прил. 1.1. Там же указаны процессы изменения этих пород. Ниже приведен небольшой комментарий к этому приложению.

Главными породообразующими минералами ультраосновных пород являются оливин и пироксены. В качестве аксессуарных часто отмечают магнетит и хромит. Так как содержание  $SiO_2$  в ультраосновных породах небольшое, то минерал кварц в их парагенетических ассоциациях в природе не встречается. К этим породам относят кимберлиты – специфические геологические образования в форме трубок взрыва, зарождающиеся в верхней мантии и выносимые на поверхность взрывным путем (эксплозия – выброс, взрыв). Интерес к кимберлитам обусловлен частой встречаемостью в них алмазов. В качестве индикатора при их поиске используется образующийся в кимберлитах и устойчивый в поверхностных условиях магнезиальный гранат – минерал пироп. Для ультраосновных пород характерна серпентинизация при автометаморфизме. Серпентинизация – процесс изменения (гидратации) этих пород под воздействием термальных водных растворов, выражающийся в замещении безводных магнезиальных силикатов минералами группы серпентина. При этом от первичных минералов – оливина и пироксенов – часто остаются только псевдоморфозы. С автометаморфизмом связывают образование по ультраосновным породам промышленных месторождений серпентин-асбеста и талька.

При автометаморфизме продукты магматической кристаллизации подвергаются воздействию более поздних (остаточных) порций расплава той же магмы или воздействию обособившихся из этой же магмы летучих. Все такие воздействия происходят в пределах единого геологического процесса без привноса вещества извне. Поэтому здесь автометаморфизм как процесс минералообразования рассматривается в границах магматической кристаллизации.

Для основных пород главные породообразующие минералы – оливин, пироксены и основной плагиоклаз. В подчиненном количестве встречается роговая обманка. Редок, но встречается, кварц.

Для наиболее распространенных средних пород – диоритов характерна парагенетическая ассоциация роговой обманки, иногда биотита со средними плагиоклазами. В связи с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  начинает кристаллизоваться кварц. Для другой довольно широко распространенной средней породы – сиенита (щелочной ряд) характерна ассоциация роговой обманки и/или биотита с калиевым полевым шпатом – микроклином или ортоклазом. Иногда вместе с роговой обманкой и биотитом совместно или раздельно с калиевым полевым шпатом в сиенитах ассоциируют пироксены – диопсид или эгирин-авгит. Для этих пород возможны промежуточные ассоциации с большим количеством калиевого полевого шпата и среднего плагиоклаза.

Для кислых пород количество свободного кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) значительно. Поэтому кварц является главным породообразующим минералом. Кроме него типичны кислый плагиоклаз и биотит. Широко распространенные в земной коре граниты – парагенетическая ассоциация этих трех индивидов. Наличие второстепенных минералов отражается в названии породы. Например, роговая обманка – роговообманковый гранит и т. п. При высоком содержании темноцветных минералов порода становится переходной к средним – гранодиорит (нормальный ряд) или граносиенит (щелочной ряд).

Для щелочных пород характерны два варианта парагенетических ассоциаций:

- содержание суммы щелочей ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ )  $>$  содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В этом случае щелочей достаточно, чтобы связать свободную  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в нефелине  $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$  и калиевых полевых шпатах. Кроме этих минералов для парагенетических ассоциаций типичны щелочной пироксен – эгирин, щелочной амфибол – арфведсонит и другие темноцветные щелочные минералы;
- содержание суммы щелочей ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ )  $\leq$  содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В этом случае содержания щелочей достаточно только для образования нефелина и калиевых полевых шпатов. Темноцветные минералы в данной парагенетической ассоциации чаще всего представлены типичными для пород нормального ряда биотитом и/или роговой обманкой.

Как акцессорные в щелочных породах обычны апатит, титанит (сфен) и др.

Весь свободный кремнезем в щелочных породах связывается  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в минералы нефелин, калиевые полевые шпаты и др. Поэтому кварц в парагенетических ассоциациях щелочных пород практически не встречается.

Особый случай образования щелочных пород – вариант, когда магматический расплав одновременно является и ультраосновным, и щелочным. Такой расплав насыщен большим количеством летучих компонентов – в первую очередь  $\text{CO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , F,  $\text{H}_2\text{O}$ . При кристаллизации этого расплава образуются кольцевые массивы, наружная зона которых сложена ультраосновными породами, промежуточные зоны – щелочными, а к центральной части массива часто приурочены особые, существенно карбонатные породы – *карбонатиты*. Именно в них концентрируются летучие компоненты, а также акцессорные элементы. Здесь сочетаются минералы ультраосновного парагенезиса – оливин, флогопит, магнетит; щелочного – нефелин, апатит, редкоземельные и циркониевые минералы, а также карбонаты – кальцит, доломит, анкерит, сидерит (прил. 1.2).

Крупные месторождения промышленно ценных компонентов, генетически связанные с магматической кристаллизацией, в настоящее время известны только для ультраосновных, основных пород и карбонатитов:

- алмазы (в кимберлитах и перидотитах) – Якутия, Южная Африка;
- хромиты (в дунитах) – Урал, Казахстан, Монголия;
- платина и платиноиды (в хромитоносных дунитах) – Урал; Восточная Сибирь;
- ильменит-титаномагнетит – Урал, Казахстан;
- медно-никелиевые сульфидные месторождения – Норильск, Мончегундра, Сёдбери (Канада);
- крупнейшие месторождения апатита – Хибины (Кольский полуостров);
- комплексные месторождения – магнетит, слюда (флогопит), апатит, а также минерализация на TR, Nb, Sr, Ti, U – карбонатиты Ковдора (Мурманская область), Африканды (Кольский п-ов).

Любые магматические породы нередко сами являются ценным сырьем и используются как облицовочный, отделочный и строительный материал, например розовые туфы Армении, лабрадориты Украины и т. д.

*Вулканические возгоны (эксгаляции)*. Образование минералов этого генетического типа происходит за счет летучих компонентов, отделившихся от магмы. Такая природная ситуация возникает тогда, когда магматический очаг связан системой тектонических трещин с поверхностью Земли. Территориально эксгаляционное минералообразование приурочено к вулканам различного типа в областях активного вулканизма. Оно доступно прямому наблюдению, например вулканы Курильских островов и Камчатки. Исследования показали, что в эксгаляционном минералообразовании ведущая роль принадлежит  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и некоторым другим летучим компонентам. Поверхностные воды в областях активного вулканизма прогретаются до парообразного состояния и, смешиваясь

с отделившимися от магмы летучими компонентами, также участвуют в минералообразовании.

Образовавшиеся за счет отделившихся от магмы летучих компонентов и перегретых поверхностных вод соединения отлагаются у жерл вулканов, при выходе трещин на поверхность (область разгрузки). Формы выделений этих соединений, уже не летучих и называемых *возгоны*, или *эксгаляциии*, весьма характерны. Это корочки, выцветы, мелкокристаллические друзы, тонкозернистые налеты. Легкоплавкие минералы, например сера, образуют застывшие потоки, сталактиты, каплевидные и гроздевидные наteki. При прохождении сероводорода  $H_2S$  через воду вулканических озер образуется тонкодисперсная сера, которая, оседая на дно этих водоемов, образует «серный песок».

Благодаря возможности прямого наблюдения, реакции эксгаляционного минералообразования довольно хорошо изучены. Из них главную роль играют реакции окисления; например, окисление сероводорода кислородом атмосферы с образованием самородной серы (реакция 2.1) или эксгаляционного гематита за счет взаимодействия паров хлорного железа с водой (2.2):



Аналогичным путем в виде вулканических возгонов образуются галоиды – галит  $NaCl$ , сильвин  $KCl$ , нашатырь  $NH_4Cl$ ; сассолин (борная кислота)  $H_3BO_3$ ; сульфиды – пирит  $FeS_2$ , реальгар  $As_4S_4$ , аурипигмент  $As_2S_3$ , киноварь  $HgS$ , висмутин  $Bi_2S_3$ . Поскольку сера, окисляясь, образует ион  $SO_4^{2-}$ , возникают также сульфаты – гипс  $CaSO_4 \times 2H_2O$ , квасцы  $KAl[SO_4]_2 \times 12H_2O$ , алуниит  $KAl_3[SO_4]_2(OH)_6$  и др. (прилож. 1.3).

Иногда за счет эксгаляционного минералообразования формируются месторождения. Например, разрабатываемые месторождения самородной серы и сассолина есть в Сицилии и на Курильских островах.

*Пегматитовый процесс.* В современной геологии считают, что этот процесс минералообразования протекает в случае, когда летучие компоненты при магматической кристаллизации не имеют возможности отделиться от расплава – отсутствуют пути возможного отделения (тектонические трещины и т. п.). Тогда такие компоненты накапливаются в еще не раскристаллизованной части расплава и насыщают ее. Обычно это происходит на завершающей стадии магматической кристаллизации. Пересыщенный летучими компонентами расплав называют остаточным расплавом. В нем кроме летучих компонентов также накапливаются элементы (Li, Cs, Be, Ta, Nb, Sn, W, U, Th), которые не вошли в состав ранее образовавшихся минералов. Причина этого – значительные отличия ионных ра-

диусов или химических свойств данных элементов от тех, которые уже приняли участие в минералообразовании. Отсюда остаточный расплав значительно отличается по составу от исходного. Его кристаллизация называется пегматитовым процессом минералообразования.

Обогащение остаточного расплава летучими компонентами делает его менее вязким, легкоподвижным и уменьшает температуру кристаллизации. Его состав становится эвтектическим. Эвтектика – такое состояние легкоплавкого расплава, при котором идет одновременная совместная кристаллизация двух или большего количества минералов. В том случае, когда остаточный расплав гранитного (кислого) состава, то одновременно кристаллизуются полевой шпат и кварц. Это обуславливает закономерное срастание (графические агрегаты) данных минералов, называемое «письменный гранит», или «еврейский камень» (рис. 2.2). В ранний период становления геологии именно такие срастания понимались как содержание термина «пегматит». При обычной магматической кристаллизации гранитов полевые шпаты образуются существенно раньше кварца.

В строении пегматитовых тел наблюдается зональность (рис. 2.3), обусловленная уменьшением температуры процесса. Эвтектическая кристаллизация графических агрегатов (позиция 3 на рис. 2.3) сменяется образованием очень крупных индивидов полевого шпата и кварца – пегматоидные агрегаты. При дальнейшем остывании остаточного расплава за пегматоидной кристаллизацией идет образование блоковых агрегатов (позиция 4 на рис. 2.3). Отдельные кристаллы (в большинстве случаев это полевой шпат) увеличиваются в размерах, вытесняя кристаллы другого минерала. Образуются гигантские индивиды одного минерала – блоки, иногда по несколько тонн весом. За счет образования блоковых агрегатов часто образуется мономинеральная полевошпатовая зона.



Рис. 2.2. Закономерное срастание кварца (темное) и полевого шпата (светлое) – «письменный гранит», или «еврейский камень» [70]

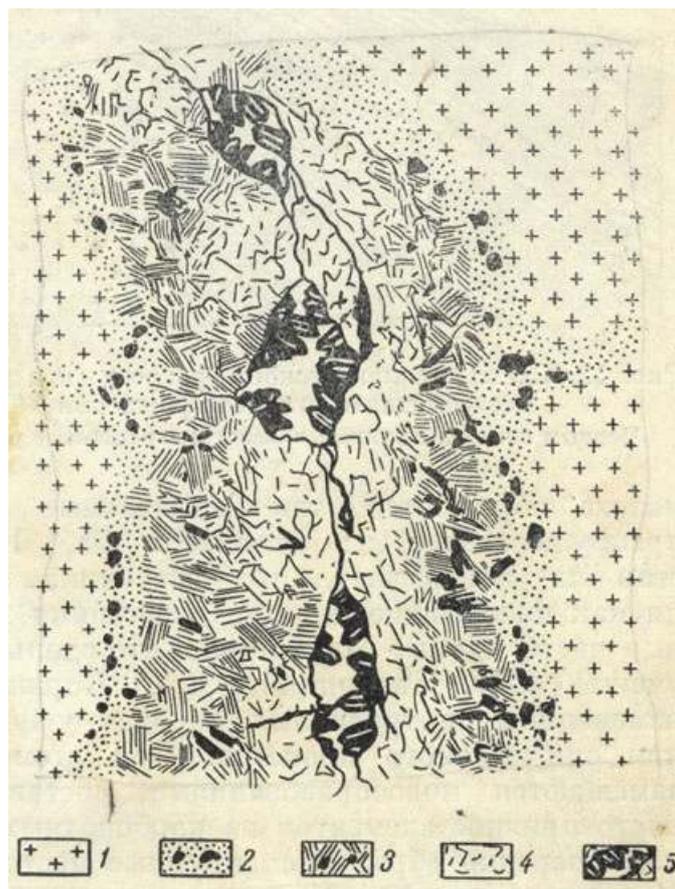


Рис. 2.3. Строение пегматитовой жилы Мурзинка (Урал) по А.Е. Ферсману [48]: 1 – гранит; 2 – зона аплита; 3 – «письменный гранит»; 4 – крупнокристаллические массы полевого шпата и кварца; 5 – «занорыш» (полость с друзами кристаллов)

После того как материал для кристаллизации блоковых агрегатов исчерпан, остающийся в избытке кварц завершает процесс, образуя кварцевое ядро или кварцевую ось пегматитового тела. К этой зоне часто приурочены полости, на стенках которых формируются хорошо образованные кристаллы дымчатого кварца, топаза, берилла, турмалина и других минералов (позиция 5 на рис. 2.3). Такие полости (не только в пегматитах) называют «занорышами».

В том случае, когда остаточный расплав по тектоническому нарушению переместится во вмещающие породы (граниты, позиция 1 на рис. 2.3), может возникнуть жильное тело пегматита с еще одной самой внешней зоной – аплитовой (позиция 2 на рис. 2.3). Сложена зона мелкозернистым кварц-полевошпатовым агрегатом, который кристаллизуется вдоль стенок трещины жилы. Мелкозернистость обусловлена тем, что по сравнению с остаточным расплавом стенки трещин значительно более холодные. Это вызывает одновременную кристаллизацию множества зародышей.

Зональность в пегматитах не всегда проявляется четко и полностью, при интенсивных метасоматических процессах зоны затушевываются.

Развивая теорию образования пегматитов А.Е. Ферсмана, К.А. Власов [13] выделяет четыре стадии формирования гранитных пегматитов:

- пегматитовая стадия – температура  $\sim 700\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  – эвтектическая кристаллизация с образованием «письменного гранита»;
- пегматоидная стадия – температура  $\sim 600\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$  – кристаллизация трехфазовой системы. Ранее выпавшие минералы (твердая фаза) реагируют с газовой и флюидной фазами. Идет метасоматическое замещение с образованием крупнокристаллических, гигантозернистых микроклина, мусковита, альбита, берилла, шерла (разновидность турмалина черного цвета), топаза, кварца;
- надкритическая стадия – температура  $\sim 500\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ . С понижением температуры создаются условия перехода газовой фазы в жидкую, что обуславливает интенсивное развитие метасоматоза. Минералы – кварц, полевой шпат, мусковит, рубеллит, редкометальные минералы Li, Ce, Be (сподумен, лепидолит и др.);
- гидротермальная стадия – температура  $\sim 400\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ . Присутствует только жидкая фаза, расплава нет. Минералы – карбонаты, цеолиты, сульфиды, возможна редкометальная минерализация.

Летучие компоненты начинают принимать участие в минералообразовании во время формирования блоковой зоны, а иногда и раньше. Они входят в состав мусковита, топаза, турмалина, флюорита, апатита.

Накопление летучих компонентов в остаточном расплаве свойственно не только кислым магмам. Пегматиты образуются при кристаллизации остаточных расплавов любого состава. Например, известны габбро-пегматиты и дунит-пегматиты. Однако наиболее распространены гранитные пегматиты, сиенит-пегматиты и пегматиты нефелиновых сиенитов. Их минералы приведены в прил. 1.4.

Вопрос формирования и последующих изменений пегматитов сложен и изучен далеко не полно. Отметим, что выдающийся отечественный геолог А.Е. Ферсман посвятил изучению пегматитов [48] большую часть жизни, однако не считал, что раскрыл этот вопрос полностью.

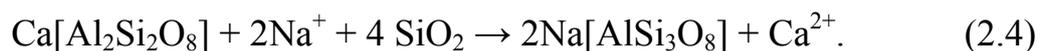
С гранитными пегматитами связаны промышленные месторождения Li, Be, Nb, Ta, Sn, а также U, Th, Cs, Rb, редких земель (TR), слюд и керамического сырья. В пегматитах нефелиновых сиенитов и сиенит-пегматитах концентрируются Zr, Hf, U, Th, Nb, Ta, TR, Ti. Из занорышей в пегматитах добывают драгоценные камни – бериллы различной окраски, полихромные турмалины, топазы, хризоберилл, полудрагоценные дымчатые кварцы. Пегматиты служат источником пьезокварца, оптического флюорита и турмалина, которые используются в лазерной технике.

*Пневматолитово-гидротермальные и метасоматические процессы.* Эти процессы протекают после кристаллизации расплава и превращения его в горную породу. Отсюда они являются постмагматическими. Метасоматоз (метасоматизм) (греч. soma – тело) – замещение одних минералов другими с существенным изменением химического состава породы и обычно с сохранением объема и твердого состояния породы под воздействием флюидов высокой химической агрессивности. Многие авторы относят метасоматические к метаморфическим процессам минералообразования, каковыми они по сути и являются. В то же время метасоматоз генетически связан с кристаллизацией расплава. Отделившиеся в этом процессе (кристаллизации) флюиды переносят компоненты от магматического очага в подвергающиеся метасоматозу породы. Поэтому отнесение метасоматоза к группе магматических процессов минералообразования (см. табл. 2.1) также правомерно, поскольку не изменяет его внутреннего содержания.

*Альбитизация (образование апогранитов).* Апограниты (греч. апо – после, апограниты – буквально – «по гранитам») – метасоматические породы, образовавшиеся в результате постмагматического изменения (альбитизации) гранитов и других гранитоидов под воздействием кислых высокотемпературных растворов (флюидов), богатых щелочами, отделившихся при кристаллизации материнских пород [1].

Процесс минералообразования, называемый в геологии «альбитизация», протекает в условиях воздействия флюидов на уже раскристаллизованный, но еще не остывший гранитный массив. Летучие компоненты отделяются от него после кристаллизации и уходят в области наименьшего давления – апикальные (верхние, наружные) части массива. Минеральный состав этих областей изменяется, причем флюиды, обуславливающие альбитизацию, в значительной степени обогащены Na.

Для гранитов нормального ряда характерная парагенетическая ассоциация – кварц, калиевый полевой шпат, кислый плагиоклаз, биотит и небольшое количество акцессорных минералов. Альбитизация в первую очередь затрагивает калиевый полевой шпат (реакция по типу 2.3) и плагиоклаз (2.4):



Значительная часть калия, освобождающегося при альбитизации калиевого полевого шпата, обычно выносится за пределы гранитоидного массива во вмещающие породы. Поэтому здесь увеличивается количество слюды. За счет другой части калия, накапливающегося в зоне альбитизации, часто образуется амазонит с высоким содержанием Rb (до 1,8 % Rb<sub>2</sub>O). Этот минерал слагает крупнокристаллические гнезда и иногда гигантозернистые жилы.

Высвобождающийся при альбитизации плагиоклаза кальций связывается во флюорите  $\text{CaF}_2$  (фтор содержится в составе летучих компонентов). Количество кварца или остается неизменным, или несколько снижается. В целом получается осветленная (лат. *albus* – белый) порода, состоящая преимущественно из альбита и кварца, хорошо заметная на фоне неизменных гранитов в виде пятен или линейных зон. Альбитизация, как правило, сопровождается уменьшением зернистости породы – исходный среднезернистый биотитовый гранит становится мелкозернистой породой. Темноокрашенный биотит обычно замещается более светлыми мусковитом или хлоритом.

Кроме K, Na и F альбитизирующие флюиды несут такие элементы, как Li, Rb, Be, Nb, Ta, Zr, Hf, TR. В апогранитах эти элементы накапливаются и нередко дают промышленные месторождения. Например, до 80 % Nb добывается из апогранитов Северной Нигерии. Так как перечисленные химические элементы в земной коре встречаются в небольших количествах, то наряду с термином «апограниты» как синоним нередко используют термин «редкометальные граниты». Минералы апогранитов приведены в прил. 1.5.

*Грейзенизация.* Грейзены (нем. *greisen* – расщепление) – метасоматические постмагматические породы, которые образуются при воздействии на алюмосиликатные породы пневматолитово-гидротермальных растворов, отделившихся при кристаллизации гранитной магмы. Принципиальное отличие грейзенов от апогранитов в том, что здесь наиболее активным элементом является калий, а не натрий (апограниты). Такая последовательность активности химических элементов обусловлена тенденцией уменьшения температуры минералообразования, которая в общем случае имеет вид «кристаллизация гранитов → пегматиты → апограниты → грейзены → гидротермальный процесс». Более позднее образование грейзенов подтверждается их развитием по апогранитам. Процесс грейзенизации протекает при температуре ~ 600–375 °C. Так же как и апограниты, грейзены локалируются в апикальных (верхних) частях гранитоидного массива.

При грейзенизации образуется большое количество светлой слюды – мусковита, содержащего в катионной группе до 12 %  $\text{K}_2\text{O}$ . Этим минералом в первую очередь замещается биотит (темная, часто черная слюда), затем калиевые полевые шпаты и кислый плагиоклаз. Высвобождающийся кальций плагиоклаза, как и в апогранитах, связывается в минерал флюорит  $\text{CaF}_2$ . В результате грейзенизации гранит преобразуется в кварц-мусковитовый агрегат светлого или светло-серого цвета. Типичны обогащенные фтором и бором топаз и турмалин. Летучие компоненты приносят в грейзены такие элементы, как Sn, W, Be, Mo, Bi, Ta, Nb. Поэтому здесь наряду с отмеченными минералами образуются касситерит  $\text{SnO}_2$ , танталит-колумбит  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ , берилл  $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , вольфрамит  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ , молибденит  $\text{MoS}_2$ , висмутин  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , арсенопирит  $\text{FeAsS}$ .

Грейзенизация нередко распространяется во вмещающие породы. При этом часто образуются тела, которые называются *штокверки*. В данном случае их минерализация такая же, как и в грейзенах гранитоидов. В общем случае (не только при грейзенизации) штокверк – тело неправильной формы, в котором горная порода пронизана густой сетью различно ориентированных жил и прожилков рудных минералов. Минералы грейзенов указаны в прил. 1.6.

*Контактово-метасоматические процессы (скарнообразование)*. Эти процессы протекают на границе магмы и вмещающих ее пород. Отсюда первая часть термина – контакт различных сред. Минералообразование происходит при активном обмене компонентами между магмой и вмещающими породами – вторая часть термина – метасоматоз. Необходимыми и достаточными условиями для минералообразования по рассматриваемому генетическому типу являются:

- резкое отличие составов магмы и вмещающих пород. В образовавшейся при этом неравновесной системе работа по образованию новых минералов происходит в соответствии с принципом минимизации свободной энергии;
- наличие флюидов, которые переносят компоненты между неравновесными составляющими системы «магма – вмещающие породы».

*Скарнообразование* – наиболее распространенный и изученный тип в данной группе процессов. Скарн (швед. skarn – грязь, отбросы – первоначально местное название рудовмещающих и сопутствующих рудам темноцветных пород) – породы, образующиеся метасоматическим путем на контакте карбонатных вмещающих пород с магматическими, чаще всего кислыми, гранитоидными расплавами (породами, рис. 2.4). Отмечены скарны и на контактах карбонатных пород с ультраосновными, основными, щелочными магмами. Но степень неравновесности «магма – вмещающая порода» наибольшая в системе «кислая магма – карбонатная порода». Поэтому именно здесь реакции метасоматоза наиболее интенсивны. Зона изменения минерального состава от контакта в сторону интрузии называется «эндоскарн»; в сторону вмещающей породы – «экзоскарн». Мощность первой зоны – от сантиметров до первых метров; мощность второй может достигать сотен метров.

В зависимости от состава вмещающих карбонатных пород выделяют скарны двух типов – магнезиальные и известковые.

Магнезиальные скарны образуются на контакте с магнезиальными карбонатными толщами – доломитами, доломитовыми мраморами. Поэтому для них характерна ассоциация минералов, богатых Mg, или одновременно Mg и Ca – форстерит, флогопит, шпинель, диопсид, энстатит, тремолит и некоторые другие минералы.

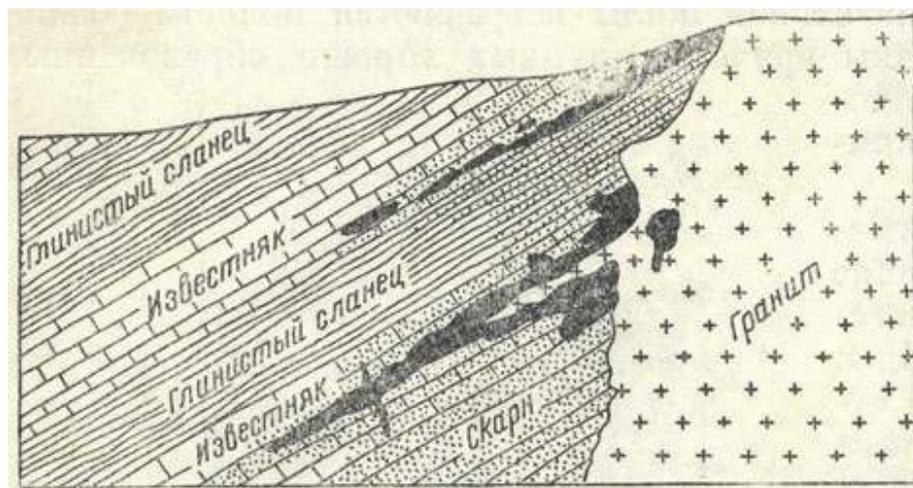


Рис. 2.4. Геологический разрез одного из скарновых железорудных месторождений [5]: черное – железная руда, представленная магнетитом

Известковые (известковистые) скарны формируются на контакте с мраморизованными известняками и мраморами, поэтому здесь преобладают минералы, обогащенные Са – волластонит, гроссуляр-андрадит, диопсид-геденбергит, везувиан, эпидот и некоторые другие минералы (прил. 1.7).

Температура скарнообразования различна. Для магнезиальных скарнов она составляет 850–650 °С, известковых – 800–400 °С. Непосредственно у контакта при максимальном прогреве температура может подниматься до 1 000 °С.

При остывании зоны контакта в скарнированных породах развивается трещиноватость. В трещины начинают поступать сначала пневматолитово-гидротермальные, а затем гидротермальные растворы, которые отделяются при кристаллизации магматических пород. Растворы активно изменяют более ранние скарновые минералы, поэтому в образовании скарнов различают собственно скарновый этап и этап более поздних, главным образом гидротермальных образований. Происходит как перекристаллизация скарновых, так и отложение в скарнах гидротермальных минералов, компоненты которых приносятся растворами из магматического очага. За счет гидротерм формируются важные в промышленном отношении минералы, такие как шеелит  $\text{Ca}[\text{WO}_4]$ , молибденит, минералы Be, Sn, Fe, Co, Pb + Zn, Cu, самородное золото.

В зависимости от преобладающей концентрации полезных компонентов среди скарновых месторождений выделяют:

- железорудные (магнетитовые) скарны – горы Магнитная, Высокая, Благодать, Верблюжка (Урал), Соколово-Сарбайское месторождение (Казахстан), скарны Горной Шории, группа сравнительно небольших по запасам месторождений юга Красноярского края и др.;

- меднорудные скарны (с халькопиритом, борнитом, халькозином) – Хакасия;
- вольфрамоносные скарны (с шеелитом) – Майхура, Чорух-Дайрон, Лянгар (Средняя Азия), Тырнауз (Кавказ);
- скарны с полиметаллическим оруденением (сфалеритом, галени- том) – Тетюхе или Дальнегорское (Приморье);
- скарны с кобальтовым оруденением (кобальтином  $\text{CoAsS}$ ) – Даш- кесан (Азербайджан);
- золоторудные скарны – Горная Шория и Алтай;
- бороносные скарны (с людвицитом  $(\text{Mg,Fe})_2\text{Fe}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ ) – Якутия, Горная Шория.

*Гидротермальные процессы.* Этот генетический тип завершает магма- тический этап и связан с гидротермами – минералообразование, обуслов- ленное геологической деятельностью нагретых вод. Гидротермальные рас- творы, обособившиеся от магмы на последней стадии ее кристаллизации, называются магматогенными, или ювенильными водами. Как правило, наи- более богаты водой кислые магмы, тогда как основные и ультраосновные являются более «сухими». Ювенильные воды не единственный источник гидротермальных растворов. Существенную роль в их формировании игра- ют поверхностные воды, просачивающиеся вглубь земной коры и нагреваю- щиеся за счет тепла магматического очага. Такие воды называются метеор- ными. Они содержат ряд компонентов, присутствие которых обусловлено эк- зогенными процессами и промышленной деятельностью человечества (антропогенной деятельностью). Например, содержание ртути в поверхно- стных водах за счет такой деятельности сопоставимо с годовой мировой добычей этого металла. Значительное количество воды освобождается при обезвоживании осадочных и других пород при погружении их на глубину в ходе метаморфических процессов. Эти воды называются метаморфоген- ными и также участвуют в гидротермальном минералообразовании. Сле- довательно, рассматриваемый процесс обусловлен совокупной деятельно- стью ювенильных, метеорных и метаморфогенных вод. Гидротермы, отде- лившиеся от магматического очага (ювенильные), первоначально кислые (низкое значение pH), обогащены летучими компонентами (в первую оче- редь, HCl и HF) и содержат элементы, не вошедшие в состав пороодообра- зующих минералов – W, Mo, Sn, Be, U, Cu, Zn, Pb, Au, Ag, Bi и др.

Состав гидротерм, формирующихся за счет метеорных вод, обуслов- лен первоначальным составом поверхностных вод, а также компонентами, растворяемыми в этих водах при их прохождении через породы, сквозь ко- торые они фильтруются.

Состав метаморфогенных вод определяется составом пород, подвер- гаемых метаморфизму.

Исследования гидротермальных растворов показали, что ими хорошо переносится кремнезем  $\text{SiO}_2$  в форме кварца и халцедона – типичные минералы гидротермальных образований; и очень плохо –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – алюмосиликаты и силикаты алюминия встречаются здесь редко. В общем случае гидротермы переносят компоненты в форме хорошо растворимых комплексных соединений, коллоидных и истинных (ионных) растворов. Для продуктов гидротермальной деятельности обычно образование минералов, содержащих Cu, Pb, Zn, Hg, Au, Fe, Co, Ni, As, Sb, Bi, а также Sn, W, Mo, U, иногда Mn. Кроме того, характерны элементы, называемые в геологии щелочными и щелочноземельными – Na, K, Ca, Mg, Ba.

Минералообразование из гидротерм связано с такими параметрами, как кислотность-щелочность среды pH, окислительно-восстановительный потенциал  $Eh$ , температура  $T$  и давление  $P$ . Эти величины изменяются по мере движения гидротерм через вмещающие породы. Пример зависимости минералообразования от параметров среды – из химически нейтральных гидротерм (pH = 7) отлагаются преимущественно карбонаты, а не какие-либо другие минералы. Еще пример – изменение  $Eh$  за счет увеличения концентрации кислорода в гидротермах при их движении к поверхности влечет за собой окисление аниона  $\text{S}^{2-}$  до  $\text{SO}_4^{2-}$ . В результате кроме сульфидов начинают образовываться сульфаты, например барит  $\text{Ba}[\text{SO}_4]$ , который является типичным минералом гидротермальных образований.

*Кисотно-щелочной баланс (pH) определяется количественным соотношением свободных положительных ( $\text{H}^+$ ) и отрицательных ( $\text{OH}^-$ ) ионов. Когда в воде больше свободных ионов водорода ( $\text{H}^+$ ), такая вода имеет щелочную реакцию pH > 7. Кровь человека щелочная (pH = 7,35–7,45). Вода, называемая «живой», имеет щелочной pH, равный примерно pH нашей крови. Когда в воде больше свободных ионов ( $\text{OH}^-$ ), такая вода имеет кислую реакцию или pH < 7. Для воды, называемой «мертвой», pH = 3–4. В химически чистой дистиллированной воде ионы уравновешены. Она нейтральна и имеет pH = 7.*

*Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП,  $Eh$  или  $E_h$ ), называемый также редокс-потенциал, характеризует степень активности электронов в реакциях, связанных с их присоединением или отдачей. При окислительном  $Eh$  вода отнимает электроны у всего, с чем соприкасается (например у бактерий, микробов или вирусов). Этим объясняются бактерицидные и дезинфицирующие свойства такой воды при применении ее в медицине. При восстановительном  $Eh$  вода отдает электроны веществам, с которыми вступает в реакцию (восстанавливает, «оживляет» их). В природной воде значения  $Eh$  колеблются от –400 до +700 мВ (милливольт).  $Eh$  водорода равно нулю. При положительном  $Eh$  (~ +100 и более милливольт) свойства воды окислительные. Характерно для поверхностных и близпо-*

*верхностных вод. При отрицательном Eh (~ -50 милливольт и менее) свойства воды восстановительные. Типично для зоны застойных подземных вод.*

Относительно температурного интервала гидротермального минералообразования у исследователей в современной геологии нет единого мнения. Поэтому укажем интервал, включающий крайние граничные цифры – от 400 до 50 °С. В зависимости от изменения температуры в гидротермальных отложениях формируются либо различные минералы, либо полиморфные модификации минералов.

Давление в рассматриваемом процессе изменяется от литостатического в области формирования гидротерм (верхний предел) до одной атмосферы в поверхностных условиях (нижний предел). Эти изменения также влияют на образование определенных минералов. Например, при высоком давлении растворенная в гидротермах углекислота  $H_2CO_3$ , связываясь с Са, кристаллизуется в форме соединения  $Ca(HCO_3)_2$ . При резком уменьшении давления за счет образования трещин, связывающих область формирования гидротерм с близповерхностными зонами, происходит реакция разложения  $Ca(HCO_3)_2$  с образованием минерала кальцит  $CaCO_3$ , свободной двуокиси углерода  $CO_2$  и воды  $H_2O$ .

По морфологии для гидротермальных отложений наиболее характерны жилы. Жила в геологии – протяженное в двух направлениях геологическое тело, образовавшееся либо в результате заполнения трещинной полости минеральным веществом или горной породой, либо вследствие метасоматического замещения горных пород вдоль трещин минеральными веществами. В соответствии с этим определением выделяют два способа образования гидротермальных жил:

- путем заполнения открытых трещин отлагающимися из раствора минералами. В этом случае идет последовательное нарастание минерального вещества на стенки трещины и рост от них к центру на свободное пространство – секреторный тип отложений. Контакт с вмещающими породами, как правило, четкий, хорошо выраженный. Для характеристики строения жил этого типа часто используют термины «осевая часть жилы» (термин в пояснении не нуждается) и «зальбанды» (нем. горный термин) – боковые поверхности жилы, отделяющие ее от вмещающих горных пород. Нередко термин «зальбанды» распространяется на прилегающие к жиле небольшие по мощности зоны вмещающих пород, когда в этих зонах концентрируются рудные минералы;
- путем метасоматического преобразования вмещающих пород. В этом случае гидротермальные растворы, просачиваясь вдоль тонких (часто капиллярных) трещин, взаимодействуют с минера-

лами вмещающих пород, обуславливая процесс метасоматоза. Формируются зоны – гидротермальные жилы, минеральный состав которых отличается от состава вмещающих пород. Рост минералов здесь происходит от осевой части жилы (капиллярной трещины) в сторону вмещающей породы, т. е. от центра к периферии – конкреционный тип отложений. Контакты таких жил с вмещающими породами нечеткие, расплывчатые.

По температуре образования среди гидротермальных отложений выделяют:

- высокотемпературные (гипотермальные) ~ 300–400 °С;
- среднетемпературные (мезотермальные) ~ 150–350 °С;
- низкотемпературные (эпитермальные) – менее 200 °С.

В зависимости от источника растворов и области минералообразования гидротермальные отложения подразделяются на три типа – плутогенный (связанный с интрузивным магматизмом), вулканогенный и телетермальный.

*Плутогенный тип.* Гидротермы связаны с магматическими очагами. Минералообразование происходит в глубинных частях земной коры, часто недалеко от материнской интрузии (рис. 2.5). Образуются минералы преимущественно высоко- и среднетемпературной гидротермальной минерализации.

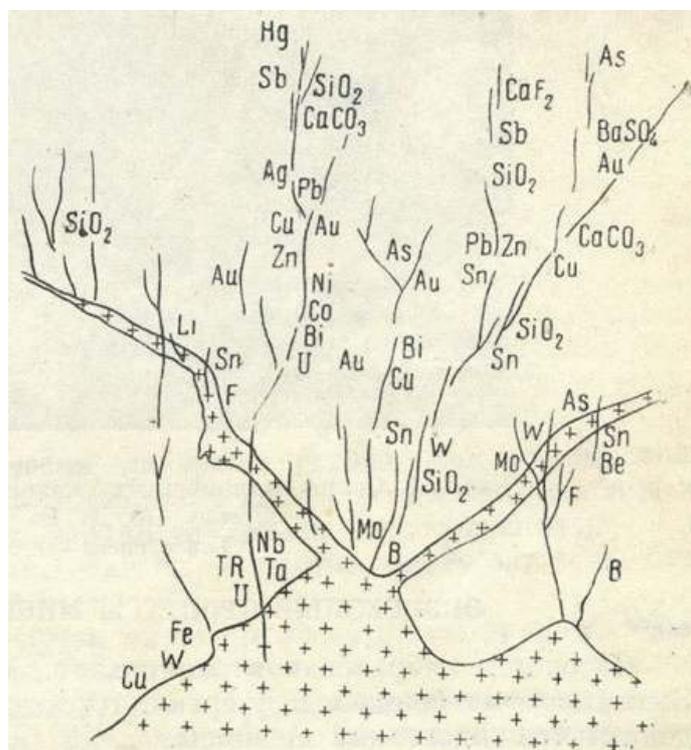


Рис. 2.5. Гидротермальное минералообразование по плутогенному типу [5]

К рассматриваемому типу относятся высокотемпературные кварцевые жилы, пространственно и генетически тесно связанные с грейзенами и имеющие аналогичную минерализацию – касситерит, вольфрамит, молибденит, берилл, висмутин. Из нерудных минералов основным является жильный кварц, обычен флюорит, иногда топаз. В зальбандах жил часто присутствуют мусковит, калиевый полевой шпат.

К среднетемпературному плутогенному типу относятся карбонатные и кварц-карбонатные жилы с минералами Ag, Co, Ni, Bi, U (Рудные Горы в Чехии и Германии). Сюда же включают минерализацию Co-Ni-As формации (Хову-Аксы, Тува), Ag-Co-Ni формации (Онтарио, Канада). Среднетемпературными являются многочисленные полиметаллические (Zn, Pb, Cu, часто с Ag) месторождения (Рудный Алтай, Забайкалье, Северный Кавказ) и полиметаллическая минерализация, наложенная в гидротермальную стадию на скарны – Тетюхе (Приморье). К средневысокотемпературным относятся золотокварцевые месторождения Якутии, Северо-Востока России.

*Вулканогенный тип.* Ассоциации минералов формируются за счет гидротерм, связанных с близповерхностными магматическими очагами, нередко имеющими выход на поверхность (вулканами). Существенная роль в формировании таких гидротерм принадлежит метеорным водам. Минералообразование идет в близповерхностных условиях, т. е. при быстром снижении температуры и частых тектонических подвижках, способствующих резкому уменьшению давления. Это сказывается на морфологии образующихся минералов – характерны мелкозернистые до колломорфных агрегаты, частое образование халцедона или халцедоновидного кварца, пространственное совмещение как высокотемпературных (касситерит, вольфрамит), так и низкотемпературных минералов. В целом, однако, преобладает низкотемпературная минерализация, и лишь некоторые месторождения относятся к высоко-среднетемпературным.

Особый случай в рассматриваемом генетическом типе минералообразования представляют колчеданные залежи субмаринного происхождения. Источником рудного вещества здесь является вулканический материал (пепел, газы), отлагающийся на дне морей вблизи действующих вулканов или выносимый при подводных извержениях. В дальнейшем рудное вещество перераспределяется под воздействием низкотемпературных растворов, циркулирующих в таких вулканогенно-осадочных толщах. *Колчедан* – общее название руд, состоящих преимущественно из сернистых (сульфидных) минералов. Submarine geology – подводная геология.

Примеры вулканогенных гидротермальных образований:

- кварц-халцедоновые жилы с золотом (Балей, Забайкалье);
- оловоносные и олово-висмутовые жилы (Приморье);

- медно-порфировое и молибденовое оруденение в кварцевых порфирах или близповерхностных гранитах (Сорское месторождение, Хакасия);
- колчеданные залежи субмаринного характера, иногда с золотосодержащим пиритом (Урал);
- антимонит-вольфрамитовые жилы (Зопхито, Северный Кавказ);
- кратерно-озерные отложения серы с реальгаром  $As_4S_4$ , аурипигментом  $As_2S_3$ .

*Телетермальный тип.* Эти гидротермальные образования не имеют видимой связи с магматизмом. Принято считать, что отложения сформированы растворами, далеко ушедшими от непосредственного источника. Такая минерализация нередко приурочена к зонам глубинных разломов. Обычно жилы телетермального типа просты по химическому составу. К этому типу относятся месторождения ртути (минерал киноварь  $HgS$ ), сурьмы (минерал антимонит  $Sb_2S_3$ ), сурьмяно-ртутные, часто присутствуют минералы мышьяка (арсенопирит  $FeAsS$ , реальгар  $As_4S_4$  и др.) – Хайдаркан, Кадамджай (Средняя Азия), Акташ (Горный Алтай), Терлиг-Хая (Тува), Никитовское (Украина).

По температурам образования телетермальные ассоциации низкотемпературные, о чем свидетельствует одновременное с рудными минералами образование халцедоновидного кварца.

*Гидротермальные метасоматиты.* Это особый случай гидротермального минералообразования. Характеризуется формированием обширных ореолов метасоматически измененных вмещающих пород на путях движения гидротерм. Не следует путать эти ореолы с гидротермальными жилами, образовавшимися путем метасоматоза по тонким капиллярным трещинам. Жила по морфологии представляет собой геологическое тело, развитое в двух направлениях – по длине и ширине. Морфология метасоматических ореолов самая разнообразная. Они занимают весь объем вмещающих пород, что позволяет использовать их как критерий для поиска гидротермальных жил. Охарактеризуем некоторые часто встречаемые в природе процессы формирования гидротермальных метасоматитов.

**Образование вторичных кварцитов.** Когда обогащенные летучими компонентами ( $HF$ ,  $SO_2$ ,  $HCl$ ) кислые растворы взаимодействуют с алюмосиликатными породами в близповерхностных условиях, происходит вынос щелочей, кальция и других компонентов этих пород. На месте остаются лишь самые инертные – кремнезем, глинозем, окись титана. Так на месте кислых эффузивов возникают вторичные кварциты – близповерхностные аналоги грейзенов. Они имеют зональное строение, а в наиболее «проработанных» участках за счет избытка глинозема образуются корунд  $Al_2O_3$ , диаспор  $AlO(OH)$ . Затем формируется зона андалузита  $Al_2[O/SiO_4]$  (или силлиманита  $Al_2[O/SiO_4]_3$ ), которая сменяется обогащенными кварцем

породами, напоминающими обычные кварциты. В наименее прогретых участках образуются каолинит  $Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8$ , пирофиллит  $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ , серицит (тонкочешуйчатая разновидность мусковита  $KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2$ ), алунит  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ . Именно таким образом сформировалось месторождение поделочного пирофиллита в Туве.

**С е р и ц и т и з а ц и я.** Этот процесс представляет собой низкотемпературный аналог грейзенизации – воздействие на алюмосиликатные породы пневматолитово-гидротермальных растворов, отделившихся при кристаллизации гранитной магмы. Сопровождается образованием большого количества серицита (греч. *serikys* – шелковый, по характерному шелковистому блеску) – мелкочешуйчатой разновидности мусковита. Данный минерал формируется за счет алюмосиликатов вмещающих пород, прежде всего полевых шпатов.

**Э п и д о т и з а ц и я.** Низкотемпературное гидротермальное метасоматическое изменение, характерное для тектонических зон дробления (пути движения растворов) силикатных пород, обогащенных кальцием. За счет высокого содержания этого компонента в значительных количествах образуется эпидот  $Ca_2FeAl_2[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$ . Измененные в ходе процесса породы приобретают характерный для данного минерала зеленоватый оттенок, а иногда формируются породы, почти полностью состоящие из мелкозернистого эпидота – эпидозиты. Процесс широко распространен при изменении плагиоклазов основных магматических пород.

**Б е р е з и т и з а ц и я.** Гидротермальное метасоматическое изменение алюмосиликатных пород, при котором образуется ассоциация серицит + кварц + пирит + анкерит  $CaFe[CO_3]_2$ . Процесс нередко сопровождает гидротермальные месторождения золота; назван по Березовскому месторождению на Урале. Пирит здесь бывает золотосодержащим. Иногда березитизация является поисковым признаком на вольфрамовое, молибденовое и медное оруденение.

**Л и с т в е н и т и з а ц и я.** Гидротермальное низкотемпературное метасоматическое изменение ультраосновных пород, при котором образуются кварц-карбонатные метасоматиты с ярко-зеленой хромсодержащей слюдой – фукситом  $KaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ . Обычна примесь рудных минералов – пирита и гематита. Нередко листвениты сопровождают гидротермальное золотое оруденение.

**Х л о р и т и з а ц и я.** Чрезвычайно широко распространенное гидротермальное метасоматическое изменение пород, сопровождающее многие низкотемпературные гидротермальные жилы. Хлорит  $(Mn,Al)_6(OH)_8(Si,Al)_2$  (греч. *хлорос* – зеленый, за окраску) образуется преимущественно за счет биотита.

**С е р п е н т и н и з а ц и я, о т а л ь к о в а н и е.** Гидротермальное метасоматическое изменение ультраосновных пород. Может быть автомета-

морфическим, но может протекать и при воздействии гидротермальных растворов, связанных с более поздними, обычно кислыми, интрузиями. Характерно образование значительных количеств серпентина  $Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8$  и талька  $Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2$ .

**Пропилитизация.** Это сложный комплекс гидротермальных метасоматических изменений вулканических пород в областях активного вулканизма. Связан с изменением состава гидротермальных растворов от кислых до щелочных. Главные минералы пропилитов – альбит, хлорит, кальцит, пирит, кварц. Обычны пренит  $Ca_2Al(Al, Si_3O_{10})(OH)_2$ , эпидот, актинолит  $Ca_2(Mg, Fe)_5(OH, F)_2(Si_4O_{11})_2$ , серицит, адуляр  $KAlSi_3O_8$  (разновидность полевого шпата), цеолиты. После пропилитизации часто образуются секущие кварцевые жилы или зоны окварцевания, сопровождающиеся кварц-пирит-серицитовыми и другими метасоматитами. Наблюдаются переходы от пропилитов к вторичным кварцитам.

*Цеолиты – группа минералов подкласса каркасные силикаты. Как правило, в состав кристаллической структуры цеолитов входит вода, называемая цеолитной.*

Кроме перечисленных выше к низкотемпературным гидротермальным метасоматическим изменениям вмещающих пород относятся процессы, названия которых происходят от названия минерала (класса, группы минералов), образующегося в значительных количествах. Это карбонатизация, кремнение, каолинизация, алунитизация и т. п.

Гидротермальные метасоматиты имеют самостоятельное значение как полезные ископаемые. Например, месторождения нерудного сырья – каолиниты для фарфоровой промышленности, талька – для использования в медицине, пирофиллита – поделочный камень и т. д.

В целом гидротермальная минерализация обуславливает формирование промышленных концентраций многих полезных компонентов. Из месторождений данного генетического типа добывается около 70 % мировой добычи молибдена, вольфрама, олова; 50 % добычи меди и многое другое. Минералы гидротермальных ассоциаций приведены в прил. 1.8.

**Метаморфические процессы.** Метаморфизм (греч. *metamorphoōmai* – преображаюсь, подвергаюсь превращению) – изменения строения, минерального и химического состава горных пород в земной коре и мантии под воздействием флюидов, температуры и давления. Обусловлены эти изменения совокупностью процессов приспособления подвергающейся метаморфизму породы (протолита) к новым термодинамическим условиям, отличным от первоначальных условий ее образования.

**Региональный метаморфизм.** Название связано с тем, что изменениям подвергаются большие области (регионы) горных пород. Основными факторами, определяющими степень метаморфизма, являются температура,

литостатическое давление, наличие флюидов и их давление – давление жидкости и газов в трещинно-поровом пространстве массива горных пород. Верхний температурный предел – интервал  $\sim 700\text{--}1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$  – температура плавления в зависимости от состава и других параметров, подвергающейся метаморфизму породы. Литостатическое давление значительно колеблется, достигая десятков тысяч атмосфер на больших глубинах. Давление флюидов (флюидное давление) в верхних слоях земной коры при открытом на дневную поверхность трещинно-поровом пространстве определяется весом столба жидкости, т. е. изменяется с глубиной по гидростатическому закону. Для участков локально закрытого или резко изменяющегося объема трещинно-порового пространства, либо изменяющейся проницаемости горных пород оно может быть больше веса столба жидкости для данной глубины.

Приведем общие тенденции в процессах минералообразования при региональном метаморфизме:

- с увеличением температуры уменьшается роль воды и двуокиси углерода в образовании минералов;
- возрастание давления обуславливает увеличение плотности образующихся минералов.

Состав образовавшихся при метаморфизме пород является относительно стабильным в границах определенных значений температуры и давления. В соответствии с этим введено понятие «фа́ция метаморфизма» («метаморфическая фа́ция») – совокупность метаморфических горных пород различного состава, отвечающих определенным условиям образования по отношению к основным факторам метаморфизма (рис. 2.6). Впервые это понятие сформулировано финским геологом Пентти Эскола (1883–1964) в начале XX века.

Название фации обычно соответствует названию главных типов метаморфических пород, устойчивых в данных термодинамических условиях. Обозначаются они также по названию типичных метаморфических минералов и их парагенезисов, например – ставролитовая, андалузитовая, силлиманитовая, кианитовая и др.

Укажем фации регионального метаморфизма широко распространенных в природе алюмосиликатных пород [33; 46]:

- цеолитовая фа́ция низких температур ( $100\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ ) и низких давлений ( $(0,1\text{--}2)\times 10^8\text{ Па}$ ) с развитием минералов группы цеолитов наряду с глинистыми минералами, карбонатами, кварцем и др. Типичные представители пород – глинистые сланцы, серпентиниты;
- фа́ция зеленых сланцев ( $250\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$  и  $(0,5\text{--}3)\times 10^8\text{ Па}$ ), представленная широким развитием хлоритов, серпентина, талька, эпидота, серицита, кварца, карбонатов. Типичные породы – различные зеленые сланцы;

- амфиболитовая фация (450–700 °С и  $(2-6) \times 10^8$  Па) с обычными роговообманково-плагиоклазовыми ассоциациями. Типичные породы – разнообразные кристаллические сланцы, гнейсы, амфиболиты;
- гранулитовая фация (650–1 000 °С и  $(5-15) \times 10^8$  Па), устанавливаемая по присутствию ряда минеральных ассоциаций (силлиманит + ортоклаз; гиперстен + ортоклаз; силлиманит + гиперстен и др.). В этих условиях не могут существовать минералы, содержащие воду. Поэтому для данной фации обычны плотные и тяжелые породы. Типичные породы – гранулиты и эклогиты.

Кроме перечисленного нормального ряда фаций регионального метаморфизма с тенденцией непрерывного увеличения температуры и давления с глубиной, выделяется глаукофановая фация, характеризующаяся сравнительно низкими температурами (300–450 °С) и высокими давлениями  $(4-10) \times 10^8$  Па. В вещественном составе преобладают специфические минералы высоких давлений (глаукофан, лавсонит и др.). Типичные породы – голубые (глаукофановые) сланцы.

Минералы фаций регионального метаморфизма приведены в прил. 1.9.

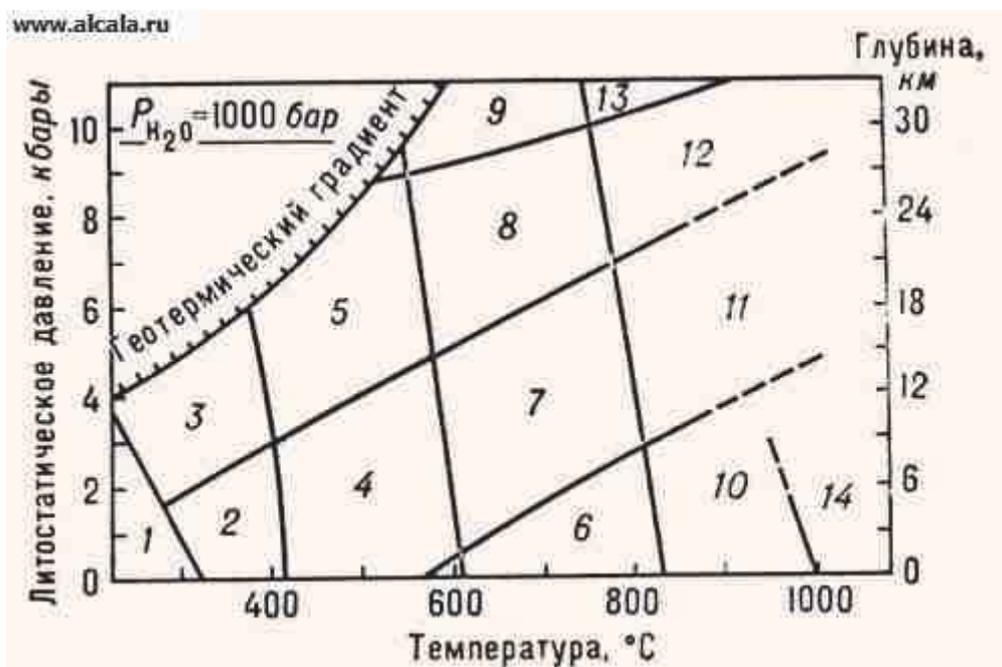


Рис. 2.6. Иллюстрация к понятию «фация метаморфизма» [33]. Цифрами внутри поля диаграммы обозначены различные метаморфические фации. Сплошные и пунктирные линии внутри поля диаграммы – термодинамические границы устойчивости метаморфических фаций. Флюидное давление ( $P_{H_2O} = 1000$  бар) – для данной диаграммы величина постоянная

Региональному метаморфизму подвергаются не только наиболее широко распространенные алюмосиликатные, но и любые другие породы. Укажем типичные минералы этого типа метаморфизма других (не алюмосиликатных), но также широко распространенных в природе пород.

**Карбонатные породы.** При метаморфизме известняков (реже доломитов) образуются мраморы (греч. *marinos* – блестящий) – кристаллически-зернистая мономинеральная метаморфическая порода, состоящая из кальцита. Когда исходная карбонатная порода содержит значительное количество доломита (обогащена Mg), а также прослой песка, глин, то при метаморфизме образуются кальцифиры – породы, состоящие из кальцита и магнезиальных минералов, аналогичные по ассоциации магнезиальным скарнам. Типичная парагенетическая ассоциация – кальцит, форстерит, диопсид, флогопит.

**Кремнистые и железистые осадочные породы.** При метаморфизме этих геологических образований формируются *железистые кварциты (джеспилиты)* – тонкослоистые породы, состоящие в основном из магнетита, гематита и кварца. Иногда встречается щелочной амфибол и некоторые железистые силикаты, например фаялит. Такие образования характерны для высокой стадии метаморфизма и на всем земном шаре приурочены к докембрийским образованиям. В России это руды Курской магнитной аномалии, на Украине – Кривой Рог, в США – месторождения Верхнего Озера.

При метаморфизме *осадков с высоким содержанием  $Al_2O_3$*  (бокситы, древние коры выветривания латеритного типа) возникают высокоглиноземистые продукты – андалузит-кианитовые сланцы (иногда с диаспором), силлиманитовые сланцы, а также корундсодержащие породы (в основном за счет бокситов) – наждаки. *Наждак* – горная порода, представляющая собой ассоциацию мелких зерен корунда с другими минералами.

При метаморфизме *древних россыпей* образуются месторождения типа Витватерсранд (ЮАР) – с уранинитом, самородным золотом – *метаморфизованные золотоносные конгломераты*.

При метаморфизме *продуктов разложения организмов* образуются каменные угли, антрациты, шунгиты (метаморфические породы, содержащие скрытокристаллический углерод), переходящие затем в графит. Минералы железистых кварцитов и наждаков представлены в прил. 1.10.

*Контактовый метаморфизм (ороговикование).* В общем случае контактовый метаморфизм – изменение минерального состава и/или перекристаллизация минералов горной породы на ее контакте с внедрившимся магматическим телом. Изменение минерального состава горной породы происходит за счет привноса и выноса компонентов флюидами. Такие процессы минералообразования называются контактово-метасоматическими (см. *пнев-*

*матолитово-гидротермальные и метасоматические процессы*). Здесь рассмотрен вариант взаимодействия сред «магма – вмещающие породы», когда основной фактор минералообразования и перекристаллизации – температурное воздействие магмы. При таком типе контактового метаморфизма (иногда его определяют как контактово-термальный) образуются *роговики* – плотные, тонкозернистые горные породы. Минералообразование происходит без изменения химического состава подвергающейся метаморфизму породы, т. е. в данном случае метаморфизм является изохимическим. Отсюда химический состав вновь образованных минералов роговиков полностью определяется химическим составом минералов подвергающихся метаморфизму пород.

Карбонатные породы превращаются в контактовые мраморы. Отличие этих мраморов от мраморов, образующихся при региональном метаморфизме, – тонкозернистое строение. По мере увеличения в карбонатных породах глинистой составляющей (переход к мергелям) образуются роговики с волластонитом, оливином, шпинелью и карбонатами.

Глинистые породы превращаются в роговики, содержащие кордиерит, андалузит, силлиманит, гранат, биотит, полевые шпаты.

Базальты и их туфы, а также граувакки переходят в роговики с пироксенами, основным плагиоклазом, роговой обманкой. Граувакка – темнокрасная осадочная горная порода, состоящая из мелких слабо окатанных обломков главным образом метаморфических и магматических пород.

Высокоглиноземистые породы, как и при региональном метаморфизме, преобразуются в наждаки.

Наиболее низкотемпературными образованиями являются мусковитовые роговики; при средних температурах образуются амфиболовые роговики. При более сильном прогреве в роговиках появляются пироксены. Для самых высокотемпературных пород контактово-термального метаморфизма характерны спуррит (сперрит)  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{CO}_3)$  и мервинит  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ , образующиеся по карбонатным и силикатно-карбонатным породам. Минералы этого типа метаморфизма приведены в прил. 1.11.

### 2.3.2. Экзогенные процессы минералообразования

Эти процессы протекают либо на поверхности Земли, либо в непосредственной близости от нее. Их главные факторы – наличие свободного кислорода, двуокиси углерода, воды, значительные перепады температур (сезонных и суточных) – до 100 °С. Минералообразование происходит в условиях низких температур и давлений.

**Процессы выветривания и окисления.** Здесь разделение понятий «выветривание» и «окисление» – особенность геологической терминологии. В обоих случаях суть одна и та же – совокупность сложных процессов

качественного и количественного преобразования горных пород и слагающих их минералов в поверхностных и близповерхностных условиях. Эта совокупность называется *гипергенез*, а область его проявления в земной коре – *зона гипергенеза*. Термин «кора выветривания» относят к преобразованиям силикатных, алюмосиликатных и других пород при гипергенезе; термин «зона окисления» – к рудным (главным образом сульфидным) минералам. Вещественный состав рассматриваемых геологических образований приведен в прил. 2.1.

*Кора выветривания* – континентальная геологическая формация, образующаяся на земной поверхности в результате выветривания горных пород [9]. Общая тенденция ее формирования в зависимости от климата показана на рис. 2.7.

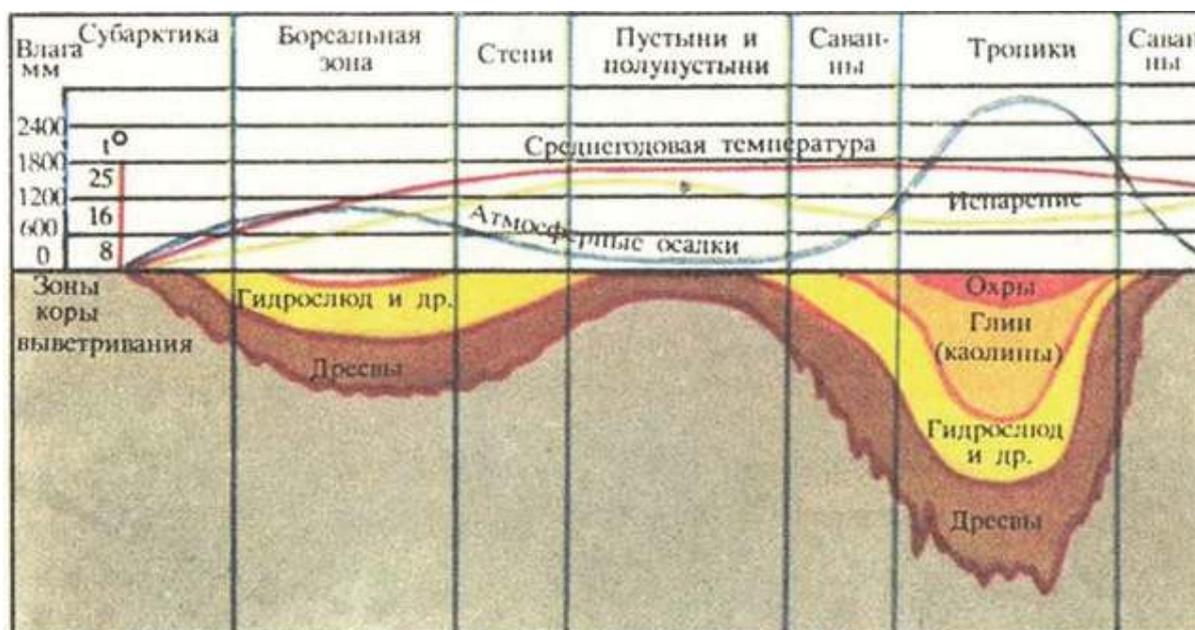


Рис. 2.7. Коры выветривания в различных климатических зонах [11]. Бореальная зона – умеренная температурная зона, в пределах которой сезонные колебания температуры достигают 8–12 °С, средняя температура равна 8–10 °С

Полный, т. е. максимально возможный в природных условиях, профиль коры выветривания приведен на рис. 2.8. Следует понимать, что «полный профиль коры выветривания» – понятие существенно идеализированное. В природе это геологическое образование отмечается редко (в зоне тропиков, рис. 2.7). Обычно кора выветривания – сочетание далеко не всех зон, довольно часто представлена только одной из них.

В табл. 2.4 приведено соответствие названий зон полного профиля коры выветривания в терминологии «Геологического словаря» [15] и «Горной энциклопедии» [22].

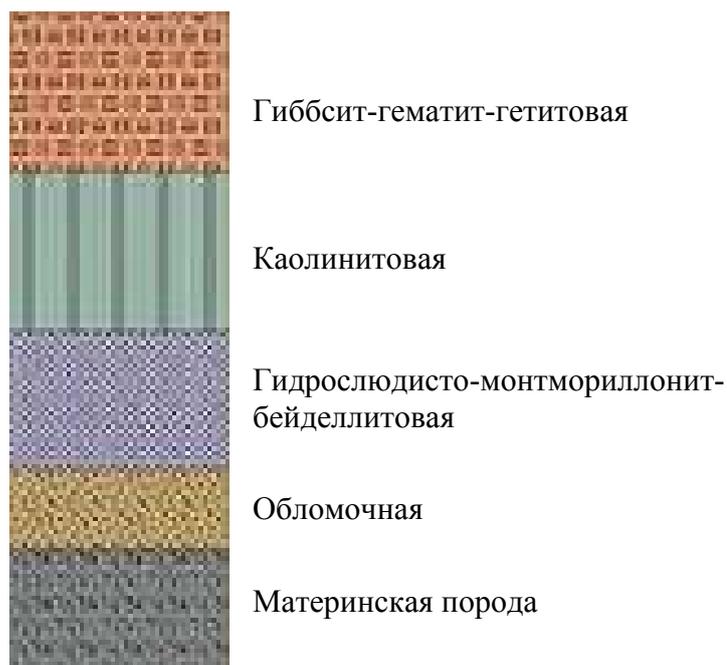


Рис. 2.8. Полный профиль коры выветривания

Таблица 2.4

Соответствие терминологии «Геологического словаря» и «Горной энциклопедии» в названиях зон коры выветривания

Геологический словарь	Горная энциклопедия
Гиббсит-гематит-гетитовая	Окислов и гидроокислов
Каолининовая	Глинистых минералов
Гидроалюдино-монтмориллонит-бейделлитовая	Выщелачивания
Обломочная	Дезинтеграции
Материнская порода	Материнская порода

Для влажного и жаркого климата характерно интенсивное окисление, особенно минералов, содержащих закисные формы элементов, например  $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+3}$  и т. п. Типичен также вынос из пород и минералов кремнезема ( $SiO_2$ ), а также щелочных и щелочноземельных элементов. Выветривание здесь сопровождается глубоким химическим изменением пород (см. рис. 2.7, тропики). Формирующиеся в таких условиях коры называются *латеритными*. В них минералообразование всегда сопровождается накоплением глинистых минералов, например, каолинита. Продукты выветривания отличаются в зависимости от состава исходных пород:

- из ультраосновных пород происходит накопление главным образом окислов и гидроокислов Fe – гематит, лимонит. Иногда так формируются промышленные концентрации Fe, например Елизаветинское месторождение на Урале;

- из основных, средних, кислых или щелочных породах, богатых глиноземом ( $Al_2O_3$ ) накапливаются гидроокислы алюминия – диаспор, гиббсит, бемит. Эти минералы часто формируют скопления – бокситы. Например, месторождения Индии, Гвианы, Австралии;
- для пород, обогащенных марганцем, формируются коры выветривания марганцевого типа. Образуются окислы и гидроокислы марганца – пиролюзит, манганит. Собирательное название состоящих из этих минералов богатых марганцевых руд с гроздевидным концентрически-зональным натечным строением – *псиломелан*. В геологии такой минеральный агрегат часто называют «черная стеклянная голова», а саму кору выветривания – «марганцевая шляпа». Известны промышленные концентрации марганцевых руд, образовавшихся по данному типу – месторождения Ганы, Бразилии.

Интенсивного химического преобразования пород не происходит в умеренном климате. Кремнезем из подвергающихся выветриванию пород не выносятся. Образующиеся продукты отличаются от латеритных кор:

- из ультраосновных пород формируются коры силикатно-никелевого типа. Кремнезем переходит в тонкодисперсную разновидность кварца – халцедон. Образуются глинистые минералы, а также магнетит, окислы и гидроокислы Fe и Mn. За счет никеля, которым богаты эти породы, формируются сложные слоистые силикаты Ni, такие как гарниерит, ревенскит. На Южном и Среднем Урале эти образования используются как руда на никель;
- при выветривании кислых пород возникают коры глинисто-каолинитового типа. Каолинит образуется за счет разрушения полевых шпатов. Граниты превращаются в кварц-каолинитовые образования, мощность которых достигает 100 и более метров, например на Украине;
- из железистых карбонатных отложений формируются коры железистого типа («железные шляпы»), состоящие преимущественно из гидроокислов железа. Пример месторождения образовавшегося по этому типу – Бакальское, Южный Урал;
- в соляных породах галит и сильвин растворяются и выносятся из зоны выветривания. Более труднорастворимые гипс, ангидрит, глинистые минералы остаются на месте. Формируется кора, часто называемая в геологии «гипсовая шляпа».

По степени устойчивости в зоне выветривания месторождения нерудных полезных ископаемых можно разделить на три группы:

- первая группа – практически не изменяющиеся месторождения алмаза, горного хрусталя, граната, корунда, алуниита, диатомита, трепела, песка, гравия, кварцитов и т. д.;

- вторая группа – слабо изменяющиеся месторождения пегматитов, асбеста, различные карбонатные и силикатные породы, глины;
- третья группа – заметно изменяющиеся месторождения угля, серы и солей. В углях возрастает влажность, увеличивается содержание летучих, снижается содержание кокса, возрастает зольность, падает теплотворная способность. Сера неустойчива и окисляется с образованием квасцов, ярозита, гипса. Соли, разлагаясь, формируют «соляную шляпу» известняково-ангидрит-гипсового состава.

*Зона окисления* – интервал по вертикали в теле полезного ископаемого, в пределах которого интенсивно протекают процессы окисления [15; 22]. Формирование ее происходит под воздействием на ранее образованные минералы поверхностных и грунтовых вод, а также кислорода и углекислого газа как растворенных в водах, так и находящихся в атмосфере. Основным процессом, обуславливающим происходящие с минералами изменения, является окисление. По степени устойчивости и характеру изменения главных рудообразующих минералов в зоне окисления месторождения металлов подразделяются на четыре группы:

- первая включает такие металлы, главные рудообразующие минералы которых практически устойчивы в зоне окисления. Это окислы и гидроокислы железа и марганца, бокситы, хромит, минералы олова и вольфрама, ртуть, золото, платина;
- вторая – такие металлы, главные рудообразующие минералы которых являются неустойчивыми и заменяются устойчивыми вторичными. Например, сульфид свинца галенит  $PbS$  первоначально окисляется до англезита  $PbSO_4$ , затем переходит в нерастворимый и устойчивый в зоне окисления церуссит  $PbCO_3$ . По такому же типу образуются карбонатные руды мышьяка, висмута, сурьмы. На месте первичных руд железа и марганца возникают их окисные и гидроокисные соединения. Во всех случаях происходит изменение минерального состава, но содержание металла (в границах зоны окисления) остается постоянным;
- третья – такие металлы, для руд которых происходит как изменение минерального состава, так и миграция элементов внутри и за пределы зоны окисления – содержание металлов не остается постоянным. Сюда относятся месторождения сульфидных руд  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $U$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Mo$ ,  $Au$ , а также месторождения бора;
- четвертая группа отличается тем, что в зоне окисления накапливаются металлы, отсутствующие в первичной руде. Это характерно при осаждении из грунтовых вод молибдена и ванадия при наличии в первичных рудах свинца. Молибден образует минерал вольфенит  $PbMoO_4$ , ванадий – ванадинит  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ .

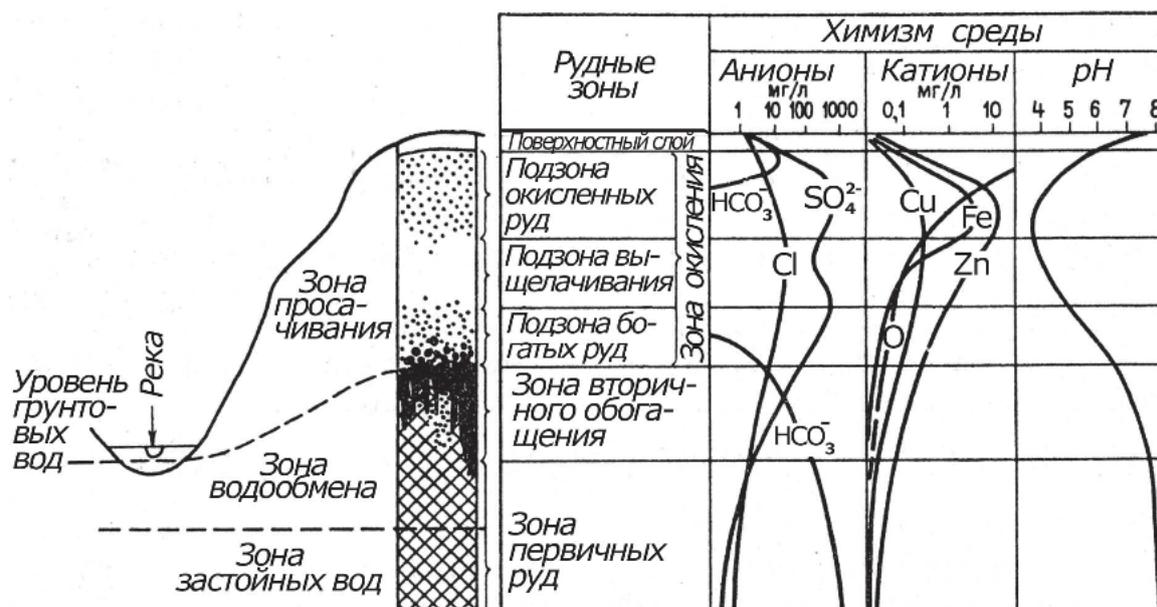


Рис. 2.9. Строение зоны окисления сульфидного рудного тела [40]

В настоящее время наибольшую промышленную ценность имеют месторождения третьей группы. Формирование и строение зоны окисления (по С.С. Смирнову [40]) рассмотрено на их примере.

Выше уровня грунтовых вод в зоне просачивания (синоним – зона аэрации) формируется собственно зона окисления, включающая три подзоны (рис. 2.9):

- окисленных руд;
- выщелачивания (она же подзона окисленных выщелоченных руд или подзона выщелоченных руд);
- богатых руд (она же подзона богатых окисленных руд).

Ниже располагается зона вторичного обогащения (она же зона цементации, она же зона вторичного сульфидного обогащения), переходящая в зону первичных руд. Граница зоны окисления и зоны вторичного обогащения находится примерно на уровне грунтовых вод с локальными извилистыми отклонениями от него. Зона вторичного обогащения формируется не в окислительных, а в восстановительных условиях при водообмене между просачивающимися грунтовыми и застойными водами. Ниже этой зоны в восстановительной среде сохраняются неизменные первичные руды.

Суть химических процессов в зоне окисления сводится к следующему. Сульфиды под воздействием воды, содержащей кислород, а также анионные группы  $\text{HCO}_3^{1-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  переходят в сульфаты. Эти соединения неустойчивы и окисляются. Конечные продукты представлены преимущественно минералами классов «Окислы и гидроокислы», «Карбонаты», в меньшей степени – «Фосфаты», «Арсенаты», «Ванадаты», «Молибдаты», «Силикаты».

При окислении верхних частей железосодержащих сульфидных руд формируются значительные скопления окислов и гидроокислов железа (бурые железняки), образующие так называемую «железную шляпу». Это химическое преобразование на примере пирита представлено реакцией (2.5):



Сульфид цинка сфалерит  $\text{ZnS}$  окисляется до цинкозита  $\text{ZnSO}_4$  и, далее, в карбонатной среде переходит в устойчивые в зоне окисления смитсонит  $\text{ZnCO}_3$  и каламин  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_7) \times \text{H}_2\text{O}$ . В силикатной среде сфалерит из зоны окисления выносятся.

Сульфид меди халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  преобразуется в халькантит  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  и выносятся из зоны окисления. Устойчивыми минералами здесь являются самородная медь, карбонаты – малахит  $\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$  и азурит  $2\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}[\text{OH}]_2$ , окислы куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$  и тенорит  $\text{CuO}$ , силикат меди хризоколла  $(\text{Cu}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \times n\text{H}_2\text{O}$ .

Минералы урана – собирательное название *урановые смолки* –  $\text{UO}_2$ , могут быть частично вынесены из зоны окисления, но могут частично здесь сохраниться.

Устойчивыми в зоне окисления для никеля является минерал аннабергит  $\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_8(\text{AsO}_4)_3$ , кобальта – эритрин  $\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ , молибдена – молибдит  $\text{MoO}_3$ .

Зона вторичного обогащения формируется при переотложении части металлов, выщелоченных и вынесенных из зоны окисления. В ней происходит отложение вторичных минералов, причем они располагаются в трещинах и порах первичных сульфидных руд, как бы цементируя их. Отсюда другое название зоны вторичного обогащения – зона цементации. Для ее формирования необходимо одновременное выполнение следующих условий:

- вынос металлов из зоны окисления;
- образование и отложение вторичных минералов при смене окислительной обстановки минералообразования на восстановительную.

Этим требованиям отвечают месторождения  $\text{Cu}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Ag}$  и  $\text{Au}$ , иногда  $\text{Ni}$ .

Медь переотлагается в форме вторичных сульфидов – халькозина  $\text{Cu}_2\text{S}$  и ковеллина  $\text{CuS}$ . Часто именно зона вторичного обогащения медных месторождений представляет собой их основную ценность – содержание меди здесь в 2–3 раза больше, чем в первичных рудах.

Уран переотлагается в форме порошковатой урановой черни, образуя промышленные концентрации – дисперсные руды зоны гипергенеза с содержанием урана 11–53 %.

Золото и серебро мигрируют из верхних частей рудных тел и переотлагаясь ниже уровня грунтовых вод образуют участки вторичного обогащения этих металлов, иногда очень высокого содержания.

**Процессы осадконакопления.** В общем случае схема экзогенного процесса включает три звена – разрушение (выветривание) материнских пород → перенос продуктов разрушения → осаждение (аккумуляция) материала. Экзогенные процессы сложны, многообразны и обуславливают образование различных осадочных пород. Из-за неоднозначности процессов классификация этих пород в современной геологии – вопрос дискуссионный. Наиболее полно она изложена в работе [39]. Рассматривая минералообразование, целесообразно укрупненно подразделить осадочные породы на три группы:

- обломочные (терригенные) – образующиеся преимущественно за счет физического (механического) выветривания;
- хемогенные – образующиеся преимущественно за счет химических процессов;
- биогенные (органогенные) – образующиеся преимущественно за счет жизнедеятельности организмов.

*Обломочные породы* состоят из тех же минералов, что и материнские, за счет которых они формируются. Новые минералы не образуются, однако сохраняются те, которые устойчивы в поверхностных условиях. Это способствует концентрации таких минералов в россыпях, интересных и как геологические образования, и как объекты экономики. *Россыпи* – скопления рыхлого или сцементированного обломочного материала, содержащего в виде кристаллов, зерен, их обломков либо агрегатов ценные в промышленном отношении минералы. Представляют собой самостоятельную группу месторождений полезных ископаемых, формирующихся в результате разрушения и переотложения вещества горных пород и руд при различных экзогенных процессах.

В россыпях концентрируются (см. также прил. 2.2):

- самородное золото;
- металлы платиновой группы (МПГ);
- олово – минерал касситерит  $\text{SnO}_2$ ;
- вольфрам – минералы вольфрамит  $(\text{Mn}, \text{Fe}) [\text{WO}_4]$  и шеелит  $\text{Ca} [\text{WO}_4]$ ;
- титан – минералы рутил  $\text{TiO}_2$ , ильменит  $\text{FeTiO}_3$ ;
- цирконий – минералы циркон  $\text{Zr} [\text{SiO}_4]$ , бадделеит  $\text{ZrO}_2$  (очень редок);
- ниобий, тантал – минералы колумбит  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ , танталит  $(\text{Fe}, \text{Mn})^{2+}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , пирохлор  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{U}, \text{TR})_{2-m}(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{F})_{1-n} \times n\text{H}_2\text{O}$ ;
- редкоземельные элементы – минералы лопарит  $(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ , монацит  $\text{Ce}[\text{PO}_4]_4$ , ксенотим  $\text{YPO}_4$  (редок);
- ювелирные, ювелирно-поделочные и технические камни – минералы алмаз, разновидности корунда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  рубин и сапфир, разновидность оливина хризолит  $2\text{MgO} \times \text{SiO}_2$ , топаз  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})$ ,

берилл  $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , гранаты (пироп  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  и альмандин  $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ), нефрит  $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ , разноокрашенные зональные образования халцедона  $\text{SiO}_2$  – разновидности агат, турмалин (химический состав не постоянный, обобщенная формула  $\text{Na}(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Mn,Li,Fe}^{3+})_3\{(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_8](\text{OH,F}_4)\}$ ), жадеит  $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ;

пьезооптическое сырье – разновидность кварца горный хрусталь.

*Хемогенные породы* образуются из истинных и коллоидных растворов. Коллоидными называют растворы, в которых растворенное вещество – коллоидная фаза находится в виде тонких (1–200 мкм) дисперсных частиц, имеющих одинаковый электрический заряд. Одноименность заряда препятствует объединению (коагуляции) этих частиц, и они под действием силы тяжести не осаждаются. Для образования осадка требуется снятие (нейтрализация) заряда. Такая обстановка осадконакопления всегда возникает в месте впадения реки в море. Поэтому наибольшее количество коллоидов транзитом проходит через континенты, а затем массово осаждается из привнесенного реками материала в прибрежных морских условиях. Стабилизатором на путях движения, т. е. препятствующим коагуляции фактором, являются гуминовые кислоты и другие органические вещества, способствующие переносу через континенты кремнезема, коллоидов железа, алюминия и других соединений. Существенна также роль кислотности-щелочности воды. Слабощелочная реакция способствует переносу кремневых коллоидов и ионных растворов; слабокислая – окиси железа и алюминия. Химический характер речной воды меняется сезонно, что влияет на преимущественный перенос разных коллоидов. Также есть определенные зоны, например карбонатные берега, где характер среды способствует коагуляции некоторых из коллоидов.

Истинным называют раствор, в котором размеры частиц растворенного вещества и растворителя – одного порядка. Он является гомогенной (однородной) системой, практически состоящей из одной фазы: частицы под действием силы тяжести не разделяются. Однородность истинных растворов делает их сходными с химическими соединениями. Отличие состоит в том, что состав растворов может изменяться в широких пределах, тогда как в соединениях этот параметр – величина относительно постоянная. Кроме того, в растворах можно обнаружить многие свойства отдельных компонентов, чего не наблюдается в случае химического соединения. Непостоянство состава растворов приближает их к механическим смесям, но от них они резко отличаются своей однородностью. Отсюда истинные растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями и механическими смесями. Раствор, находящийся в равновесии с растворяющимся веществом, называется насыщенным.

В прибрежно-морской зоне в непосредственной близости от места впадения реки осаждаются гидроокислы Fe, Al, Mn. Поскольку устойчивость в морской воде коллоидов этих элементов различна, то в таких отложениях часто наблюдается зональность. Первыми, как правило, коагулируют коллоиды Fe, образуя у береговой линии гели гидроокислов в смеси с гелями SiO<sub>2</sub>. Дальнейшие реакции в осадке приводят к образованию силикатов Fe, например железистых хлоритов. Коллоиды Al более устойчивы, поэтому их коагуляция происходит на большем расстоянии от береговой линии, чем коллоидов Fe. Образующиеся при осаждении гидроокислы Al частично перекрывают гидроокислы Fe. На еще большем расстоянии расположена зона наиболее устойчивых в морской воде коллоидов Mn. Представлена она гидроокислами данного элемента. Отметим, что такая зональность в осаждении коллоидов наиболее типична, но наблюдается далеко не всегда. Отложение в общем случае регламентируется составом речной воды (наличием в ней тех или иных коллоидов), а также химизмом морской воды в месте впадения реки.

По мере удаления от берега осаждение коллоидов сменяется осаждением из истинных растворов. Из них химические соединения выпадают в порядке обратном степени их растворимости – в первую очередь наиболее труднорастворимые. Этот процесс в общем случае имеет такую последовательность – карбонаты Ca и Mg, гипс, ангидрит, галит (прил. 2.3), прочие сульфаты, хлориды K и Mg. С галоидами часто ассоциируют минералы бора – гидроборатит CaMg[B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> × 3H<sub>2</sub>O, колеманит Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub> × 5H<sub>2</sub>O, ашарит MgVO<sub>2</sub>(OH) и др.

Особый тип хемогенного минералообразования характерен для лагун в областях аридного климата. Доступ морской воды затруднен, испарение резко преобладает над количеством выпадающих осадков. Из-за этого возрастает концентрация в воде лагуны химических соединений – раствор становится пересыщенным. В общем случае последовательность минералообразования имеет такой вид – сначала образуется кальцит CaCO<sub>3</sub>. Взаимодействуя с содержащимся в придонном слое воды Mg, он переходит в доломит CaMg[CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (*придонная доломитизация*). После карбонатов, а иногда одновременно с доломитизацией, начинают осаждаться сульфаты кальция. Из них при более низкой температуре отлагается гипс CaSO<sub>4</sub> × 2H<sub>2</sub>O, а при более высокой – безводный ангидрит CaSO<sub>4</sub>. Далее образуются галит NaCl, сильвин KCl, затем комплексные соли Na, K, Mg и в последнюю очередь соли Mg и бораты.

Минералообразование из пересыщенных растворов происходит также и в замкнутых континентальных бассейнах (бессточных озерах, прил. 2.4). В данном случае характер минеральных ассоциаций обусловлен составом материала, поступающего в эти озера из областей сноса. Примерами являются месторождения боратов (Калифорния, США), соды (Казахстан) и др.

Химические осадки, выпавшие на дно бассейнов из пересыщенных растворов, называются *эвапоритами* (лат. *evaporo* – испаряю).

Хемогенное минералообразование происходит и при взаимодействии растворов с газами, выделяющимися в водоемах. Например, избыток сероводорода, обусловленный процессами гниения органики на дне – сероводородное заражение придонной области, создает восстановительную обстановку. Здесь характерно наличие сульфидов Fe, Cu, Pb, Zn. Подобным образом формируются и так называемые «болотные руды», представленные по большей части гидроокислами Fe и фосфатом Fe – минерал вивианит  $Fe_3^{2+}[PO_4]_2 \times 8H_2O$ . Примерами промышленных скоплений минералов являются медистые сланцы месторождения Мансфельд (Германия), месторождения медистых песчаников (прил. 2.5) типа Джезказган (Казахстан), Удокан (Забайкалье) и др.

*Биогенное (органогенное) минералообразование.* Согласно образному выражению биологов «к организмам относится все то, что дышит, питается, растет и размножается». То есть это животные, растения, бактерии и т. д.

В процессе жизнедеятельности организмы избирательно концентрируют в скелетах и живой ткани определенные химические элементы и соединения. При отмирании представителей биоса эти вещества осаждаются в ареалах организмов – образуются биогенные (органогенные) осадочные породы.

Наибольшую продуктивность по биомассе имеют организмы, концентрирующие в своих скелетах и тканях минерал кальцит. Продуктивность по этому параметру организмов, концентрирующих окись кремния (главным образом опал и халцедон), меньше, но и они представлены довольно значительно. Соответственно наиболее распространены карбонатные и менее, но также широко, кремнистые породы органогенного происхождения.

*Опал – аморфный кремнезем  $SiO_2 \times nH_2O$ . Под халцедоном понимается как вся группа скрытокристаллических минералов кремнезема (агат, оникс, хризопраз и др.), так и собственно халцедон – голубовато- или желтовато-серая разновидность.*

Гораздо меньшую продуктивность по биомассе имеют организмы, концентрирующие фосфатные, сернистые и другие минеральные соединения. Тем не менее эти органогенные образования иногда формируют месторождения соответствующих минералов и/или создают условия для промышленных концентраций определенных компонентов.

Типичными представителями карбонатных пород органогенного происхождения являются рифовые известняки (мономинеральная (состоящая из кальцита) осадочная горная порода) и мел.

Рифовые постройки формируются в течение длительного времени морскими организмами, которые существуют только колониями, сообществами.

В настоящее время большая часть рифов построена кораллами, но сотни миллионов лет назад главными строителями были мшанки – колониальные водные, преимущественно морские, животные, ведущие прикрепленный образ жизни, а также водоросли. Кораллы живут на глубинах не более 45 м при температуре не ниже +20 °С. Отклонения от этих параметров (изменения уровня моря и климата) приводят к гибели организмов и их отложений в виде известкового осадка. С течением геологического времени осадок преобразуется в рифовые известняки. В настоящее время самым известным геологическим образованием этого типа является Большой Барьерный риф Австралии. Он состоит из 2 900 отдельных рифов и 900 островов, растянувшихся на 2 600 километров по территории около 344 400 км<sup>2</sup>. Известны выходы рифовых известняков на Урале, в Крыму и т. д.

Мел – осадочная горная порода органогенного происхождения. Состоит из мельчайших кристалликов кальцита, из которых были построены панцири микроскопических водорослей – кокколитофорид. Меловые постройки известны в Поволжье, Франции, Англии и др.

Кремнистые органогенные осадочные породы своим происхождением обязаны накоплениям кремнезема в элементах строения диатомовых водорослей, радиолярий, некоторых видах губок и других организмов. Осадки, образовавшиеся при отмирании диатомовых водорослей и радиолярий, называются диатомовыми и радиоляриевыми илами. После литификации они превращаются в горные породы – диатомиты и радиоляриты. Их минеральный состав – преимущественно опал и халцедон. Другими представителями кремнистых пород органогенного происхождения являются опоки, трепела, спонголиты и т. д.

Органогенные фосфатные породы не имеют большого распространения. К ним относятся ракушечники из фосфатных раковин силурийских брахиопод – оболид, скопления костей ископаемых позвоночных, а также гуано – продукты разложения помета птиц. Вещественный состав этих пород представлен преимущественно фосфоритом. Значительные по мощности отложения гуано обычно накапливаются в местах массового гнездования в условиях сухого климата. Известны также экскременты летучих мышей в пещерах. Гуано добывается и используется как высококачественное фосфатное удобрение.

*Фосфориты – осадочные горные породы, сложенные минералами из группы апатита, преимущественно франколитом  $Ca_5[PO_4,CO_3]_3F$ .*

Минеральные образования органогенного происхождения формируются не только при концентрации химических элементов и соединений в тканях и скелетах организмов, но и за счет жизнедеятельности. Например, анаэробные бактерии создают условия, в которых сера, входящая в состав сульфатов, восстанавливается до самородной серы. Другой при-

мер – разложение органики обуславливает сероводородное заражение водных бассейнов (в частности – придонная часть Черного моря), что приводит к образованию либо сульфидов (в морских бассейнах), либо болотных руд (в пресноводных водоемах). Некоторые виды бактерий добывают энергию для жизни, переводя в другое валентное состояние серу, железо, марганец, что способствует выделению этих элементов из раствора. За счет органики происходит восстановление  $U^{6+}$  до  $U^{4+}$  (минерал уранинит  $UO_2$ ) в битуминозных ураноносных сланцах.

В особую группу выделяют горючие полезные ископаемые органического происхождения – *каустобиолиты* (нефть, газ, угли и т. д.).

## 2.4. Общая характеристика наиболее распространенных в земной коре классов минералов

Распределение этих минералов по А.Г. Бетехтину [5] приведено в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Распределение классов минералов в земной коре

Класс минералов	Содержание в земной коре, % от ее массы
Силикаты	Около 75. Из них на долю полевых шпатов приходится 55
Окислы и гидроокислы	Около 17. Из них кварц – 12,6; окислы и гидроокислы железа – 3,6
Карбонаты (главным образом кальцит и доломит)	1,7
Фосфаты (преимущественно апатит)	0,7
Галоиды (преимущественно галит и флюорит)	0,5
Сульфиды и сульфаты (главным образом сульфид железа – пирит)	0,4
Самородные элементы	0,1

Основную часть массы земной коры (~ 75 %) составляют силикаты. Здесь есть интересный нюанс. Минерал кварц по химическому составу окисел  $SiO_2$ ; по кристаллической структуре – типичный силикат (рис. 2.55, а). Некоторые исследователи предлагают отнести его к силикатам. Тогда их доля в массе земной коры составит 87,6 %. Предложение официального признания не получило; в современных классификациях кварц – минерал класса «Окислы и гидроокислы».

### 2.4.1. Понятие об оценке кристаллохимического строения минералов

**Особенности оценки кристаллического строения.** Внешние проявления симметрии (геометрическая кристаллография, параграф 1.2) ограничиваются 32 ее классами, 7 сингониями и 47 простыми формами. Для расшифровки внутреннего строения кристаллов этих понятий недостаточно. Кристаллическая решетка представляет собой материально-прерывистую периодически упорядоченную среду, ограниченную поверхностями кристалла. В узлах (и не только – об этом далее) такой среды расположены частицы – атомы, ионы, иногда молекулы. Моделью является пространственная решетка – бесконечный упорядоченно построенный континуум. Для оценки внутреннего строения здесь вводятся элементы симметрии, имеющие трансляционную природу – *плоскости скользящего отражения (плоскости отражения)* и *винтовые оси симметрии*. Первый элемент определяется как совокупность плоскостей симметрии и параллельного этой совокупности переноса (скольжения), действующих не порознь, а совместно; второй – совокупность оси симметрии и параллельного ей переноса, действующих совместно. Французский математик О. Бравэ разработал классификацию пространственных решеток (табл. 2.6), учитывающую параллельно-переносную симметрию.

Выдающийся русский кристаллограф Е.С. Федоров в 1890 году, используя положения геометрической кристаллографии, а также кратко охарактеризованные выше понятия и работу О. Бравэ, установил, что для внутреннего строения кристаллов возможны 230 пространственных групп симметрии. Отметим, что он сформулировал этот вывод за пять лет до обнаружения рентгеновских лучей и за 22 года до опубликования строгого математического доказательства М. Лауэ. Эти группы симметрии называются *федоровскими*; они являются теоретической основой современной структурной кристаллографии.

При одинаковой внешней симметрии возможны различные мотивы в расположении структурных единиц внутри кристалла. Это зависит, во-первых, от типа решетки, которым характеризуется та или иная кристаллическая структура (решетки Бравэ), и, во-вторых, от того, какие в ней представлены элементы симметрии. В любом случае симметрия пространственной решетки (в кристаллографии она отождествляется с симметрией элементарной ячейки) определяет *истинную симметрию кристалла*. Она может отличаться от внешней. Иногда в сторону повышения – например, за счет двойникования; но гораздо чаще в сторону понижения – дефекты, связанные с вхождением в структуру примесей, разная степень упорядоченности в расположении различных частиц и т. п. Определение истинной

симметрии (реальной структуры кристалла) начинается с выделения элементарной ячейки.

*Элементарная ячейка.* В общем случае ее можно представить как минимальный объем кристалла в форме параллелепипеда, трансляции которого в трех измерениях позволяют построить всю кристаллическую решетку. В середине XIX века О. Бравэ сформулировал три правила выбора элементарной ячейки:

- симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла;
- элементарная ячейка должна иметь максимальное число равных ребер и равных углов;
- при выполнении двух первых положений элементарная ячейка должна иметь минимальный объем.

Он также установил, что ячейка, кроме узлов в вершинах (*примитивная ячейка*), может иметь дополнительные узлы (*сложная ячейка*).

По характеру взаимного расположения узлов все элементарные ячейки разбивают на четыре типа: примитивные *P*, базоцентрированные *C*, объемно-центрированные *I*, гранецентрированные *F*. В *P*-ячейке узлы решетки располагаются только по вершинам параллелепипеда; во всех остальных, кроме того, имеются дополнительно: в *C*-ячейке – по одному узлу в центрах пары параллельных граней; в *I*-ячейке – один узел в центре; в *F*-ячейке – по одному узлу в центре каждой грани.

О. Бравэ доказал, что существуют всего 14 типов кристаллических решеток, различающихся по симметрии – *решетки Бравэ*. Их распределение по сингониям показано в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Решетки Бравэ

Сингония	Тип решетки			
	примитивная	базоцентри- рованная	объемно- центрированная	гранецентри- рованная
Триклинная	<i>P</i>			
Моноклинная	<i>P</i>	<i>C</i>		
Ромбическая	<i>P</i>	<i>C</i>	<i>I</i>	<i>F</i>
Тригональная	<i>P</i>			
Тетрагональная	<i>P</i>		<i>I</i>	
Гексагональная	<i>P</i>			
Кубическая	<i>P</i>		<i>I</i>	<i>F</i>

Тип решетки обычно обозначается аббревиатурой (заглавные буквы русского алфавита), где на первое (одна или две позиции) место ставится тип ячейки, на второе – сингония. Например, ГЦК – гранецентрированная

кубическая, ОЦР – объемно-центрированная ромбическая, ПТ – примитивная триклинная и т. п.

*Принцип плотной упаковки.* Особенности строения большинства кристаллов условно (модель) рассматривают как пространственную упаковку малых твердых несжимаемых шаров, которые укладываются так, чтобы упаковка обладала наибольшей симметрией и компактностью. Это условие выполняется, если каждый шар соприкасается с шестью шарами. При этом в плоском слое каждый шар окружен шестью треугольными лунками (пустотами), а каждая из лунок – тремя шарами. Обозначим шары буквами А, пустоты – буквами В и С (рис. 2.10).

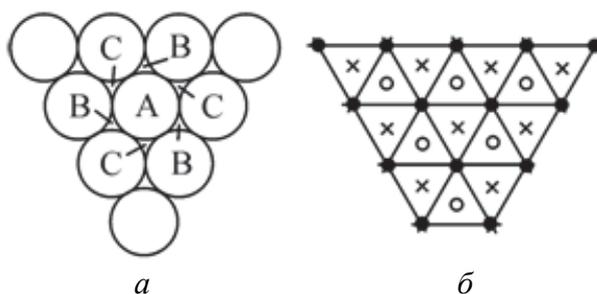


Рис. 2.10. Плотная упаковка шаров [81]: а – плоский слой шаров одинакового радиуса; б – тот же слой, представленный в виде сетки, узлами которой являются центры треугольных пустот, образуемых шарами А

Каждая из пустот типа В и С окружена тремя шарами, значит, каждому из этих трех шаров она принадлежит на одну треть. Отсюда на каждый шар приходится две пустоты ( $1 : 3 \times 6 = 2$ ). Каждый следующий плоский слой можно укладывать двумя способами – либо так же, как и нижележащий, либо располагать шары верхнего слоя в пустотах нижележащего. Такая же ситуация возникает при укладке каждого последующего слоя. При этом лунки находятся чуть выше и чуть ниже слоя. Теоретически существует бесконечное множество способов возможной упаковки шаров; причем каждой из них должна соответствовать одна и та же плотность заполнения пространства этими элементами, равная 74,05 % [3]. Необходимо отметить, что среди реальных кристаллических структур число таких упаковок ограничено; наиболее часто встречаются *плотнейшая гексагональная* (рис. 2.11) и *плотнейшая кубическая* (рис. 2.12) упаковки.

Пустота в одном плоском слое имеет треугольную форму. При укладке последующего слоя в пустоты предыдущего каждая из них в пространстве будет окружена четырьмя шарами, центры которых образуют правильный тетраэдр – *тетраэдрическая пустота* (рис. 2.13, а). Если пустота последующего слоя находится над пустотой предыдущего, то образу-

ются *октаэдрические пустоты* (рис. 2.13, б). Доказано [3; 4], что число тетраэдрических пустот в плотных упаковках в два раза больше октаэдрических.

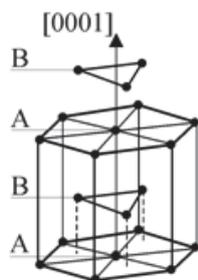


Рис. 2.11. Плотнейшая гексагональная упаковка [81]

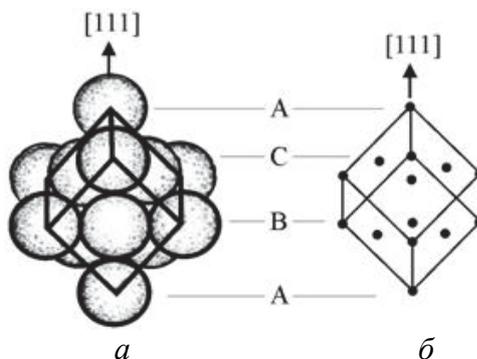


Рис. 2.12. Плотнейшая кубическая упаковка [81]

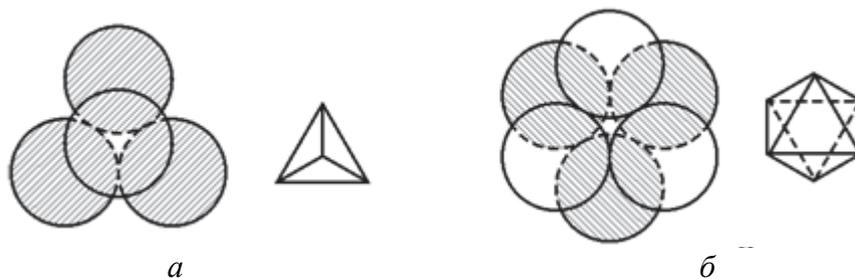


Рис. 2.13. Пустоты в плотной упаковке шаров (шары нижнего слоя заштрихованы): *а* – тетраэдрическая; *б* – октаэдрическая [81]

В модели плотноупакованной структуры существует возможность размещения между основными атомами других частиц меньшего размера так, чтобы они касались окружающих атомов. Если принять радиус основных элементов за единицу, то радиусы элементов, которые можно разместить в тетраэдрических и октаэдрических пустотах, составляют соответственно 0,22 и 0,41.

Принцип плотной упаковки играет важную роль в оценке кристаллических структур определенных классов минералов. Он устанавливает взаимное расположение частиц в тех случаях, когда между ними действуют ненасыщенные и ненаправленные ионные или металлические химические связи (табл. 1.2). Здесь энергетически выгодны структуры с возможно большими координационными числами. Используя этот принцип, описывается кристаллическое строение окислов, сульфидов и галоидов, основу плотнейшей упаковки которых составляют крупные анионы кислорода, серы

и галогенов. Катионы, входящие в кристалл, распределяются в пустотах упаковки по определенному симметричному узору. *Координационное число* (КЧ) [51] в кристаллографии – число ближайших к данному атому или иону соседних атомов или ионов в кристалле, находящихся от него на одинаковом расстоянии. Чем больше координационное число, тем с большим числом атомов или ионов связана данная частица, тем больше занимаемое ими пространство, тем компактнее решетка. Расшифровка кристаллической структуры минералов, в том числе и межатомных расстояний, производится экспериментальным путем, главным образом при рентгеноструктурном или рентгенографическом исследовании.

*Формы представления структуры кристаллов.* В современной геологии, кроме плотной шаровой упаковки, используют еще две формы – координационные полиэдры и шариковые модели.

*Координационный полиэдр* – пространственный многогранник, в центре которого расположен катион, в вершинах – анионы. Геометрически он представляет собой фигуру, получаемую при соединении прямыми линиями центров атомов, составляющих ближайшее окружение данного атома. Понятие о координационном полиэдре введено Л. Полингом и в дальнейшем использовано Н.В. Беловым и его школой для наглядного графического изображения кристаллических структур. Примеры различных полиэдров, наиболее часто встречающихся в кристаллических структурах минералов, приведены на рис. 2.14.

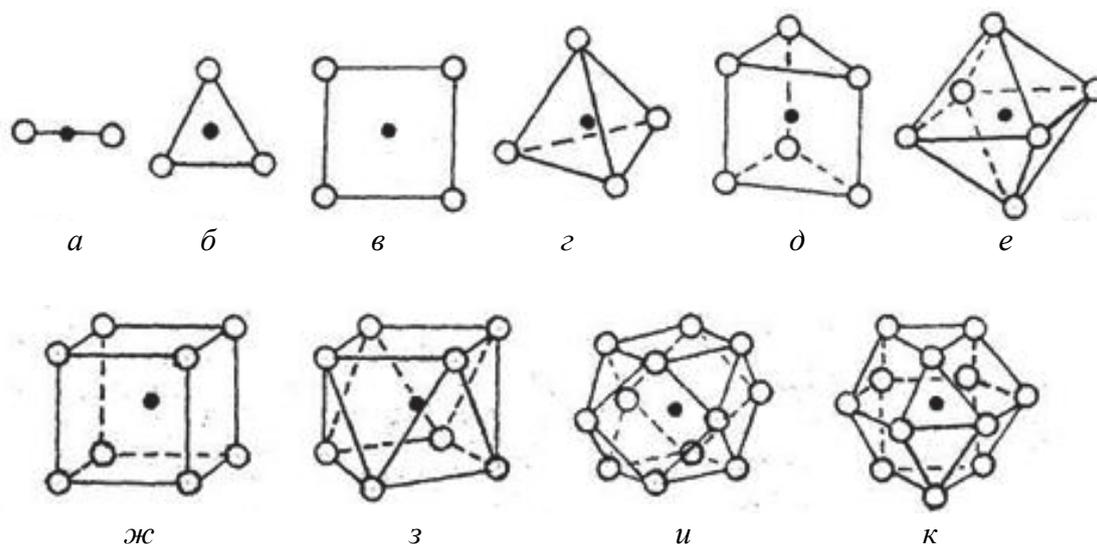


Рис. 2.14. Координационные полиэдры [45]: *a* – гантель (КЧ = 2); *б* – треугольник (КЧ = 3); *в* – квадрат (КЧ = 4); *г* – тетраэдр (КЧ = 4); *д* – тригональная призма (КЧ = 6); *е* – октаэдр (КЧ = 6); *ж* – куб (КЧ = 8); *з* – томсоновский куб (КЧ = 8); *и* – архимедов кубооктаэдр (КЧ = 12); *к* – гексагональный аналог кубооктаэдра (КЧ = 12)

*Николай Васильевич Белов (1891–1982) – академик АН СССР, один из основоположников отечественной кристаллохимии. Основные труды по кристаллографии, кристаллохимии силикатов, методам расшифровки структур минералов.*

В шариковой модели каждый атом (ион) представляется в форме шарика, причем его величина для частиц разного сорта различна и пропорциональна реальным соотношениям объемов этих частиц в кристаллах (в масштабе многократного увеличения). На рис. 2.15 приведены три различные формы графического изображения структуры минерала галит. Часто используют иллюстрации в цвете – рис. 2.16.

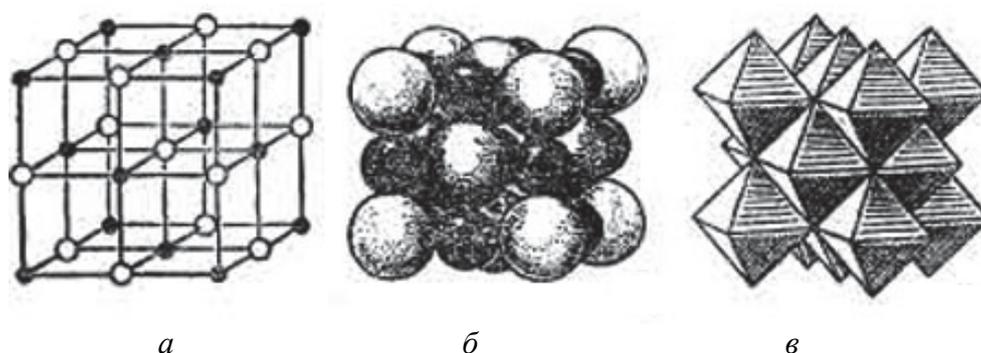


Рис. 2.15. Структура галита NaCl в форме шариковой модели (а), плотной шаровой упаковки (б), полиэдрическом изображении (в) [61]

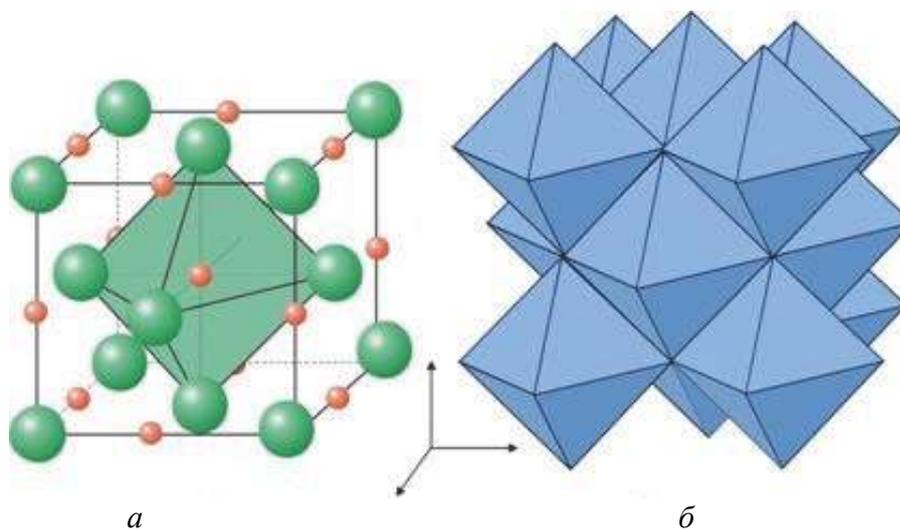


Рис. 2.16. Структура галенита PbS в шариковом (а) и полиэдрическом (б) изображении [86]. Оранжевые шары – Pb, зеленые – S. В центре шарикового изображения зеленым цветом выделен координационный полиэдр (октаэдр, КЧ = 6), обозначенный голубым цветом в положении (б). Стрелочки в центре рисунка – направления кристаллографических осей

Важной характеристикой кристаллической структуры является параметр *число формульных единиц* ( $Z$ ). Оно показывает, сколько химических формул приходится на одну элементарную ячейку. Например, для галенита (рис. 2.16, *a*) в элементарной ячейке 13 атомов свинца и 14 атомов серы, но полностью в ячейку входит только один центральный атом свинца. Его доля – единица. Атомы, находящиеся в центре граней, одновременно принадлежат двум смежным ячейкам. Их доля –  $1/2$ . С учетом смежности ячеек доля атомов, находящихся на ребре, –  $1/4$ ; на вершинах –  $1/8$ . Как видно из рисунка, атомы свинца занимают 12 позиций с долей  $1/4$  и одну позицию с долей в единицу. Отсюда для свинца  $Z = 12 \times 1/4 + 1 = 4$ . Для серы – шесть позиций с долей  $1/2$  и восемь позиций с долей  $1/8$ . Поэтому и здесь число формульных единиц  $Z = 6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 4$ . На долю элементарной ячейки галенита приходится не 27 (13 атомов свинца + 14 атомов серы), а по четыре атома (всего восемь) каждого из этих элементов. Зная плотность вещества  $\rho$ , г/см<sup>3</sup>, его молярную массу  $M$ , г/моль (эти данные имеются в справочниках) и определив экспериментальным путем объем элементарной ячейки  $V$  (ангстрем<sup>3</sup>)  $Z$  можно рассчитать по формуле (2.6):

$$Z = (\rho \times V) : (M \times 1,66). \quad (2.6)$$

Расчет далеко не всегда дает целочисленное значение  $Z$ ; полученную цифру округляют до ближайшего целого числа.

**Кристаллоструктурные связи.** Тип химической связи обуславливает определенное и устойчивое положение частиц (атомов и ионов) в кристаллических структурах минералов. Для общей характеристики этих связей обычно используют два фундаментальных положения электростатики – закон сохранения электрического заряда и закон Кулона (французский физик Шарль Кулон, 1736–1806), которые формулируются соответственно:

- в изолированной системе алгебраическая сумма зарядов всех тел остается постоянной;
- силы взаимодействия неподвижных зарядов прямо пропорциональны произведению модулей зарядов и обратно пропорциональны квадрату расстояния между ними.

Как отмечалось (подпараграф 1.3.1), химические связи обусловлены электростатическими взаимодействиями, которые называют также кулоновскими. При сближении атомов начинают действовать силы притяжения между ядром одного атома и электронами другого, а также силы отталкивания между одноименно заряженными ядрами и электронами. На некотором расстоянии эти силы уравниваются друг друга и образуется устойчивая нейтральная химическая частица.

Кроме приведенных в табл. 1.2 химических связей в минералах, содержащих гидроксильную группу  $(\text{OH})^{1-}$ , а также водород  $\text{H}^{1+}$  как катион

(например минерал диаспор  $\text{HAlO}_2$ ), встречается водородная связь – связь между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом другой молекулы. Широко распространены межмолекулярные взаимодействия, обусловленные силами Ван-дер-Ваальса – вплоть до образования молекулярных кристаллов, например самородной серы. Иногда в виде особой формы выделяют донорно-акцепторную связь, по сути являющуюся разновидностью ковалентной. Один атом (донор) предоставляет общую пару электронов, другой (акцептор) – свободную орбиталь для этой пары.

В настоящее время изучение кристаллических структур различных веществ (в том числе минералов), а также неразрывно связанных с этим вопросов их химического строения (конституция минералов), выделилось в самостоятельную науку – *кристаллохимию* [45], область исследований которой находится на стыке кристаллографии, минералогии, геохимии и химии. В этой науке есть понятие *кристаллоструктурная связь* – более широкое, чем химическая связь, так как сюда, кроме них, включают и слабые межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) взаимодействия.

В кристаллохимии существует также понятие *структурный мотив*, который отражает характер пространственного распределения наиболее прочных связей между материальными частицами и/или их группировками в структуре кристалла. Выделяют следующие структурные мотивы [3; 4]: островной, кольцевой, цепочечный, ленточный, слоистый (слоевой, листовый), каркасный, координационный. Первые шесть из перечисленных более подробно охарактеризованы в подпараграфе 2.4.2 – класс минералов «Силикаты». Координационный мотив (координационные структуры) – в большинстве случаев изометричный, с равномерным распределением связей между частицами в трехмерном пространстве – распространен в других классах минералов – большинство кристаллов самородных металлов, а также алмаз. Характерен для окислов, галогенидов, сульфидов. В основе координационных структур лежит, как правило, плотнейшая упаковка шаров (плотнейшая шаровая упаковка) – кубическая (ПКУ) или гексагональная (ПГУ, рис. 2.17).

Понятие *структурного типа* [3; 4] более узкое по отношению к структурному мотиву. Здесь к одному типу относят кристаллы минералов, имеющие одинаковую симметрию решетки (пространственную группу) и одинаковый тип химической формулы (например,  $\text{NaCl}$  (галит, рис. 2.15, *a*) и  $\text{PbS}$  (галенит, рис. 2.16, *a*) – тип формулы – АВ и т. д.). При этом и химический состав, и характер связи (галит – ионная, сульфиды – переходная от ковалентной к ионной и металлической, часто донорно-акцепторная) могут быть различным. Такие аналоги называют *изоструктурными*.

В природе очень мало соединений (в том числе и минералов), которые идеально соответствуют какому-либо конкретному типу кристалло-

руктурной связи. Большинство из них принадлежит к промежуточным – ковалентно-ионным, молекулярно-ковалентным, ионно-молекулярным и т. д. Например, выражение «ионная связь», строго говоря, подразумевает, что в данном веществе такая связь преобладает, но она не единственная. Иллюстрация этого положения – табл. 2.7 [81].

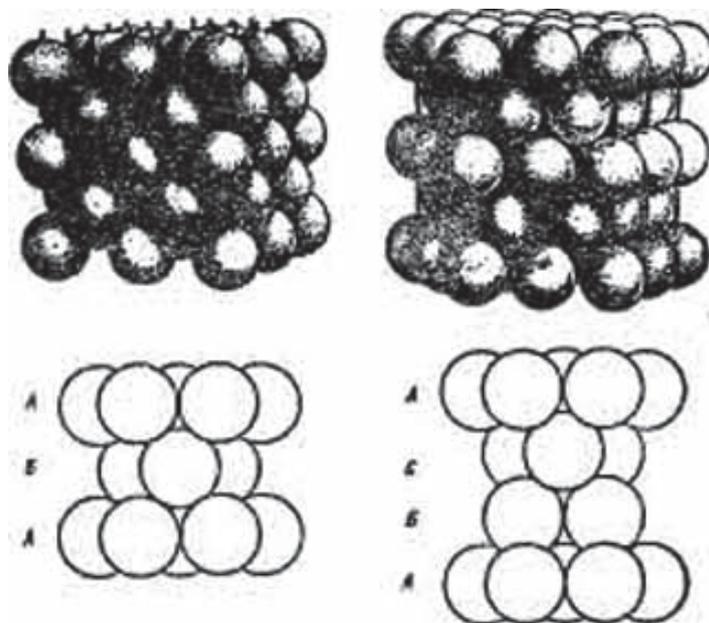


Рис. 2.17. Плотнейшие шаровые упаковки [61]: нижний ряд слева – гексагональная (двухслойная АБАБ...); нижний ряд справа – кубическая (трехслойная АБСАБС...)

Таблица 2.7

Доля ионной связи в межатомном взаимодействии для некоторых соединений

Соединение	Доля ионной связи, %
RbF	96
NaCl	94
CaF <sub>2</sub>	89
MgO	84
ZnO	62
ZnS	62
SiO <sub>2</sub>	51

В кристаллохимических (структурных) формулах минералов катион отделяется от сложных анионов квадратными скобками. Далее в круглых скобках указывают устойчивые группы или элементы, которые могут присутствовать в минерале. Например, структурная формула мусковита  $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$  означает, что в его состав входят два катиона – К и Al

и сложный анионный комплекс  $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ . Присутствует гидроксильная группа  $\text{OH}^{1-}$  с возможным ее замещением на  $\text{F}^{1-}$ . Не исключено также совместное нахождение этих составляющих с частичным замещением друг друга. Вода, участвующая в строении минерала, показывается в формуле в явном виде, например для гипса –  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Довольно часто катионы (при их количестве два и более) заключают в круглые скобки – например гиперстен  $(\text{Mg,Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ . Иногда в очень сложных формулах дополнительно используют фигурные скобки, например монтмориллонит  $m\{\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\} \cdot p\{(\text{Al,Fe}^{3+})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\} \times n\text{H}_2\text{O}$ .

В общем случае оценка кристаллохимического строения минералов включает:

- установление типа решетки и ее симметрии – пространственной (федоровской) группы;
- выделение элементарной ячейки и измерение ее параметров – параметры решетки;
- определение вида материальных частиц (атомов, ионов и их группировок), входящих в элементарную ячейку с указанием числа формульных единиц;
- установление структурного мотива и типа – взаимное расположение частиц в пространстве;
- установление для каждого вида частиц координационного числа и построение координационного полиэдра;
- определение кристаллохимической (структурной) формулы;
- графическое представление строения минерала.

Физические свойства минералов зависят от их кристаллохимического строения. Например, когда слабые молекулярные взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса) обладают дальним порядком, минерал по направлению действия этих сил раскалывается с образованием ровных поверхностей – причинная обусловленность спайности. Когда порядок этих сил ближний (например – соединение молекул самородной ромбической серы) – минерал хрупкий, легко крошится по этим направлениям. Окраска очень часто причинно обусловлена вхождением в структуру примесей.

На профессиональном языке кристаллографии и кристаллохимии выражение «расшифровка структуры...» звучит как «решение структуры...». Решение структур еще очень многих минералов ждет своих исследователей.

#### 2.4.2. Силикаты

Многие исследователи, например [5; 11; 21; 32], называют этот класс «Силикаты и алюмосиликаты» (лат. *silex* – кремь). Оба варианта не противоречат кристаллохимической природе данных минералов; суть терминологического отличия охарактеризована далее.

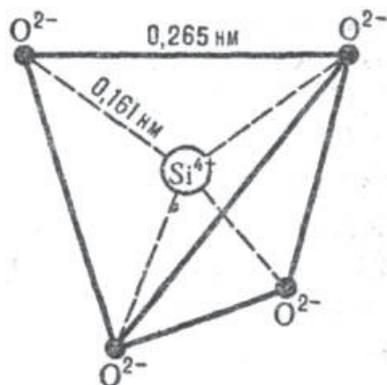


Рис. 2.18. Кремнекислородный тетраэдр

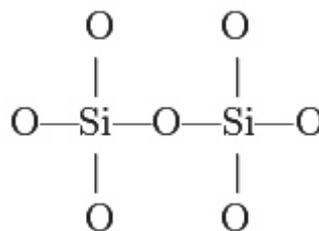


Рис. 2.19. Схема связей двух соединенных между собой кремнекислородных тетраэдров

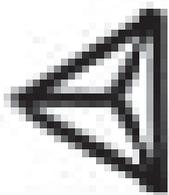


Рис. 2.20. Наиболее часто употребляемое схематическое изображение кремнекислородного тетраэдра

Для характеристики сложно построенных структур применяют понятие «структурная группировка». Н.В. Белов трактует его как: «...группа частиц, связь внутри которой сильнее, чем между группировкой и другими частицами» [3]. Для силикатов (сложные структуры) такая группировка – это кремнекислородный тетраэдр  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (рис. 2.18–2.20).

В кристаллических структурах силикатов кремнекислородные тетраэдры соединяются между собой только вершинами и никогда ребрами или гранями. По Н.В. Белову [3; 4], в этих структурах (кристаллохимическая классификация) выделяют силикаты с конечными и бесконечными мотивами.

В силикатах с конечными мотивами (рис. 2.21) анионный радикал представлен одиночными  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  или сдвоенными тетраэдрами  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  (подкласс «Островные силикаты»), либо тетраэдрами, сгруппированными в кольцо (подкласс «Кольцевые силикаты»), например для минерала берилл  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ . Количество тетраэдров в соединении конечно; соединений тетраэдров (островов или колец) бесконечное множество.

В силикатах с бесконечными мотивами анионные группировки представлены цепочками (подкласс «Цепочечные силикаты», рис. 2.22), лентами (подкласс «Ленточные силикаты», рис. 2.23), слоями (подкласс «Слоистые (слоевые, листовые) силикаты», рис. 2.24). В подклассе «Каркасные силикаты» имеется много различных вариантов сочленения тетраэдров в трехмерном пространстве. Один из примеров такого сочленения приведен на рис. 2.25. Во всех подклассах с бесконечными мотивами количество соединенных между собой тетраэдров не ограничено.

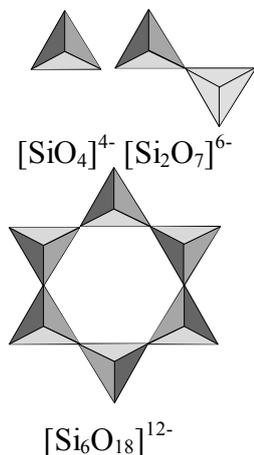


Рис. 2.21. Соединения кремнекислородных тетраэдров в силикатах с конечными мотивами [69]

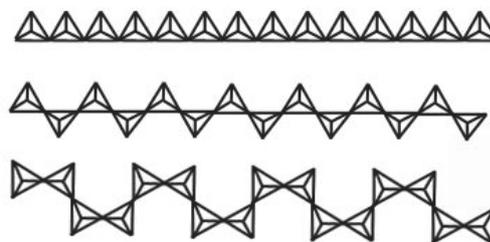


Рис. 2.22. Примеры соединения тетраэдров в подклассе «Цепочные силикаты» [69]

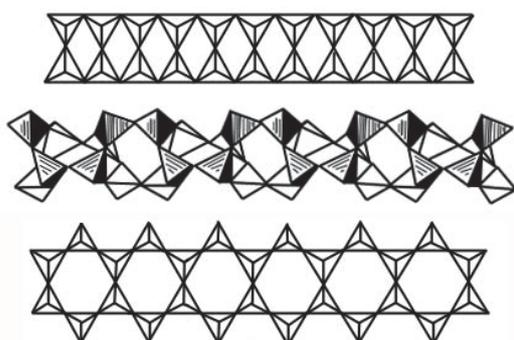


Рис. 2.23. Примеры соединения тетраэдров в подклассе «Ленточные силикаты» [69]

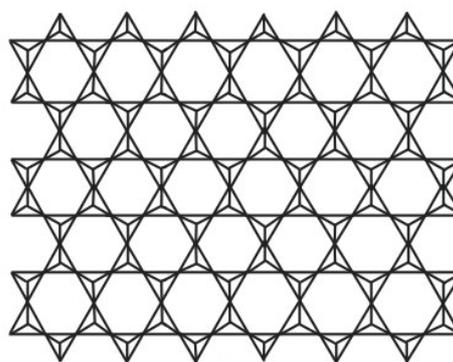


Рис. 2.24. Пример соединения тетраэдров в подклассе «Слоистые силикаты» [69]

В кристаллической структуре силикатов часть ионов Si в кремнекислородных тетраэдрах нередко бывает заменена ионами Al с координационным числом КЧ = 4. В этом случае образуются минералы, называемые *алюмосиликатами*. Они встречаются в цепочечных, ленточных, слоистых и широко распространены в каркасных силикатах, что и обозначено в верхней части рис. 2.25.

Al<sup>3+</sup> в конституции силикатов играет двойную роль:

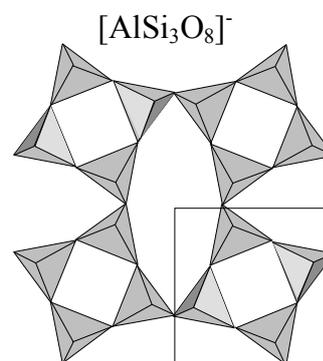


Рис. 2.25. Пример соединения тетраэдров в подклассе «Каркасные силикаты» [69]

- как компонент комплексных анионных радикалов, находясь, так же как и  $\text{Si}^{4+}$ , в четверном окружении ионов кислорода. В этом случае координационное число  $\text{Al}^{3+}$  равно 4;
- как отдельный катион, один или вместе с катионами других металлов, нейтрализующими отрицательный заряд анионов. В этом случае координационное число  $\text{Al}^{3+}$  равно 6.

В терминологии следует различать образование *алюмосиликатов* (алюминий в составе тетраэдра) и *силикатов алюминия* (алюминий как катион). Известно немало случаев, когда в одном и том же силикате одни ионы Al входят в состав комплексного аниона, другие находятся среди катионов, занимающих промежутки между отрицательно заряженными комплексными анионными радикалами. Например, широко распространенный минерал роговая обманка (подкласс «Ленточные силикаты», группа амфиболы) – в комплексном радикале этого минерала отношение Al: Si может меняться от 1: 3 до 0.

Минералы класса «Силикаты» составляют примерно одну треть всех известных в природе минеральных видов. Они являются породообразующими (очень часто – главными породообразующими) минералами всех магматических и подавляющего большинства метаморфических горных пород. Входят в состав осадочных пород, во многих случаях так же, как породообразующие (в том числе и главные), например для различных глин. Для всех силикатов чрезвычайно характерен изоморфизм (как изо-, так и гетеровалентный).

Значительна роль силикатов в составе почти всех месторождений полезных ископаемых – носители промышленно ценных металлов – Ni, Zn, Be, Zr, Li, Cs, Rb, U, TR и др. Широко представляют и неметаллические полезные ископаемые – асбест, каолин, отбеливающие глины, полевые шпаты (как сырье для огнеупоров), сырье для керамики, различные строительные материалы. Ряд силикатов (изумруд, аквамарин, турмалин, топаз, родонит, нефрит и т. д.) издавна используются в качестве драгоценных и поделочных камней.

Главнейшие элементы, входящие в состав силикатов: Na, K, Li, Ca, Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , Be, Si, Zr, Ti, Al,  $\text{Fe}^{3+}$ . Нейтрализацию избыточного положительного заряда катионов выполняют дополнительные анионы  $\text{O}^{2-}$ ,  $[\text{OH}]^{1-}$ ,  $\text{F}^{1-}$ ,  $\text{Cl}^{1-}$ ,  $[\text{CO}_3]^{2-}$  и др.

Многие элементы, такие как Rb, Cs, Ba, Sr, Pb, Zn, Ni, Co, Cu, Bi, Sb, Cr, V, Sc, Y, TR, Th, Sn, U, Nb, S, Cl, C в виде  $[\text{CO}_3]^{2-}$ , P, присутствуют в отдельных относительно редких минеральных видах. Для минералов группы цеолиты (подкласс «Каркасные силикаты») характерно наличие *цеолитной воды* – часть кристаллизационной воды, которая может выделяться и вновь поглощаться без разрушения кристаллической структуры минерала. Кристаллизационная вода занимает определенное место в кристаллических решетках (не только минералов класса «Силикаты», но и др.) в форме молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

*Подкласс «Островные силикаты».* Обладают высокой степенью идиоморфизма (греч. *idios* – свой, своеобразный, особый и *morphe*) – способность образовывать хорошо ограненные кристаллы. Окраска (цвет) минералов связана с присутствием в их составе хромофоров (атомы и атомные группы элементов, которые своим присутствием обуславливают окраску минералов) – Fe, Mn, Ti и Cr. Атомы Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> в зависимости от соотношения дают зеленые (гроссуляр, эпидот), коричневые (андрадит, ставролит, титанит) оттенки. Бесцветные островные силикаты встречаются редко – это химически чистые гроссуляр, форстерит, топаз и др. Твердость 6–8. Поэтому при диагностике черты (цвет минерала в порошке), как правило, не дают – сами царапают фарфор. Наиболее распространенные минералы подкласса приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Наиболее распространенные минералы подкласса  
«Островные силикаты»

Группа минералов	Наиболее распространенные минералы группы
Группа циркона	Циркон $ZrSiO_4$
Группа оливина	Изоморфный ряд форстерит $Mg_2SiO_4$ – фаялит $Fe_2SiO_4$ . Минерал оливин $(Mg,Fe)_2SiO_4$ занимает промежуточное положение в этом ряду
Группа гранатов	Изоморфный ряд пироп – андрадит: пироп $Mg_3Al_2 [SiO_4]_3$ ; гроссуляр $Ca_3Al_2 [SiO_4]_3$ ; спессартин $Mn_3Al_2 [SiO_4]_3$ ; альмандин $Fe_3 Al_2 [SiO_4]_3$ ; уваровит $Ca_3Cr_2 [SiO_4]_3$ ; андрадит $Ca_3Fe_2 [SiO_4]_3$
Группа дистена (кианит)	Дистен $Al_2 [O/SiO_4]$
Группа ставролита	Ставролит $Al_4Fe [Si_2O_{10}] (OH)_2$
Группа сфена (титанит)	Сфен $CaTi [SiO_4] (O,OH,F)$

Минералы группы оливина (рис. 2.26) являются главными породообразующими в ультраосновных и основных магматических горных породах. Гранаты (рис. 2.27) характерны для скарнов.

*Подкласс «Кольцевые силикаты».* Объединяет сравнительно небольшое число редких в природе минералов. Только два из них – берилл и турмалин – играют в некоторых случаях роль второстепенных, а иногда главных в горных породах и месторождениях. Твердость этих минералов колеблется от 6 до 8.

Из бериллий содержащих минералов берилл  $Be_3Al_2 [Si_6O_{18}]$  (рис. 2.28) является наиболее распространенным в земной коре. По цвету выделяют следующие разновидности:

- изумруд (рис. 2.29) – густо окрашен в ярко-зеленый цвет (отсюда обычно употребляющееся название цвета – изумрудно-зеленый).

Прозрачные экземпляры, не содержащие трещин, высоко ценятся как драгоценный камень. Окраска обусловлена ничтожным содержанием хрома;

- аквамарин (рис. 2.30, лат. *aqua marina* – морская вода) – синевато-голубая окраска;
- воробьевит (рис. 2.31) – розового цвета (содержит цезий). Назван в честь русского минералога Виктора Ивановича Воробьева (1875–1906);
- гелиодор (рис. 2.32) – желтая прозрачная разновидность (содержит небольшое количество окиси железа).



Рис. 2.26. Оливин [69]



Рис. 2.27. Альмандин [69]



Рис. 2.28. Берилл [69]



Рис. 2.29. Изумруд [69]



Рис. 2.30. Аквамарин [85]



Рис. 2.31. Воробьевит (берилл розовый) [85]



Рис. 2.32. Гелиодор [75]

Химический состав турмалина не постоянный. В общем случае выражается формулой  $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Al})_6[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6(\text{O}, \text{OH})_{30}]$ . Из диагностических признаков наиболее характерны штриховка на гранях и округлый выпуклый треугольник в поперечном сечении (рис. 2.33). Из разновидностей по цвету наиболее часто встречается черный шерл (рис. 2.34).

«Цепочечные и ленточные силикаты». В свойствах обоих подклассов много общего, поэтому их характеристика дается совместно, но отличия детализируются.

Наиболее распространенными из данных подклассов являются минералы группы пироксены (цепочечные силикаты) и амфиболы (ленточные). Породообразующие во многих магматических (в том числе – главные

породообразующие в основных и средних) породах. От массы земной коры составляют ~ 16 %. Аналогичен облик кристаллов (удлиненные вытянутые в одном направлении), твердость (~ 5–6), плотность (~ 3,0–3,5 г/см<sup>3</sup>), проявления спайности (по призме в двух направлениях), близки оптические свойства. Существенные отличия в диагностических свойствах:

- пироксены – спайность по призме под углом около 87°;
- амфиболы – спайность по призме под углом около 124°;
- кристаллы пироксенов в поперечном сечении имеют псевдотетрагональный облик (рис. 2.35, *a*);
- кристаллы амфиболов – псевдогексагональный (рис. 2.35, *б*).

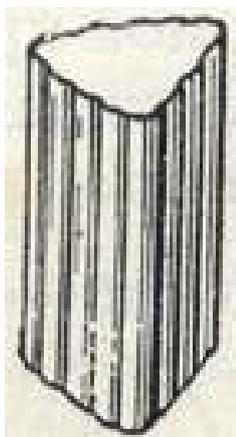
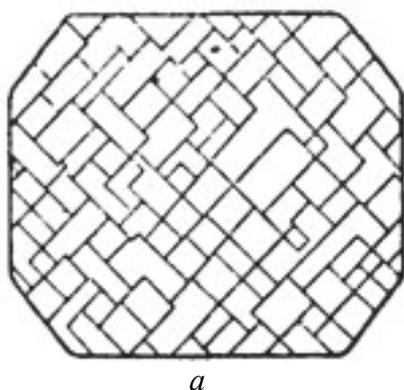


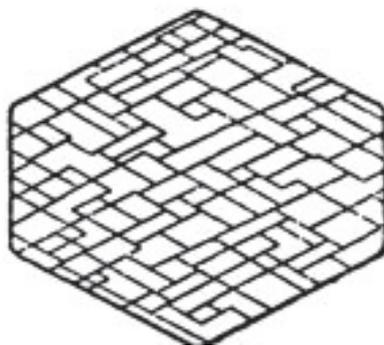
Рис. 2.33. Штриховка на гранях и округлый треугольник в поперечном сечении кристалла турмалина [5]



Рис. 2.34. Черный турмалин – шерл [67]



*a*



*б*

Рис. 2.35. Поперечные сечения кристаллов пироксенов (*a*) и амфиболов (*б*) [5]

Наиболее распространенные минералы подкласса «Цепочечные силикаты» приведены в табл. 2.9; «Ленточные» – табл. 2.10.

Таблица 2.9

Наиболее распространенные минералы подкласса  
«Цепочные силикаты»

Группа	Подгруппа	Наиболее распространенные минералы подгруппы
Пироксены	Моноклинные пироксены	Изоморфный ряд диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ – геденбергит $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , авгит $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$ , жадеит $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , эгирин $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$
	Ромбические пироксены	Энстатит $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , гиперстен $(\text{Mg,Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$
Волластонита	Наиболее распространен минерал волластонит $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$	

Таблица 2.10

Наиболее распространенные минералы подкласса  
«Ленточные силикаты»

Группа	Подгруппа	Наиболее распространенные минералы
Амфиболы	Моноклинные амфиболы	Тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ , актинолит $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ , роговая обманка $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{MgFe})_4(\text{Al,Fe})[(\text{Si,Al})_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_3$ , глаукофан $\text{Na}_2(\text{Mg,Fe})_3\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH,F})_2$ , арфведсонит $\text{Na}_3(\text{Fe,Mg})_4(\text{Fe,Al})[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH,F})_2$
	Ромбические амфиболы	Антофиллит $(\text{Mg,Fe})_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$

Фотографии некоторых минералов подклассов приведены на рис. 2.36–2.39. Здесь видно, что габитус кристаллов удлинённый и вытянутый в одном направлении.



Рис. 2.36. Диопсид [67]. Имеет различную окраску, которая обусловлена примесью железа, марганца, ванадия и хрома



Рис. 2.37. Авгит [67]. Цвет от темно-зеленого до черного



Рис. 2.38. Актинолит [67]. Цвет бутылочно-зеленый, светло-зеленый до темно-зеленого. Скрытокристаллическая разновидность этого минерала различных зеленых оттенков (нефрит) издавна используется как поделочный камень



Рис. 2.39. Роговая обманка [67]. Цвет зеленый, зеленоватый, черно-зеленый, черный

дость. Для слюд (табл. 2.11) часть ионов  $Si^{4+}$  замещена ионами  $Al^{3+}$  (алюмосиликаты) – листочки упругие, твердость  $\sim 2-3$ .

*Подкласс «Слоистые (слоевые, листовые) силикаты».* Слоистое строение кристаллической решетки при межмолекулярных взаимодействиях между слоями (силы Ван-дер-Ваальса) обуславливает свойство минералов данного подкласса расщепляться на тонкие листочки (проявление спайности в одном направлении). Способность к расщеплению и степень упругости листочков не одинакова. Например, для минералов группы талька (изоморфный ряд тальк  $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$  – пирофиллит  $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ ), которые не являются алюмосиликатами – листочки хрупкие; по той же причине – низкая ( $\sim 1$ ) твердость.

Таблица 2.11

## Группа слюд

Подгруппа	Наиболее распространенные минералы подгруппы
Биотита (магниево-железистых слюд)	Биотит $K(Mg,Fe)_3[Si_3AlO_{10}](OH,F)_2$ , флогопит $KMg_3[Si_3AlO_{10}](F,OH)_2$
Мусковита (алюминиевых слюд)	Мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$
Лепидолита (литиевых слюд)	Лепидолит $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}](F,OH)_2$

Характерной химической особенностью является то, что в составе минералов всегда принимает участие гидроксил  $(OH)^{1-}$  нередко вместе с  $F^{1-}$ .

Из катионов распространены  $Mg^{2+}$  и  $Al^{3+}$ , которые часто изоморфно замещаются  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Li^{1+}$  совместно с  $Fe^{3+}$ , реже  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ . Кроме того, во многие минералы, в структуре которых тетраэдры  $SiO_4$  частично заменены  $AlO_4$  (алюмосиликаты), входят катионы  $K^{1+}$ ,  $Na^{1+}$ ,  $Ca^{2+}$ , а также молекулы воды.

Слюды являются породообразующими средних и главными породообразующими минералами кислых магматических пород, тальк типичен для метаморфических пород. Кроме них распространены минералы групп серпентина – каолинита (серпентин  $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$ , каолинит  $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ ); хлорита (~ 20 самостоятельных минералов, хлорит  $(Mn,Al)_6[(OH)_8(Si,Al)_2]$ ); галлуазита (галлуазит  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , гарниерит  $(Ni,Mg)_6[(OH)_8/Si_4O_{10}]$ ); монтмориллонита (монтмориллонит  $m\{Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2\} \cdot p\{(Al,Fe^{3+})_2[Si_4O_{10}](OH)_2\} \times nH_2O$ ), гидрослюд (вермикулит  $(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+})[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2 \times 4H_2O$ ) и некоторые других. Для этих групп минералов характерно образование коллоидальных, аморфных веществ; кристаллические формы редки. Примеры встречаемости минералов в природе – серпентин образует горную породу серпентинит – гидротермальный метасоматит по ультраосновным породам, каолинит слагает мономинеральную породу – каолин, формирующуюся в условиях выветривания пород богатых алюмосиликатами. Хлориты типичны для низкотемпературной гидротермальной деятельности, особенно при изменении горных пород, содержащих алюмо-магнезиальные и железистые силикаты; галлуазит и гарниерит возникают в виде гелей при коагуляции золь в экзогенных условиях; монтмориллонит, как правило, продукт выветривания основных магматических пород при  $pH > 7$ . В составе гидрослюдов присутствует значительное количество связанных молекул  $H_2O$ . Необходимое условие образования этих минералов – наличие богатой водой среды.

Каолинит, монтмориллонит и еще очень многие слоистые силикаты часто объединяют в обобщающем термине «глинистые минералы». По В.Т. Фролову, «глины – это породы, которые на 50 % и более состоят из тонкодисперсного (менее 0,01 мм) материала и особых групп глинистых минералов – в основном, каолинита, монтмориллонита и гидрослюдов» [49]. Главным потребителем монтмориллонитовых глин является нефтяная промышленность, использующая их для очистки продуктов перегонки нефтей от посторонних взвешенных примесей (смола, углистых веществ и др.).

*Владимир Тихонович Фролов (1923) – профессор кафедры литологии и морской геологии геологического факультета МГУ, доктор геолого-минералогических наук, действительный член РАЕН, член Межведомственного литологического комитета РАН.*

Для иллюстрации излагаемого ниже материала приведены фотографии некоторых минералов подкласса (рис. 2.40–2.45).



Рис. 2.40. Биотит [67]. Окрашен в темные, часто черные тона



Рис. 2.41. Мусковит [67]. Окрашен в светлые тона. Мелкочешуйчатая разновидность минерала называется *серицит*



Рис. 2.42. Тальк [67]. Характерный диагностический признак минерала – жирный на ощупь



Рис. 2.43. Разновидность серпентина – хризотил-асбест [75]. Термин «асбест» относится к морфологии минералов (не только серпентина) – агрегат тонких (диаметр 20–50 нм) волокон



Рис. 2.44. Монтмориллонит [67]



Рис. 2.45. Вермикулит [67]. Цвет бурый, желтовато-бурый, золотисто-желтый, зеленоватый до черноватого. Часто образует псевдоморфозы по биотиту и флогопиту

*Подкласс «Каркасные силикаты».* Почти все минералы этого подкласса – алюмосиликаты. Иллюстрация – табл. 2.12, где во все анионные группы химических формул минералов входит  $Al^{3+}$ . Катионы в соединениях представлены  $Na^{1+}$ ,  $K^{1+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , изредка  $Cs^{1+}$  и  $Rb^{1+}$ . Все они обладают большими ионными радиусами. Катионы  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  с гораздо меньшими значениями этого параметра (прил. 3.1), широко распространенные в других подклассах и обуславливающие окраску минералов, здесь отсутствуют. Поэтому представители каркасных силикатов окрашены в светлые тона. Твердость колеблется от 5 до 6,5. Характерны двойники, очень часто полисинтетические, вследствие чего многие минералы подкласса образуют высокосимметричные соединения.

*Группа полевые шпаты* из всех силикатов является наиболее распространенной в земной коре, составляя около 50 % (абсолютных) ее массы. Примерно 60 % (относительных) этих минералов заключено в магматических горных породах; ~ 30 % приходится на долю метаморфических горных пород, преимущественно кристаллических сланцев; остальные 10–11 %

находятся в осадочных горных породах – главным образом в песчаниках и конгломератах.

*Шпаты – минералы, обладающие совершенной спайностью в двух направлениях. Происхождение термина «полевые шпаты» не ясно. Возможно, чаще всего обломки этих минералов в средние века находили именно на крестьянских полях.*

По химическому составу являются алюмосиликатами Na, K и Ca, изредка Ba. Иногда в ничтожных количествах присутствуют Li, Rb, Cs в виде изоморфной примеси к щелочам и Sr, замещающий Ca. Кристаллизуются в моноклинной или триклинной сингонии, причем представители и той и другой по морфологическим признакам мало отличимы друг от друга. Рентгенометрические исследования показывают большое сходство в кристаллической структуре всех шпатов. Много общего в физических свойствах. Все они преимущественно имеют светлую окраску; относительно низкие показатели преломления; большую твердость – 6–6,5; совершенную спайность по двум направлениям под углом близким к 90°; сравнительно небольшие плотности – 2,5–2,7 г/см<sup>3</sup>. По этим признакам их довольно легко отличить от похожих на них минералов.

Таблица 2.12

Наиболее распространенные минералы подкласса  
«Каркасные силикаты»

Группа	Подгруппа	Наиболее распространенные минералы
Полевые шпаты	Кальций-натриевые полевые шпаты (плаггиоклазы)	Изоморфный ряд альбит (Ab) $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ – анортит (An) $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
	Кали-натриевые полевые шпаты	Ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и микроклин $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
Нефелина	Изоморфный ряд с общей формулой $\text{R}^{1+}[\text{AlSiO}_4]$ , где R – Li, Na, K. Наиболее распространен минерал нефелин $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$	
Цеолиты	Представители стильбит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \times 7\text{H}_2\text{O}$ , натролит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \times 2\text{H}_2\text{O}$ , гейландит $\text{CaNa}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_2 \times 5\text{H}_2\text{O}$ и др.	

В соответствии с химическим составом и параметрами кристаллического строения группа полевых шпатов классифицируется на три подгруппы:

- кальций-натриевых полевых шпатов, называемых *плаггиоклазами*. Представляют собой непрерывный изоморфный ряд альбит  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  – анортит  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ ;
- кали-натриевых полевых шпатов, которые при высоких температурах также дают непрерывные твердые растворы  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  –  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , распадающиеся при медленном охлаждении на два компонента – существенно калиевый и существенно натриевый;

- редко встречающихся кали-бариевых полевых шпатов, называемых *гиалофанамии*. Представляют собой изоморфные смеси  $K[AlSi_3O_8] - Ba[Al_2Si_2O_8]$ .

*Подгруппа плагиоклазы* (греч. «косораскалывающиеся») имеет химический состав с общей формулой  $(100-n)Na[AlSi_3O_8] - nCa[Al_2Si_2O_8]$ , где  $n$  – содержание анортитовой составляющей (табл. 2.13) изменяется от 0 до 100 – классический пример гетеровалентного изоморфизма. По сравнению с другими полевыми шпатами, у которых угол между плоскостями спайности равен  $90^\circ$  или очень близок к этой цифре, у плагиоклазов он меньше –  $86^\circ 24' - 86^\circ 50'$ .

Таблица 2.13

Плагиоклазы

Название минерала	Формула	Содержание анортитовой компоненты (An)
Альбит (Ab)	$Na[AlSi_3O_8]$	0–10
Олигоклаз	Изоморфные смеси Ab + An	10–30
Андезин		30–50
Лабрадор		50–70
Битовнит		70–90
Анортит (An)	$Ca[Al_2Si_2O_8]$	90–100

Таблица 2.14

Систематика плагиоклазов

Состав	Плагиоклазы				
	№ 0	№ 25	№ 50	№ 75	№ 100
Na <sub>2</sub> O	10,79	8,84	5,89	2,92	–
CaO	–	5,03	10,05	15,08	20,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,40	23,70	28,01	32,33	36,62
SiO <sub>2</sub>	68,81	62,43	56,05	49,67	43,28
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,624	2,643	2,669	2,705	2,758

Русский минералог и кристаллограф Е.С. Федоров в XIX веке предложил очень удобную и наиболее рациональную классификацию с обозначением каждого плагиоклаза определенным номером соответственно процентному содержанию в нем анортитовой компоненты. Так, например, плагиоклаз № 72 представляет изоморфную смесь, содержащую 72 % анортита и 28 % альбита.

При систематике преимущественно магматических пород используют деление плагиоклазов по их составу (табл. 2.14) на кислые (номера 0–30), средние (номера 30–60), основные (номера 60–100). Здесь названия «кислый», «средний», «основной» обусловлены тем, что содержание SiO<sub>2</sub>

в геологии часто называемой «кремнекислотой», от альбита к анортиту постепенно уменьшается.



Рис. 2.46. Пертит – калиевый полевой шпат с закономерно ориентированными, так называемыми пертитовыми, вростками альбита (белое)

*Подгруппа «кали-натриевые полевые шпаты».* В зависимости от температуры кристаллизуются в моноклинной и триклинной сингониях. Вследствие того, что  $K^{1+}$  и  $Na^{1+}$  существенно различны друг от друга по размерам ионных радиусов (0,133 и 0,098 нм соответственно, прил. 3), образующиеся при высоких температурах твердые растворы с постепенным уменьшением температуры распадаются, образуя так называемые *пертиты* (рис. 2.46), представляющие закономерные срастания продуктов распада растворов. Это обуславливает значительные осложнения в составе и структуре

относящихся к кали-натриевым полевым шпатам минеральных видов. Общую систематику их можно представить в следующем виде:

- моноклинный высокотемпературный ряд санидин  $K[(Al, Si)_4O_8]$  – натронсанидин  $(K, Na)[(Al, Si)_4O_8]$ ;
- моноклинный низкотемпературный ряд ортоклаз  $K[AlSi_3O_8]$  – натронортоклаз  $(Na, K)[AlSi_3O_8]$ ;
- триклинный ряд микроклин  $K[AlSi_3O_8]$  – анортоклаз  $(Na, K)[AlSi_3O_8]$ .

Таким образом, для соединения  $K[AlSi_3O_8]$  существуют две моноклинные модификации – санидин, устойчивый при температуре выше  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , ортоклаз, устойчивый ниже этой температуры, и одна триклинная модификация, называемая микроклином. Как породообразующие минералы широко распространены ортоклаз и микроклин; все остальные встречаются гораздо реже.

**Группа нефелина.** Сюда относятся алюмосиликаты с небольшим по сравнению с другими минералами класса содержанием  $SiO_2$ . Общая формула приведена в табл. 2.12. Нефелин является главным породообразующим минералом в щелочных магматических средних породах – сиенитах и нефелиновых сиенитах. Наиболее богатая щелочами разновидность этих пород (крайний член ряда нефелиновых сиенитов) – уртит используется как сырье для производства глинозема ( $Al_2O_3$ ) на Ачинском глиноземном комбинате (АГК). Технология получения этого продукта из небокситового алюминиевого сырья в промышленных масштабах реализована только в России – кроме АГК – завод в г. Пикалево (Ленинградская область).

**Группа цеолиты.** Особенностью минералов является наличие в них слабо удерживаемых молекул  $H_2O$ . Как при обезвоживании, так и при обводнении кристаллические структуры не изменяются. Это определяется существованием в цеолитах «каналов» (рис. 2.47), достаточно свободных для продвижения как молекул воды, так и других веществ. Отсюда берет свое название специфический, употребляемый при характеристике подземных вод термин – *цеолитная вода*. Другой важной химической чертой цеолитов является их способность к обмену различными катионами без изменения кристаллической структуры. Поэтому в промышленности они используются как сорбенты (лат. *sorbens* – поглотитель). Типичные представители цеолитов – стильбит  $Ca[Al_2Si_7O_{18}] \times 7H_2O$ , натролит  $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \times 2H_2O$ , гейландит  $CaNa_2[AlSi_3O_8]_2 \times 5H_2O$  и др.

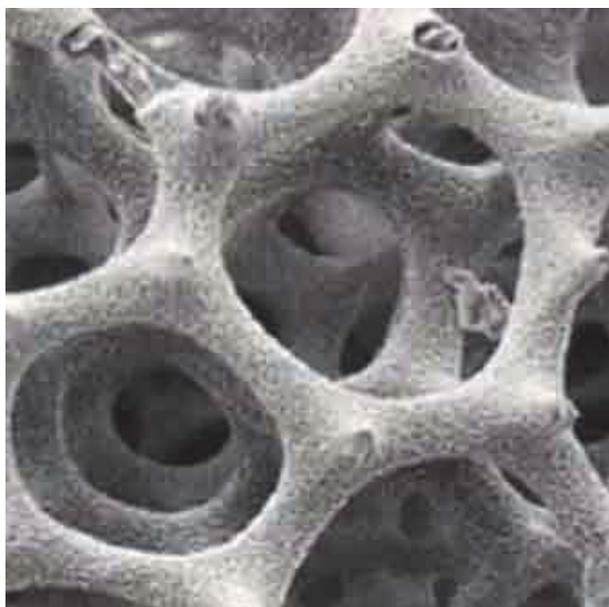


Рис. 2.47. Каналы в структуре цеолитов под электронным микроскопом [74]. Диаметр каналов составляет 2–16 нм



Рис. 2.48. Альбит [67] – очень часто породообразующий (в том числе и главный) минерал кислых магматических пород. Обычен в метаморфических породах



Рис. 2.49. Анортит [62] – породообразующий минерал в основных магматических, а также метаморфических породах. Обнаружен в метеоритах



Рис. 2.50. Ортоклаз [59] – минерал считают самым широко распространенным среди силикатов. Входит с состав многих магматических и метаморфических пород; в форме зерен обычен в осадочных породах



Рис. 2.51. Микроклин [67]. Породообразующий минерал магматических кислых, а также метаморфических (гнейсов) пород



Рис. 2.52. Нефелин [67] (светлое) – породообразующий (часто главный) минерал сиенитов и нефелиновых сиенитов – магматические породы щелочного ряда



Рис. 2.53. Агрегат игольчатых кристаллов натролита [74]

Фотографии некоторых минералов подкласса приведены на рис. 2.48–2.53.

### 2.4.3. Окислы и гидроокислы

Другое часто употребляемое название – «окислы и гидроокисды». По А.Г. Бетехтину [5], к окислам относятся соединения металлов и неметаллов с кислородом. К гидроокислам – соединения, в которых кислород частично или полностью замещен гидроксильной группой  $[\text{OH}]^{1-}$ . Окислы называются простыми, если в их составе в качестве катиона присутствует один

элемент, например уранинит  $\text{UO}_2$ ; сложными – два и более элементов, например шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Основная часть минералов класса сосредоточена в верхней части земной коры – от поверхности до уровня грунтовых вод. Именно здесь в свободном виде находится наибольшее количество кислорода, который в земной коре составляет 49,13 % от ее массы. Типичные геологические формы этой области – коры выветривания горных пород и зоны окисления рудных месторождений (экзогенные процессы). Окислы образуются и при эндогенных процессах – в частности кварц  $\text{SiO}_2$  – типичный минерал средних и кислых магматических горных пород, магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) – ультраосновные и основные породы (магматическая кристаллизация). Характерно образование окислов в процессах метаморфизма, эксгальационной и гидротермальной деятельности.

Катионы, имеющие высокое химическое сродство к кислороду (образующие минералы рассматриваемого класса), показаны на диаграмме – рис. 2.54 (по А.Г. Бетехтину [5]). Здесь они распределены по параметру, называемому *ионный потенциал* – отношение валентности ( $W$ ) к ионному радиусу ( $R_i$ ). Область их распространения на диаграмме ограничена пунктирными линиями: слева – ионным потенциалом равным 2,0; справа – равным 10,0.

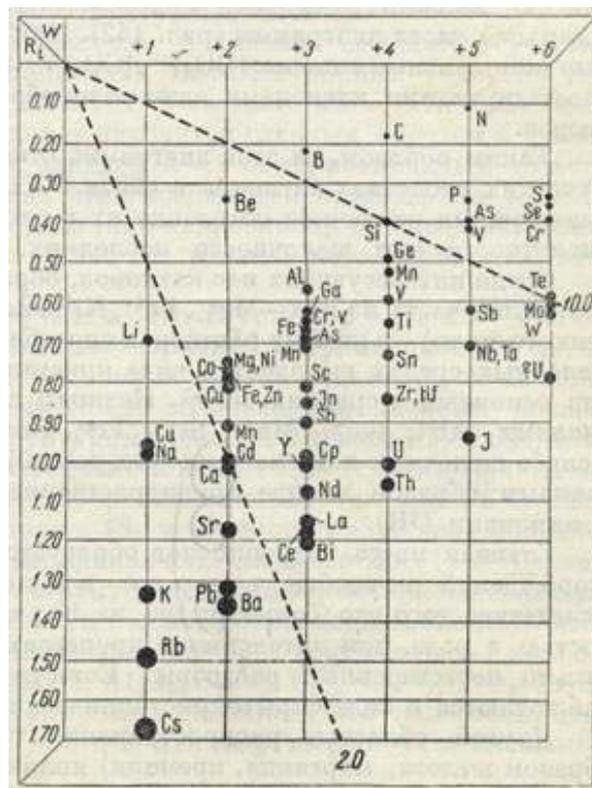


Рис. 2.54. Диаграмма распределения катионов, образующих окислы и гидроокислы (область внутри пунктирных линий) [5]

Показанные в левой нижней части диаграммы катионы с ионным потенциалом меньше 2,0 в природных условиях образуют при осаждении из растворов только соли различных кислот. Исключение составляют  $\text{Cu}^{1+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , формирующие в том числе и окислы.

Катионы, расположенные в правой верхней части диаграммы (ионный потенциал больше 10,0), входят в состав комплексных анионов  $[\text{CO}_3]^{2-}$ ,  $[\text{SO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{BO}_3]^{3-}$  и т. п., которые дают различные соли.

Катионы, образующие минералы рассматриваемого класса –  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и некоторые другие, легко растворимы в кислых растворах и переносятся ими. В щелочной среде выпадают в форме гидроокислов. Катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  и в кислых, и в щелочных средах дают гидроокислы.

В эндогенных процессах трех- и четырехвалентные катионы чаще всего образуют простые окислы – корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , браунит  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , рутил  $\text{TiO}_2$ , касситерит  $\text{SnO}_2$  и др. При вхождении в состав двухвалентных катионов более характерно образование сложных окислов – хромиты с общей формулой  $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$ , перовскит  $\text{CaTiO}_3$  и т. д.

В верхней части земной коры легко поддаются окислению элементы переменной валентности, находящиеся в низшей ее стадии – например  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  и т. д. В этом процессе (окислении) они переходят в высшую валентность, вследствие чего ослабевают связи в кристаллических структурах. Минералы, содержащие такие элементы, разрушаются, а из продуктов разрушения первоначально образуются различные соли – карбонаты, сульфаты и др. Эти соединения вступают в реакцию с водой (гидролиз), в результате чего ряд катионов образует труднорастворимые гидроокислы (верхняя зона коры выветривания – рис. 2.8, табл. 2.4). Другой областью распространения гидроокислов выступают водные бассейны – морские, озерные, болотные. Преобладающими катионами здесь являются кремний, железо, марганец и алюминий. В процессах регионального метаморфизма гидроокислы переходят в безводные окислы; такой же переход наблюдается в условиях длительного нахождения гидроокислов в аридном климате.

Для окислов характерны кристаллические структуры с преобладающей ионной связью. Исключение составляют минералы кремнезема, структура которых схожа со строением силикатов. Из них кварц и халцедон – кристаллические, обладающие дальним порядком (рис. 2.55, *а*), опал  $\text{SiO}_2 \times n(\text{H}_2\text{O})$  – аморфный, ближний порядок (рис. 2.55, *б*). В других окислах катионы окружают анионы кислорода. Разнообразие структур варьирует в зависимости от их (катионов) размеров, валентности, поляризационных свойств.

В табл. 2.15 приведены координационные числа наиболее распространенных катионов.

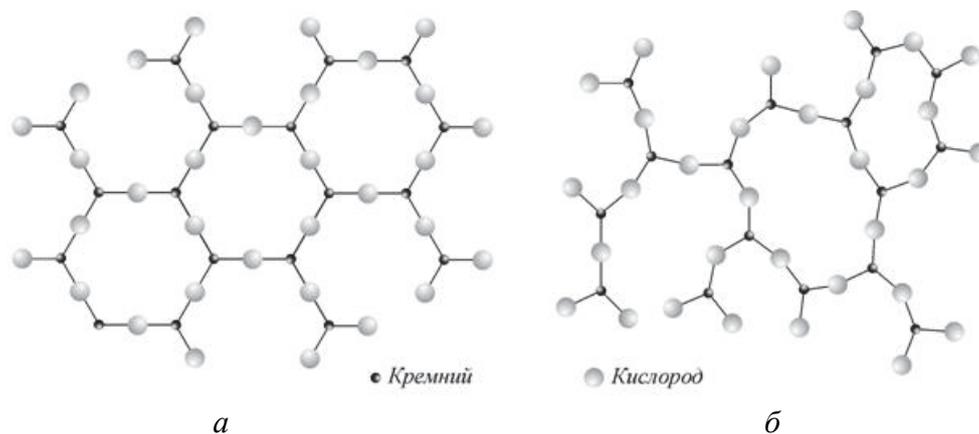


Рис. 2.55. Структура кварца и халцедона (а), опала (б) [81]

Таблица 2.15

Координационные числа  
наиболее распространенных катионов окислов

Координационные числа	Катионы
4	$\text{Be}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Si}^{4+}$
6	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{Zr}^{4+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Ta}^{5+}$ , $\text{Nb}^{5+}$
8	$\text{Zr}^{4+}$ , $\text{Th}^{4+}$ , $\text{U}^{4+}$
12	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Na}^{1+}$ , $\text{Y}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{La}^{3+}$

Гидроокислы, содержащие гидроксильные группы, по строению существенно отличаются от окислов. При замене ионов  $\text{O}^{2-}$  дипольными анионами  $[\text{OH}]^{1-}$  образуются слоистые структуры с ионной связью в слоях и вандерваальсовской – между слоями. При этом симметрия понижается. Например,  $\text{MgO}$  кристаллизуется в кубической сингонии, тогда как  $\text{Mg}[\text{OH}]_2$  – в гексагональной;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – тригональная,  $\text{Al}[\text{OH}]_3$  – моноклинная и т. д.

Различия в кристаллохимическом строении окислов и гидроокислов причинно обуславливают их разные физические свойства. Окислы обладают большой твердостью (6–9 по шкале Мооса), химической устойчивостью, тугоплавкие, труднорастворимые, спайность не характерна и т. д. Многие из них, образовавшиеся в эндогенных условиях, устойчивы и в экзогенных, формируя россыпи. Хорошо ограненные минералы не редки – высокая степень идиоморфизма.

Гидроокислы со слоистыми структурами легко расщепляются на тонкие листочки (спайность), твердость с катионами двухвалентных металлов небольшая (~ 2,5–3,0), но увеличивается с вхождением в структуру трехвалентных катионов. Например, диаспор  $\text{AlO}[\text{OH}]$  – 6,5–7,0. В воде нерастворимы, идиоморфизм не характерен. Обычны скрытокристаллические и коллоидные агрегаты – лимонит, псиломелан, боксит, часто оолитового строения.

*Термин «лимонит» имеет два значения: первое – собственное название минерала  $Fe_2O_3 \times nH_2O$ ; второе – агрегат трудноразличимых окислов и гидроокислов железа – минералы лимонит, гетит, гидрогетит и др.*

*Псиломелан – имеет два значения: первое – минерал псиломелан  $MnO \times MnO_2 \times nH_2O$ ; второе – агрегат трудноразличимых окислов и гидроокислов марганца – псиломелан, браунит, манганит и др.*

*Боксит – агрегат гидроокислов алюминия – бёмит, диаспор, гиббсит (гидраргиллит). По преобладанию той или иной минеральной формы выделяют бёмит-диаспоровую (окраска – зеленый до серого и черные тона) и гиббситовую (в окраске преобладают красные тона) разновидности бокситов. Как правило, в значительных количествах присутствуют окислы и гидроокислы железа и кремнезем.*

Прозрачные минералы класса встречаются редко. Это преимущественно окислы, образовавшиеся в эндогенных условиях. Например, разновидности корунда красного цвета – рубин, синего или фиолетового – сапфир, бесцветная прозрачная разновидность кварца – горный хрусталь и некоторые другие. Обычно за счет элементов хромофоров (обуславливающих окраску – Fe, Mn, Cr и т. д.) они окрашены в бурые, красноватые, темные преимущественно до черных тона (псиломелан греч. psilos – гладкий, лысый, голый и melanos – черный; буквально – «черная стеклянная (лысая) голова»). Для окрашенных представителей характерен металловидный блеск, который часто называют «полуметаллическим».

По встречаемости в природе наиболее распространены минералы группы кварца. При кристаллизации магматического расплава полиморфные модификации (минералы) с одинаковым химическим составом  $SiO_2$  образуются в такой последовательности: расплав → наиболее высокотемпературный β-кристобалит → β-тридимит, устойчивый в интервале температур 1 713–1 470 °С → β-кварц (1 470–870 °С) → α-кварц – менее 870 °С. Последнюю модификацию называют кварцем – без комментариев к названию; именно она наиболее широко распространена. Среди хорошо ограненных кристаллов выделяют разновидности по окраске: горный хрусталь; аметист (фиолетовые оттенки); раухтопаз (дымчатый кварц); морион – оттенки черных тонов и т. д. Халцедон – скрытокристаллическая разновидность кварца, состоящая из тончайших волокон, различимых лишь под микроскопом. Здесь понимается вся совокупность подобных представителей рассматриваемой группы – агат, оникс, хризопраз, сердолик (даны наиболее часто встречаемые названия). Для них характерно полосчатое и концентрически зональное строение с различным (за счет включений и примесей) окрашиванием слоев. Под не вполне строгим термином «кремень» обычно рассматривают тонкозернистую разновидность кварца, используемую в каменном веке человечества как наконечник различных орудий труда и оружия. Опал

$\text{SiO}_2 \times n(\text{H}_2\text{O})$  – аморфная разновидность кремнезема. Кристаллов не образует. Содержание воды колеблется от 1 до 21 %, изредка выше. Различают следующие разновидности: драгоценный (благородный) опал с характерной опалесценцией – радужная игра цвета при поворотах образца минерала; гидроопал – очень пористый, в воде прозрачный; гиалит (стеклянный опал), образующий сталактиты или шаровидные выделения.

Кроме группы кварца в природе довольно широко представлены окислы и гидроокислы железа, алюминия, марганца, титана, хрома, встречаются минералы меди и других элементов (табл. 2.16). Фотографии некоторых из них представлены на рис. 2.56–2.61.

Таблица 2.16

## Распространенные в природе окислы и гидроокислы

Классификационное подразделение	Минералы
Окислы	Минералы кремнезема – кварц и халцедон $\text{SiO}_2$ , опал $\text{SiO}_2 \times n(\text{H}_2\text{O})$ ; гематит $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , магнетит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), корунд $\text{Al}_2\text{O}_3$ , шпинель $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , пиролюзит $\text{MnO}_2$ , браунит $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), рутил $\text{TiO}_2$ , ильменит $\text{FeTiO}_3$ , перовскит $\text{CaTiO}_3$ , хромшпинелиды с общей формулой $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$ , касситерит $\text{SnO}_2$ , куприт $\text{Cu}_2\text{O}$ , тенорит $\text{CuO}$ , цинкит $\text{ZnO}$ , уранинит $\text{UO}_2$
Гидроокислы	Лимонит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ , гетит $\text{FeO}[\text{OH}]$ , гидрогетит $\text{FeO}[\text{OH}] \times n\text{H}_2\text{O}$ , гиббсит (гидраргиллит) $\text{Al}[\text{OH}]_3$ , бёмит $\text{AlO}[\text{OH}]$ , диаспор $\text{AlO}[\text{OH}]$ , манганит $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_2[\text{OH}]_2$ , псиломелан $\text{MnO} \times \text{MnO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ , брусит $\text{Mg}[\text{OH}]_2$



Рис. 2.56. Горный хрусталь [85] – друза кристаллов прозрачного бесцветного кварца



Рис. 2.57. Лимонит [73] – агрегат трудно-различимых окислов и гидроокислов железа оолитового строения



Рис. 2.58. Дендриты окислов марганца (темное) в халцедоне (светлое) – полированный срез минерала [85]. Подобные образцы используют в ювелирном и поделочном деле, обозначая их терминами «пейзажный (моховой) агат»



Рис. 2.59. Опал [85] – полированный срез минерала



Рис. 2.60. Боксит оолитового строения [89]



Рис. 2.61. Псилоомелан [71] – агрегат трудноразличимых окислов и гидроокислов марганца

Минералы класса представляют значительный интерес как объекты экономики. Это месторождения железа, алюминия, марганца, формирующиеся при осадочном минералообразовании и в корках выветривания; скопления эндогенных окислов в минерализованных полостях и россыпях – ювелирные и поделочные камни и многое другое.

#### 2.4.4. Карбонаты

Минералы класса (лат. *carbo* – уголь) с химической точки зрения – соли угольной кислоты  $H_2CO_3$ . Для правильного усвоения студентами излагаемого материала далее рационально сделать пояснения, которые справедливы для других классов природных соединений, представляющих, по А.Г. Бетехтину [5], соли различных кислот (серной  $H_2SO_4$  – «Сульфаты», фосфорной  $H_3PO_4$  – «Фосфаты» и т. д.).

Согласно [42] «соли – класс химических соединений». Средние (нормальные) соли – это соединения, состоящие из атомов металлов и кислотных остатков. Обозначаются они как названия кислотного остатка, металла и его валентности, когда последняя является переменной. Например, карбонат кальция – рис. 2.62.



Рис. 2.62. Карбонат кальция  $CaCO_3$

Кислые соли – соединения, состоящие из атомов металлов, кислотных остатков и не замещенных металлами атомов водорода. Название – кислотный остаток, к которому добавляется префикс гидро- или дигидро- в зависимости от того, сколько атомов водорода (соответственно один или два) с ним связано, а также металла и его валентности, если она не постоянна. Например, гидросульфат кальция (рис. 2.63) или дигидрофосфат серебра (рис. 2.64).

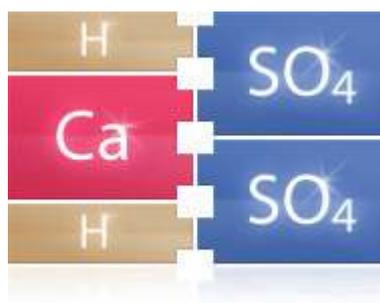


Рис. 2.63. Гидросульфат кальция  $\text{Ca}[\text{HSO}_4]_2$

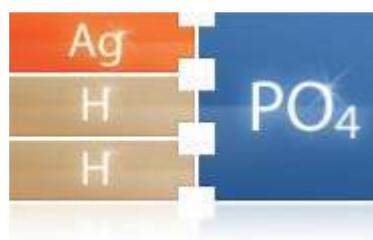


Рис. 2.64. Дигидрофосфат серебра  $\text{AgH}_2\text{PO}_4$

Основные соли – соединения, состоящие из атомов металлов, незамещенных гидроксидов и кислотных остатков. Название состоит из обозначения кислотного остатка, а также металла, к которому добавляется префикс гидроксо-, дигидроксо- или тригидроксо- в зависимости от того, сколько гидроксидов (соответственно один, два или три) связано с одним атомом металла. Его валентность указывается, когда она не постоянна. Например, карбонат гидроксокальция (рис. 2.65) или бромид дигидроксожелеза (рис. 2.66).

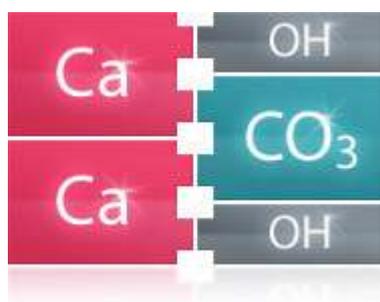


Рис. 2.65. Карбонат гидроксокальция  $(\text{CaOH})_2\text{CO}_3$

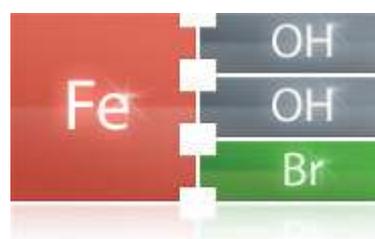


Рис. 2.66. Бромид дигидроксожелеза  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Br}$

Природные соли – минералы, ничем не отличаются от химического понятия этих соединений. Однако минералогическая терминология специ-

фична, поэтому требует сопоставления с химией. Среди минералов рассматриваемого класса выделяют:

- нормальные карбонаты – в химической терминологии «средние соли». Наиболее широко распространены;
- гидрокарбонаты – основные соли. Распространены широко, но не так значительно, как представители предыдущего таксона;
- бикарбонаты – кислые соли. Менее распространены, чем перечисленные выше.

Кроме того, в классификацию включают водные (кристаллизационная вода – входит в состав минералов в форме молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ) и безводные, а также сложные карбонаты – содержащие более одного катиона и/или дополнительные анионы  $\text{F}^{1-}$ ,  $\text{Cl}^{1-}$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . Здесь распространенность варьирует для каждого конкретного минерала.

Анионный радикал  $[\text{CO}_3]^{2-}$  представляет собой координационный полиэдр в форме треугольника (см. рис. 2.14, б), где катион  $\text{C}^{4+}$  (в центре) окружен тремя анионами  $\text{O}^{2-}$  (вершины). Радикал устойчив, так как по сути является структурной группировкой – связи внутри него сильнее, чем его связи с другими частицами. В природе этот анион наиболее часто дает соединения с катионами двухвалентных металлов, обладающих средними и большими ионными радиусами –  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (последний элемент – только в форме гидрокарбонатов). Как дополнительные здесь отмечаются анионы  $[\text{OH}]^{1-}$  и  $\text{Cl}^{1-}$ .

Одновалентные катионы  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{K}^{1+}$  и группа  $\text{NH}_4^{1+}$  образуют в природе безводные карбонаты только при вхождении в кристаллическую структуру совместно с ними катиона  $\text{H}^{1+}$  – кислые соли. Во всех других случаях – это водные соединения.

Карбонаты трехвалентных металлов известны для редких земель с дополнительным анионом  $\text{F}^{1-}$ . Изредка как катион встречается  $\text{Al}^{3+}$  в виде двойных водных солей в сочетании с  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ .

*Редкие земли – устаревший, но еще распространенный синоним термина «редкоземельные элементы». Условно обозначаются знаком TR. Редкоземельные элементы – семейство из 17 химических элементов III группы периодической системы Д.И. Менделеева, включающее скандий, иттрий, лантан и лантаноиды [15].*

Карбонаты четырех- и пятивалентных металлов в природе не встречены. Шестивалентный уран дает редкий безводный минерал с добавочным анионом  $\text{O}^{2-}$  – рётзерфордит  $\text{U}[\text{CO}_3]\text{O}_2$ . Остальные известные карбонаты урана являются водными.

Для минералов класса характерен изоморфизм – в основном ряды с ограниченной смесимостью, что выражается в значительных колебаниях химического состава. В неограниченных пропорциях замещается только

$Fe^{2+}$  с  $Mn^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Кроме того, широко представлен полиморфизм – например природные модификации соединения  $CaCO_3$ .

Генезис природных карбонатов очень широкий и включает практически все эндогенные и экзогенные процессы минералообразования согласно табл. 2.1 и 2.2. Это кристаллизация лав карбонатного состава, эксгаляции, пегматиты, карбонатиты, гидротермы (главным образом – средне- и низкотемпературные) и обширные ореолы метасоматитов, сопровождающие эти процессы, коры выветривания (преимущественно в аридном климате), зоны окисления, осадконакопление – хемогенное и биогенное. Типичные минералы скарнов; при региональном метаморфизме мощные толщи осадочных известняков и доломитов преобразуются в мраморы соответствующего состава.

Иногда образуют хорошо ограненные кристаллы значительных размеров, но более обычны плотные зернистые массы. Для гипергенных карбонатов характерны микрозернистые коллоидальные, плотные фарфоровидные агрегаты, тонкие смеси с другими минералами. Минералы класса обычно белые или бесцветные, но встречаются и окрашенные представители (как правило, бледные тона различных оттенков). Хромофорами (элементами, обуславливающими окрашивание) являются  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $TR^{3+}$  и некоторые другие, а также тонкодисперсные механические примеси (гематит, битум и т. д.). Характерный диагностический признак – реакция с  $HCl$  с бурным (за счет выделения большого количества пузырьков  $CO_2$ ) «вскипанием» кислоты – для кальцита при комнатной температуре; для других карбонатов – при нагревании или в порошке.

Наиболее распространены безводные нормальные карбонаты – средние соли, минералы группы кальцита, а также гидрокарбонаты – основные соли, группа малахита (табл. 2.17). Их твердость не превышает пять по шкале Мооса. Гидрокарбонаты меди интенсивно окрашены, для сравнения применяются как эталоны цвета: малахит – зеленого; азурит – синего. Из водных природных карбонатов практический интерес представляет сода  $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ , образующаяся преимущественно в соляных озерах богатых натрием при избытке растворенной двуокиси углерода.

Таблица 2.17

Распространенные в природе минералы класса «Карбонаты»

Классификационное подразделение	Минералы
Группа кальцита	Кальцит $CaCO_3$ , доломит $CaMg[CO_3]_2$ , магнезит $MgCO_3$ , смитсонит $ZnCO_3$ , сидерит $FeCO_3$ , родохрозит $MnCO_3$ , арагонит $CaCO_3$ , стронцианит $SrCO_3$ , церуссит $PbCO_3$ , виверит $BaCO_3$
Группа малахита	Малахит $Cu_2[CO_3][OH]_2$ , азурит $Cu_3[CO_3]_2[OH]_2$

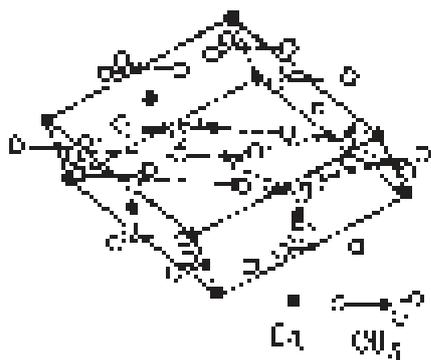


Рис. 2.67. Модель кристаллической структуры кальцита [5]

В ряду двухвалентных катионов, расположенных в порядке возрастания ионных радиусов Mg, Zn, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca, Sr, Pb, Ba (прил. 3) минералы группы кальцита с металлами, расположенные слева от иона Ca<sup>2+</sup>, кристаллизуются в тригональной сингонии; справа – ромбической. Соединение CaCO<sub>3</sub> имеет две полиморфные модификации – тригональную (кальцит) и ромбическую (арAGONит). Модель кристаллической структуры кальцита приведена на рис. 2.67. Расположение частиц в этой структуре соответствует плотнейшей кубической упаковке (см. рис. 2.17, справа). Структура арагонита более компактная – плотнейшая гексагональная упаковка частиц (см. рис. 2.17, слева), что находит отражение в плотности минералов: кальцит – 2,6–2,8; арагонит – 2,9–3,0 г/см<sup>3</sup>.

На рис. 2.68–2.71 приведены фотографии некоторых минералов данного класса.



Рис. 2.68. Исландский шпат [75] – бесцветная прозрачная разновидность кальцита. Применяется в оптике – например для изготовления призмы Николя поляризационных микроскопов



Рис. 2.69. Сидерит [67]



Рис. 2.70. Полированный срез малахита с концентрически зональным окрашиванием слоев [72]



Рис. 2.71. Азурит [67]

Карбонаты широко применяются в различных областях экономики. Это металлургия (огнеупоры, флюсы), руды промышленно ценных компонентов (Fe, Zn, Pb и др.), строительные материалы (производство цемента), химия (сода), оптика, сельское хозяйство, фармацевтическая промышленность, поделочные камни, нагревательные элементы (получение периклаза) и многое другое.

#### 2.4.5. Фосфаты

Фосфаты природные (минералы класса) с химической точки зрения – соли ортофосфорной кислоты  $H_3PO_4$ . В основном это сложные соединения с двумя и более катионами – обычно  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $(UO_2)^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ; добавочными анионами  $[OH]^{1-}$ ,  $Cl^{1-}$ ,  $F^{1-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $[CO_3]^{2-}$  или молекулярной водой. Иногда в их состав входят кислотные радикалы –

$[\text{SiO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{SO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{BO}_3]^{3-}$  и др. Средние (например ксенотим  $\text{Y}[\text{PO}_4]$ ) и кислые (монетит  $\text{CaHPO}_4$ ) соли редки.

*Ортокислота – кислота, образующаяся в результате присоединения к ангидриду максимально возможного количества  $\text{H}_2\text{O}$ . Метакислота отвечает присоединению меньшего (не обязательно минимального) количества молекул воды. Ангидрид – окисел, образующий кислоту при соединении его с водой [42].*

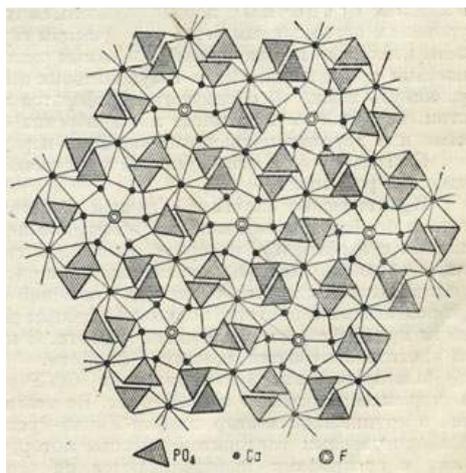


Рис. 2.72. Модель кристаллической структуры фторапатита [5]

звания разновидностей – фторапатит  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$  (рис. 2.72), хлорапатит  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$ , гидроксилapatит  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH})$ .

Следует отметить, что согласно [39] осадочными фосфатными породами считают геологические образования, обогащенные фосфатами кальция с общей формулой  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4, \text{CO}_3]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ . Обычно это коллоидальные агрегаты, но встречается и кристаллический аналог – франколит. Из того же источника – «Осадочные образования, морские и континентальные, содержащие не менее 5–12 % и до 35 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , называются *фосфоритами*» [39].

Известны фосфаты природные эндогенного происхождения, например, апатит в магматических породах щелочного ряда, в карбонатах и др.; монацит и ксенотим – в пегматитах и гранитах, некоторые представители класса – аксессуарные в гидротермальных жилах. Однако большей частью образование минералов связано с экзогенными процессами – осадочные (хемогенные и биогенные) морские, озерные, болотные, а также коры выветривания и зоны окисления рудных месторождений. Органогенные богатые фосфором образования (помет птиц в местах их массового гнездования и летучих мышей в пещерах) имеют собственное название – гуано. Устойчивые в экзогенных условиях эндогенные минералы (например апатит, монацит) встречаются в россыпях.

В основе кристаллического строения минералов лежит структурная группировка – анион  $[\text{PO}_4]^{3-}$  в форме тетраэдра. Координационные полиэдры катионов связывают анионы в островные (преобладают), цепочечные, слоистые и каркасные фосфориты природные.

Во входящем в апатит соединении  $\text{Ca}^{2+}_5[\text{PO}_4]^{3-}_3$  валентности положительная катиона (+ 10) и отрицательная анионной группы (– 9) не уравновешены. Поэтому в составе данного минерала всегда дополнительно имеются  $\text{F}^{1-}$ ,  $\text{Cl}^{1-}$ ,  $[\text{OH}]^{1-}$  или сочетание этих анионов. Соответственно на-

Хорошо ограненные кристаллы редки и имеют эндогенное происхождение. Обычная морфология экзогенных фосфатов – зернистые агрегаты, землистые массы, оолиты, конкреции. Твердость и плотность варьируют соответственно от 2 до 5–6 и от 1,7 до 7,1 г/см<sup>3</sup>. Спайность характерна лишь для некоторых групп минералов. Например, урановые слюдки – совершенная в одном направлении (отсюда – «...слюдки» по аналогии с группой слюд класса «Силикаты»). Окраска разнообразная.

В табл. 2.18 приведены не только самые распространенные, но и интересные в практическом отношении минералы класса. Фотографии некоторых из них представлены на рис. 2.73–2.75.

Таблица 2.18

Минералы класса «Фосфаты»

Классификационное подразделение	Минералы
Группа апатита	Фторапатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$ , хлорапатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$ , пироморфит $\text{Pb}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$
Группа монацита	Монацит $(\text{Ce, La...})[\text{PO}_4]$ , ксенотим $\text{YPO}_4$
Группа амблигонита	Амблигонит $\text{LiAl}[\text{PO}_4]\text{F}$
Группа вивианита	Вивианит $\text{Fe}^{2+}_3[\text{PO}_4]_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$
Группа урановых слюдок	Торбернит $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ , отенит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \times n\text{H}_2\text{O}$
Группа бирюзы	Бирюза $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \times 5\text{H}_2\text{O}$

Минералы класса входят в состав фосфатных руд – природные образования, содержание фосфора (в форме  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) в которых позволяет экономически целесообразно добывать и перерабатывать их с получением данного компонента.



Рис. 2.73. Апатит [67] – кристаллы с синеватым оттенком в кальците (желтое)

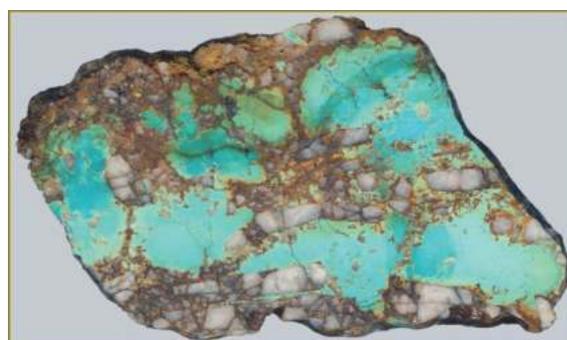


Рис. 2.74. Бирюза (синее, зеленое) с лимонитом (желтое) и кварцем (белое) [85]



Рис. 2.75. Длинно-столбчатые кристаллы вивианита (болотная руда) [88]. В неизменном состоянии безцветен, но при окислении быстро приобретает синию, зеленоватую до черносиней окраску

Продукты переработки – минеральные удобрения, кормовые фосфаты, фосфорные соли для различных отраслей промышленности и т. д. Происхождение руд как эндогенное (например нефелиновые сиениты Хибин), так и экзогенное – фосфориты; основной полезный компонент – фосфаты кальция, в том числе и апатит. Гуано – ценное природное фосфорное удобрение. Примеры использования других минералов: монацит – источник редких земель и тория; амблигонит – литиевая руда; вивианит – местное фосфорное удобрение и сырье для производства синей краски; скопления урановых слюдок – сырье для получения урана, радия, иногда ванадия; бирюза – ювелирный и поделочный камень и т. д.

#### 2.4.6. Галоиды

Галоиды природные (греч. *hals* – соль; встречаются как синонимы названия «галогены» и «галогениды») – класс минералов. С химической точки зрения – соли галоидоводородных кислот: плавиковой HF (фторводородная, *фториды*), соляной HCl (хлорводородная, *хлориды*), иодоводородной HI (*иодиды*), бромоводородной HBr (*бромиды*). Природные образования двух последних кислот редки: иодиды – 5–6 минералов

(количество варьирует у разных исследователей); для бромидов достоверно известен только один минерал – бромаргирит  $\text{AgBr}$ . Фториды (~ 30 минералов) и хлориды (~ 70) распространены широко. Кроме указанных солей ионы  $\text{F}^{1-}$ ,  $\text{Cl}^{1-}$ ,  $\text{I}^{1-}$  и  $\text{Br}^{1-}$  входят в состав сложных соединений, содержащих несколько катионов, добавочные анионы  $[\text{SO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{NO}_3]^{1-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $[\text{OH}]^{1-}$  и воду; а также образуют в соединениях смеси из несколько галогенов, например  $\text{PbFCl}$ .

Анионы  $\text{F}^{1-}$  и  $\text{Cl}^{1-}$  различно проявляют себя в соединениях с катионами. По А.Г. Бетехтину [5], последнее объясняется разницей в размере ионных радиусов данных элементов:  $\text{F}^{1-}$  – 0,133;  $\text{Cl}^{1-}$  – 0,181 нм (прил. 3). Отметим также, что разница между ионными радиусами  $\text{I}^{1-}$  (0,220 нм) и  $\text{Br}^{1-}$  (0,196 нм) меньше для хлора, чем фтора. Поэтому иод и бром часто входят в состав хлоридов как изоморфные примеси.

Соединения анионов галоидов с катионами легких металлов ( $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{K}^{1+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и т. д.), обладающими восьмизлектронной внешней оболочкой, характеризуются ионным типом кристаллохимической связи. При увеличении атомных весов элементов катионов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{1+}$  и др.) наблюдается тенденция перехода к ковалентной связи. Главная масса фтора в земной коре сосредоточена в соединении  $\text{CaF}_2$  – минерал флюорит (синоним – плавиковый шпат, модель структуры – рис. 2.76); главная масса хлора – соединение  $\text{NaCl}$  – минерал галит (каменная соль, рис. 2.77).

В процессах магматической кристаллизации галоиды как самостоятельные минералы не встречены. Однако присутствие галогенов в расплавах достоверно установлено. Фтор и хлор в значительных количествах входят в состав газовой фазы вулканических извержений, иногда формируя минеральные выделения незначительных размеров (экспазионное образование). Флюорит – типичный минерал гидротермальных жил; изредка встречается в пегматитах и контактово-метасоматических породах. Хлоридов здесь практически нет; это минералы экзогенных процессов – преимущественно осадконакопление в морских бассейнах с затрудненным

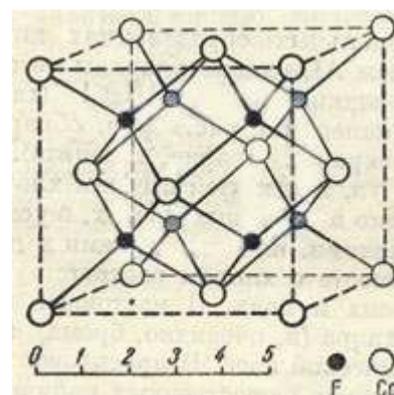


Рис. 2.76. Модель кристаллической структуры флюорита [5] (масштабная линейка внизу – нанометры)

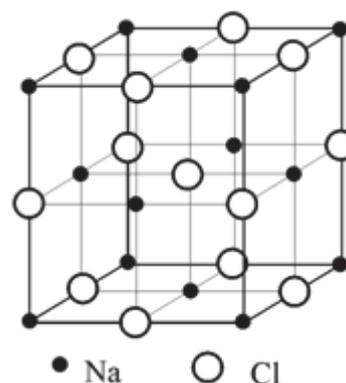


Рис. 2.77. Модель кристаллической структуры галита [81]

доступом воды и замкнутых континентальных водоемах в аридном климате (эвапориты).

Геохимия фтора и хлора различна. При выветривании горных пород оба элемента переходят в раствор. Химическое сродство фтора и кальция настолько велико, что в форме труднорастворимого соединения  $\text{CaF}_2$  большая часть фтора осаждается на путях миграции и остается на континентах. Здесь это соединение аморфно, частью усваивается организмами. Хлор доходит до водных бассейнов, являясь в морской воде одним из самых распространенных элементов (70–75 % его содержания в земной коре).

Часто встречающиеся окраски галоидов природных обусловлены примесями хромофоров (идиохроматические – бесцветные, прозрачные). Флюорит и галит кристаллизуются в кубической сингонии. Твердость соответственно четыре и два, спайность совершенная и весьма совершенная, плотность 3,0 и 2,2 г/см<sup>3</sup>. Блеск стеклянный. Встречаются как в форме хорошо ограненных кристаллов, так и в зернистых массах.

Среди фторидов, кроме флюорита (рис. 2.78), следует отметить минерал криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  – редкий, но имеющий практическое значение (изготовление молочно-белого стекла и эмалей). Из хлоридов наиболее распространены минералы группы галита – галит (рис. 2.79), сильвин  $\text{KCl}$ , карналлит  $\text{MgCl}_2 \times \text{KCl} \times 6\text{H}_2\text{O}$ , бишофит  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ .

Флюорит используется как флюс в металлургии (около 70 % от добычи), для получения искусственного криолита, плавиковой кислоты, изготовления эмалей, в оптике – линзы, устраняющие хроматическую аберрацию и другое. Хорошо ограненные кристаллы представляют интерес в геммологии.

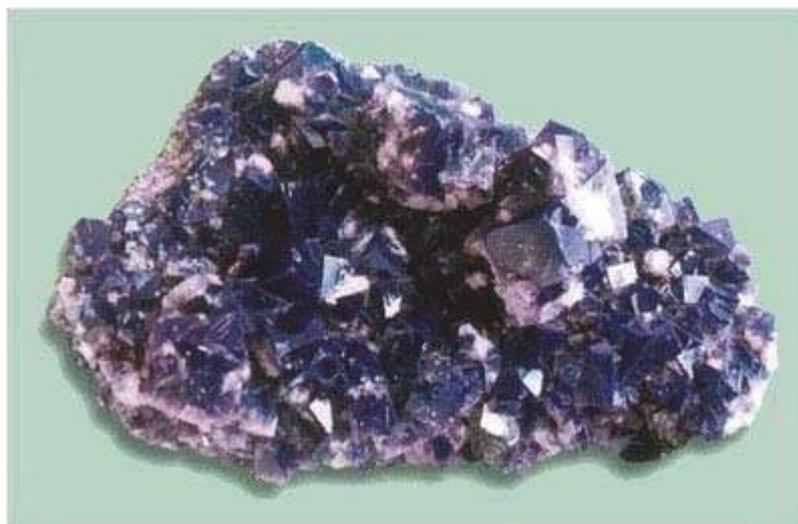


Рис. 2.78. Флюорит [65]. Цвет минерала синий, фиолетовый, зеленый, красный, желтый, розовый, черно-фиолетовый, зональная окраска со сменой цветов, реже бесцветный

*Геммология (лат. гетта – драгоценный камень) – совокупность сведений о драгоценных и поделочных камнях. Сюда же относится выращивание искусственных драгоценностей (кристаллов) и технологические воздействия на природные камни (огранение, устранение дефектов и т. п.). Основоположником этого направления по праву считается наш соотечественник академик АН СССР А.Е. Ферсман.*



Рис. 2.79. Галит [67]. Окраска – бесцветный, красный, желтый, синий

Галит используется как пищевой продукт и консервирующее средство, для получения соляной кислоты, хлора, металлического натрия и т. д.

### 2.4.7. Сульфаты

Сульфаты природные (лат. *sulphur* – сера) – класс минералов. С химической точки зрения – соли серной кислоты  $H_2SO_4$ . Основная структурная единица – анионный радикал  $[SO_4]^{2-}$  – тетраэдр (см. рис. 2.14, з), в центре которого  $S^{6+}$ , в вершинах – четыре иона  $O^{2-}$ . Тетраэдры  $[SO_4]^{2-}$  отделены друг от друга катионами и анионами, причем последние радикал изоморфно не замещают. Поэтому преобладающий структурный мотив – островной. Катионы в соединениях представлены широко –  $Na^{1+}$ ,  $K^{1+}$ ,  $NH_4^{1+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $(Co, Ni)^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ . Наиболее распространены минералы, являющиеся простыми (один катион) и двойными (два) солями с конституционной и кристаллизационной (кристаллогидраты) водой и/или дополнительными анионами. Это чаще всего  $[OH]^{1-}$ , иногда  $Cl^{1-}$ ,  $[CO_3]^{2-}$ ,  $[PO_4]^{3-}$  и др. Не редки средние соли.

*Конституционная вода присутствует в минералах в форме гидроксильной группы  $[OH]^{1-}$ , занимающей определенную позицию в кристаллической структуре.*

*Кристаллизационная вода входит в состав минералов в виде молекул  $H_2O$  в постоянном для каждого минерала количестве (в химии – кристаллогидраты).*

Наиболее часто встречаемые в природе минералы класса (самый распространенный – гипс) приведены в табл. 2.19. Из нее видно, что соединения анионного радикала  $[SO_4]^{2-}$  представлены:

- средними безводными солями для катионов с крупными ионными радиусами ( $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , прил. 3) – группа барита;

- модификациями с кристаллизационной водой и без нее для  $\text{Ca}^{2+}$  с меньшим радиусом, чем у указанных выше катионов – группа гипса;
- преимущественно кристаллогидратами для катионов щелочных металлов (одноименная группа), а также  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  – группа халькантита;
- минералами с конституционной водой при вхождении в их состав трехвалентных катионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  – группа алунита.

Указанное в перечислении не закон, а общая тенденция. Пример ее несоблюдения – группа квасцов, где при наличии  $\text{Al}^{3+}$  вода в минералах не конституционная, а кристаллизационная.

Таблица 2.19

Наиболее часто встречаемые в природе минералы  
класса «Сульфаты»

Классификационное подразделение	Минералы
Группа гипса	Гипс $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , ангидрит $\text{CaSO}_4$
Группа барита	Барит $\text{BaSO}_4$ , целестин $\text{SrSO}_4$ , англезит $\text{PbSO}_4$
Сульфаты щелочных металлов	Мирабилит (глауберова соль) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ , полигалит $\text{K}_2\text{MgCa}_2[\text{SO}_4]_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , тенардит $\text{Na}_2\text{SO}_4$
Группа халькантита	Халькантит $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ , кизерит $\text{MgSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ , эпсомит $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$
Группа алунита	Алунит $\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2[\text{OH}]_6$ , ярозит $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2[\text{OH}]_6$
Группа квасцов	Калиевые квасцы $\text{KAl}[\text{SO}_4]_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$

Сульфаты природные кристаллизуются в низшей категории симметрии (ромбическая, моноклинная, реже триклинная сингония). Собственный цвет – бесцветные, прозрачные. Часто встречающиеся окраски обусловлены примесями-хронофорами. Твердость более 3,5 не встречена. Спайность варьирует. Плотность возрастает в соответствии с увеличением порядкового номера катиона в периодической таблице Д.И. Менделеева. Безводные минералы (группа барита) обычно имеют изометричные кристаллы. Габитус кристаллогидратов – игольчатые, волокнистые, натечные, гроздевидные, почковидные агрегаты. При дегидратации гипса таблитчатый (рис. 2.80), реже столбчатый облик его кристаллов изменяется на ромбический, характерный для ангидрита (рис. 2.81). Сульфаты хорошо растворяются в воде, особенно содержащие в составе катионы  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{K}^{1+}$ ,  $\text{NH}_4^{1+}$ .

Минералы класса образуются в окислительных условиях, которые характерны для поверхности и близповерхностных частей земной коры. Эндогенные сульфаты типичны для средне- и низкотемпературных гидротермальных жил (барит, целестин, реже ангидрит), отмечены как продукты

контактового метасоматоза (ангидрит, целестин). Встречаются в областях активного вулканизма, часто в ассоциации с сульфидами. Но гораздо чаще – это образования экзогенных процессов – кора выветривания (гипс, ангидрит и др. – «гипсовая шляпа»), верхняя часть зоны окисления сульфидных месторождений (например гипс, халькантит, англезит), где сульфаты неустойчивы и переходят преимущественно в окислы, гидроокислы, карбонаты, либо выносятся за пределы зоны. Обычные минералы эвапоритов – хемогенные отложения бессточных континентальных и морских (лагуны) водоемов в аридном климате – гипс, ангидрит, мирабилит, полигалит эпсомит и т. д.



Рис. 2.80. Гипс [67]



Рис. 2.81. Ангидрит [75]

Практическое применение сульфатов природного разнообразно. Примеры: гипс и ангидрит – вяжущие вещества (цемент, обездвиживающие повязки в медицине), специальные сорта бумаги; барит – глинистые растворы при бурении скважин в рыхлых породах; целестин – получение солей стронция; полигалит – калийные удобрения; мирабилит – стекольное производство и многое другое.

#### 2.4.8. Сульфиды

Сульфиды природные – класс минералов. С химической точки зрения – производные сероводорода  $H_2S$ . Для геохимии серы характерны определенные особенности. В естественных условиях этот элемент встречается как самородный (ромбическая сера, рис. 2.86); образует анионный радикал  $[SO_4]^{2-}$  (сульфаты); дает моно- ( $S^{2-}$ ) и полианионные группы –  $[S_2]^{2-}$  (гантель, см. рис. 2.14, а) – сульфиды. Отметим, что в терминологии соединения катионов с группой  $[S_2]^{2-}$  часто обозначают как дисульфиды.

Различают простые (один катион) и сложные (два и более) минералы класса. Соединения анионов со щелочными и щелочноземельными

элементами редки, обладают ионной связью, легко гидратируются, образуя другие природные вещества. Наиболее распространены сульфиды, где катионы представлены халькофильными элементами, семейством железа (Fe, Ni, Co), Cr, Mo, W, встречаются также V, Pt, Ga, In, Te, Cd и др. Преобладающая связь здесь ковалентная; часто присутствует металлическая компонента.

*Согласно классификации норвежского геохимика В.М. Гольдмидта [22] халькофильными (греч. chalkos – медь и phileo – люблю) называют химические элементы, встречающиеся в земной коре и метеоритах преимущественно в виде сульфидов. К ним относят Ag, Hg, Cu, Pb, Cd, Bi, Zn, As, Sb. Халькофильными свойствами обладают также Pd, Au, Ga, In, Tl, Ge и др. Нахождение элементов в сульфидных фазах определяется не только их химическими свойствами, но и соотношением концентраций серы, кислорода и железа в природной среде минералообразования. Поэтому строго разграничить отнесение элементов к халькофильным по классификации В.М. Гольдмидта затруднительно.*

Валентность катионов переменной валентности варьирует. Они (в первую очередь Fe, Cu) иногда дают соединения, состав которых отличается от стехиометрии. Например, пирротин  $Fe_{1-x}S_n$  всегда нестехиометричен. В этом минерале наблюдается избыточное содержание серы – вместо 35,4 % оно достигает 39–40 %; значение  $x$  в формуле пирротина чаще всего  $\sim 0,1-0,2$ .

*Стехиометрия (греч. stoiceion – основа, элемент и metred – измеряю), учение о соотношениях (массовых или объемных) реагирующих веществ. Когда эти соотношения соответствуют законам стехиометрии, то реакции и образовавшиеся вещества называют стехиометрическими; в противном случае – нестехиометрическими.*

Сульфиды и дисульфиды железа (преимущественно пирит  $FeS_2$  (дисульфид), модификация этого соединения – марказит, троилит  $FeS$  и другие) составляют около 80 % минералов класса.

Преобладающий структурный мотив – координационный. Однако и этот параметр для сульфидов изменчив – табл. 2.20 [29].

Некоторые физические свойства минералов находятся в соответствии с их структурным мотивом. Например, наивысшую твердость (5–6,5) имеют пирит и арсенопирит (структурный мотив – островной). Другие при одинаковом мотиве варьируют: галенит и сфалерит – спайность совершенная; аргентит – несовершенная; аурипигмент и молибденит – совершенная; станнин и борнит – несовершенная и т. д. Блеск для подавляющего числа минералов металлический или металловидный (металлическая компонента кристаллоструктурной связи). Плотность меняется от средней (сульфиды Pb, Hg и др.) до высокой (Pt).

Структурные мотивы сульфидов

Классификационное подразделение	Структурный мотив	Минералы
Простые сульфиды	Координационный	Аргентит $Ag_2S$ , халькозин $Cu_2S$ , галенит $PbS$ , сфалерит $ZnS$ , троилит $FeS$ , пирротин $Fe_{1-x}S_n$
	Островной	Пирит $FeS_2$
	Кольцевой	Реальгар $As_4S_4$
	Слоистый	Аурипигмент $As_2S_3$ , молибденит $MoS_2$
Сложные сульфиды	Цепочечный	Киноварь $HgS$ , антимонит (стибнит) $Sb_2S_3$ , висмутин $Bi_2S_3$
	Координационный	Пентландит $(Fe,Ni)_9S_8$ , халькопирит $CuFeS_2$
	Островной	Арсенопирит $FeAsS$
Сложные сульфиды	Слоистый	Станнин $Cu_2FeSnS_4$ , борнит $Cu_2S \times (Fe,Cu)S$

Состав осложняется многочисленными изоморфными примесями, входящими, как правило, в катионную часть соединений. Только немногие химически чистые минералы бесцветны или слабо окрашены и обладают алмазным блеском (разновидность сфалерита – клейофан, рис. 2.82). Преобладающие окраски от свинцово-серых (галенит, антимонит, висмутин) до черных (халькозин). Для некоторых сульфидов «цвет» – параметр постоянный и является характерным диагностическим признаком. Например, реальгар – ярко-красный, рис. 2.83; аурипигмент – желтый, рис. 2.84; киноварь – красная, темно-красная, рис. 2.85. Сюда же (диагностика) относится побежалость – тонкая пленка радужно окрашенных окислов (преимущественно меди) на поверхности минералов – халькопирит, борнит, а также томпаково-бурая окраска (цвет смуглой кожи) пирротина и пентландита.

Генезис большинства сульфидов – гидротермальные процессы минералообразования. Известны магматические – например руды Норильска, где минералы класса (преимущественно пирротин



Рис. 2.82. Разновидность сфалерита с алмазным блеском – клейофан [77]



Рис. 2.83. Ярко-красный реальгар [67]



Рис. 2.84. Желтый аурипигмент [67]



Рис. 2.85. Красная киноварь [67]

и пентландит) образуют так называемые «массивные сливные руды» – продукт ликвационной дифференциации магмы (разделение расплава по плотности под действием силы тяжести). Обычны при эксгаляционном минералообразовании (области активного вулканизма – например Камчатка), а также экзогенные – зона цементации, осадконакопление в восстановительной среде (придонное сероводородное заражение водоемов). Встречаются в средне- и слабометаморфизованных породах и скарнах. В окислительных условиях неустойчивы (кроме киновари) и преобразуются в другие природные соединения. Морфология минералов и минеральных агрегатов (в порядке частоты встречаемости) – сплошные зернистые массы, вкрапленники, кристаллы, друзы.

Сульфиды имеют важное промышленное значение как полиметаллические руды (Zn, Pb, группа Pt и другое). Кроме того, из них извлекают редкие и рассеянные элементы, входящие в состав в виде примесей. Пример последнего – получение Re из руды месторождения Тырнауз, (Кавказ), где этот элемент – примесь в молибдените.

#### 2.4.9. Самородные элементы

Самородные элементы – класс минералов, представляющих собой не связанные в химические соединения элементы таблицы Д.И. Менделеева. Выделяют самородные металлы, полуметаллы и неметаллы. Среди первых в природе отмечены (перечисление согласно порядковому номеру в таблице элементов) Al, Fe, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Ta, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Pb, Bi. Наиболее часто встречаются Cu, Au, Ag, Pt; реже Bi, Sn, Hg; весьма редки Pb, Zn, In; находки остальных единичны. Состав самородных металлов, как правило, неоднороден. Это обусловлено вхождением примесей, образованием продуктов распада твердых растворов и интерметаллических соединений – металлов друг с другом. Например, минерал электрум – смесь Au и Ag; поликсен – Fe и Pt и т. д.

К самородным полуметаллам относят As, Se, Sb, Te. Встречаются редко.

*В современной литературе (например [9]), термин «полуметаллы» трактуют как «вещества близкие по свойствам к типичным металлам, но обладающие в 102–105 раз меньшей электропроводностью».*

Неметаллы представлены преимущественно полиморфными модификациями углерода (графит, алмаз) и серы (главным образом ромбическая сера). Встречаются довольно часто.

Электронные оболочки минералов класса не являются законченными. Например, у углерода на внешней *p*-орбитали находится два электрона (законченное состояние этой орбитали – шесть электронов); у серы на такой же орбитали четыре электрона и т. д. Инертность элементов объясняют устойчивостью их электронных оболочек. Здесь следует четко понимать, что такая устойчивость возможна только в узких границах параметров процессов минералообразования. При выходе за эти условия элементы образуют химические соединения. Лишь для металлов, называемых благородными – Au, Ag, а также Pt и платиноиды – Pd, Os, Ir, самородное состояние наиболее часто встречается в природе. Инертность других элементов возможна за счет образования на поверхности самородных минералов защитной пленки, препятствующей их реакции с окружающей средой.

Структурные мотивы наиболее часто встречаемых минералов класса представлены в табл. 2.21.

Таблица 2.21

Структурные мотивы самородных элементов

Структурный мотив	Минералы
Координационный	Железо, медь, серебро, платина, золото, ртуть, алмаз
Кольцевой	Сера ромбической сингонии
Слоистый	Графит гексагональной сингонии

Минералы класса могут образовываться как в эндогенных – преимущественно магматическая кристаллизация и гидротермы, так и в экзогенных процессах – например в зоне окисления сульфидных месторождений. Самородная сера обычна при эксгальционном минералообразовании. Довольно часто она встречается в экзогенных условиях при взаимодействии сульфатных осадочных пород с углеводородами (УВ). Здесь самородная сера – поисковый критерий, свидетельствующий о наличии УВ [44]. Алмаз связан с кимберлитами – взрывные ультраосновные магматические породы, образующие тела, называемые «трубки взрыва». Кроме того, типичен для астроблем (греч. буквально – звездная рана) – место падения на Землю космического тела. Здесь алмазы очень мелкие, не ювелирные. Графит обычен при метаморфизме пород, обогащенных органическим веществом. Самородное железо в земных условиях встречается крайне редко (метаморфизм богатых Fe пород), но часто – в метеоритах. Здесь оно образует минералы камасит (до 6 % Ni) и тэнит (до 24 % Ni). Золото, платина, платиноиды, алмазы накапливаются в россыпях.

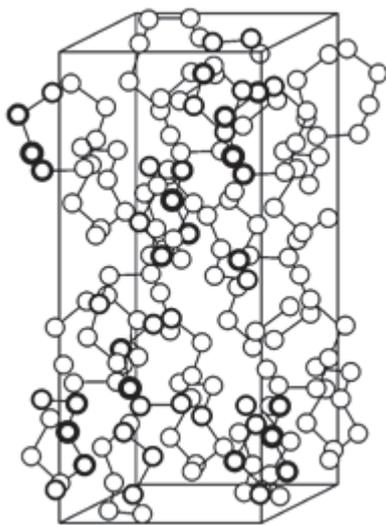


Рис. 2.86. Структура ромбической серы [81]. Черным контуром «подняты» ближайшие к наблюдателю молекулы

Физические свойства самородных металлов обусловлены наличием в кристаллоструктурной связи значительной доли металлической компоненты. Они обладают металлическим блеском, хорошей электрической проводимостью, ковкости, пластичности. Плотность большая, отклонения от табличных значений (периодическая система элементов) обусловлены вхождением в состав минералов примесей и образованием интерметаллических соединений. Твердость 2,5–4,5; спайность либо отсутствует, либо несовершенная, или весьма несовершенная.

Кристаллоструктурная связь самородной серы обусловлена слабыми межмолекулярными взаимодействиями (циклически связанные между собой молекулы  $S_8$ , рис. 2.86). Поэтому минерал хрупок, легко крошится.

Алмаз и графит (полиморфные модификации углерода) отличаются по физическим свойствам вследствие различной кристаллической структуры. Алмаз кристаллизуется в кубической сингонии, структурный мотив – координационный (см. рис. 1.56). Графит – сингония гексагональная, структурный мотив слоистый (см. рис. 1.57). Отсюда алмаз – самый твердый минерал (10), графит очень мягок (1); алмаз – диэлектрик, графит – электропроводен и т. д.

Формы выделений самородных элементов разнообразны. Это дендриты (рис. 2.87), идиоморфные кристаллы (рис. 2.88), ксеноморфные (греч. ксенос – чуждый) образования (рис. 2.89) и т. д.

Как объекты экономики представляют интерес скопления самородных золота, серебра, платины, меди, алмаза, графита, серы. Гораздо реже – сурьмы, мышьяка, ртути.



Рис. 2.87. Дендриты самородной меди [67]

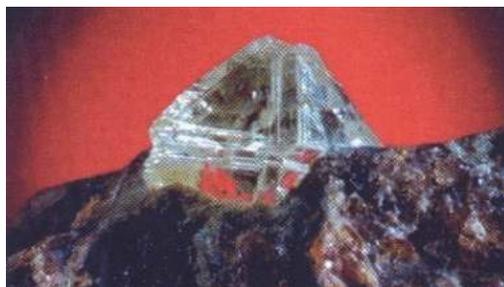


Рис. 2.88. Идиоморфный кристалл алмаза в кимберлитовой породе



Рис. 2.89. Самородок золота ксеноморфных очертаний [71]

При формировании главы использованы все источники библиографического списка [1–89].

### Контрольные вопросы и задания

1. Самостоятельно составьте описания наиболее распространенных минералов различных классов. Рекомендуемые источники при выполнении задания – [5; 11; 20; 32; 41].

2. Дайте определения понятиям «минерал», «минеральный вид», «род», «разновидность». Охарактеризуйте соотношение этих понятий между собой и приведите конкретные примеры.

3. Охарактеризуйте понятие «минералогия» и принципы классификации минералов.

4. Что такое полиморфизм и относятся ли полиморфные модификации к одному минеральному виду? Что такое изоморфизм?

5. Что такое конституция и инерция конституции минералов?

6. Что такое метамиктные минералы?

7. Охарактеризуйте понятия «генезис», «парагенезис», «ассоциация минералов», «парагенетическая ассоциация минералов». Приведите историческую справку становления понятий. Каковы гносеологический (теоретико-познавательный) и практический аспекты использования понятия «парагенетическая ассоциация минералов»?

8. Дайте определение понятию «процессы минералообразования». Охарактеризуйте главные факторы и среды образования минералов.

9. Дайте классификацию и общую характеристику процессов минералообразования.

10. Дайте классификацию магматических процессов минералообразования. На чем основаны заключения о закономерностях этих процессов?

11. Охарактеризуйте химический состав магмы – петрогенные (главные породообразующие) окислы. Какова роль при кристаллизации магмы таких компонентов, как  $MnO$ ,  $BaO$ ,  $NiO$ ?; таких компонентов, как  $ZrO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TR_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ?

12. Дайте классификацию магматических горных пород. Объясните причины многообразия магматических пород, а также отличия пород нормального и щелочного ряда.

13. Охарактеризуйте роль температуры и давления при кристаллизации магмы.

14. Охарактеризуйте типичные парагенетические ассоциации ультраосновных пород.

15. Охарактеризуйте типичные парагенетические ассоциации основных пород.

16. Охарактеризуйте типичные парагенетические ассоциации средних пород.

17. Охарактеризуйте типичные парагенетические ассоциации кислых пород.

18. Охарактеризуйте типичные парагенетические ассоциации щелочных пород.

19. Что такое карбонатиты? Охарактеризуйте их типичные парагенетические ассоциации.

20. С какими магматическими породами генетически связаны разрабатываемые в настоящее время месторождения промышленно ценных компонентов? Какие это компоненты?

21. Что такое эксгальационное минералообразование? Назовите минералы и формы их выделений, типичные для этого процесса. Образуются ли при данном процессе месторождения, и если да, то какие?

22. Охарактеризуйте пегматитовый процесс минералообразования. Кто из отечественных геологов большую часть жизни посвятил исследованию пегматитов? Какие полезные ископаемые связаны с пегматитами?

23. Дайте общую характеристику пневматолитово-гидротермальных процессов.

24. Что такое альбитизация (образование апогранитов)? Какие минералы характерны для этого процесса?

25. Охарактеризуйте процесс грейзенизации. Образование каких минералов характерно для этого процесса?

26. Дайте общую характеристику контактово-метасоматических процессов.

27. Охарактеризуйте образование скарнов. В каких минералах скарнов концентрируются промышленно ценные компоненты?

28. Дайте общую характеристику гидротермальных процессов минералообразования.

29. Что такое ювенильные, метеорные и метаморфогенные воды? Охарактеризуйте состав каждого из перечисленных видов гидротерм.

30. Охарактеризуйте морфологию гидротермальных образований.

31. Дайте классификацию гидротермальных образований в зависимости от температуры.

32. Что такое плутогенный, вулканогенный и телетермальный типы гидротермального минералообразования? Какие минеральные ассоциации наиболее характерны для каждого из типов?

33. Что такое гидротермальные метасоматиты? Охарактеризуйте процессы образования и минеральные ассоциации вторичных кварцитов, серицитизации, эпидотизации, беризитизации, лиственитизации, хлоритизации, серпентинизации, оталькования, пропицитизации.

34. Месторождения каких компонентов наиболее типичны для гидротермального минералообразования?

35. Дайте общую характеристику процессов минералообразования при региональном метаморфизме. Что такое метаморфическая фация?

36. Охарактеризуйте типичные минеральные ассоциации при региональном метаморфизме алюмосиликатных пород (в зависимости от фации метаморфизма).

37. Охарактеризуйте типичные минеральные ассоциации при региональном метаморфизме: карбонатных пород; осадочных толщ, богатых гидроокислами железа и кремнеземом; высокоглиноземистых осадков; древних россыпей; продуктов разложения органических остатков.

38. Дайте общую характеристику процессов контактового метаморфизма (ороговикование) и назовите типичные минеральные ассоциации при метаморфизме карбонатных, глинистых, высокоглиноземистых пород, а также базальтов, их туфов и граувакк.

39. Дайте общую характеристику экзогенных процессов минералообразования. Охарактеризуйте образование россыпей и назовите наиболее типичные их минералы.

40. Охарактеризуйте образование кор выветривания. Что такое полный профиль коры выветривания? Как зависит профиль коры выветривания от климата? Какие минералы образуются при выветривании различных по составу пород в зависимости от климата?

41. Как классифицируются по степени устойчивости в зоне выветривания месторождения нерудных полезных ископаемых?

42. Что такое зона окисления рудных месторождений? Как по степени устойчивости в зоне окисления классифицируются месторождения рудообразующих минералов?

43. Охарактеризуйте процессы минералообразования в зоне окисления сульфидных месторождений. Назовите минералы наиболее типичные для каждой из подзон зоны окисления и для зоны вторичного сульфидного обогащения.

44. Какие минералы типичны для обломочных осадочных пород?

45. Что такое коллоидные и истинные растворы? Происходят ли процессы минералообразования на путях миграции компонентов?

46. Где происходит массовая коагуляция коллоидов? Наблюдается ли здесь зональность в осаждении?

47. Как связаны между собой растворимость и порядок осаждения компонентов из истинных растворов? Охарактеризуйте наиболее типичную последовательность осаждения компонентов.

48. Охарактеризуйте последовательность осаждения компонентов в лагунах. Что такое эвапориты? При каких условиях они образуются и какие минералы для них типичны?

49. Что такое «сероводородное заражение водоемов»? Как формируются и какие минералы типичны для «болотных руд»?

50. Охарактеризуйте органогенный (биогенный) процесс минералообразования. Какова распространенность различных по составу органогенных пород?

51. Что такое каустобиолиты? Приведите их современную классификацию, назовите и охарактеризуйте наиболее типичных представителей этой группы полезных ископаемых.

52. Охарактеризуйте минеральный состав перечисленных ниже хемогенных и органогенных осадочных пород: карбонатных; кремнистых; соляных; железистых; глиноземных; марганцевых; фосфатных; осадочных руд меди.

53. Охарактеризуйте класс минералов «Самородные элементы». Имеют ли минералы этого класса общие физические свойства? Чем это обусловлено? Назовите типичных представителей класса. Какова распространенность в земной коре минералов данного класса?

54. Охарактеризуйте геохимию серы. Известны ли в природе минералы сульфиты?

55. Охарактеризуйте класс минералов «Сульфиды». Имеют ли минералы этого класса общие физические свойства? Чем это обусловлено? Назовите типичных представителей класса, условия их образования, использование в промышленности и других областях. Какова распространенность в земной коре минералов данного класса?

56. Охарактеризуйте класс минералов «Сульфаты». Имеют ли минералы этого класса общие физические свойства? Чем это обусловлено? Назовите типичных представителей класса, условия их образования, исполь-

зование в промышленности и других областях. Какова распространенность в земной коре минералов данного класса?

57. Охарактеризуйте класс минералов «Карбонаты». Имеют ли минералы этого класса общие физические свойства? Чем это обусловлено? Назовите типичных представителей класса, условия их образования, использование в промышленности и других областях. Какова распространенность в земной коре минералов данного класса?

58. Охарактеризуйте класс минералов «Галоиды». Имеют ли минералы этого класса общие физические свойства? Чем это обусловлено? Назовите типичных представителей класса, условия их образования, использование в промышленности и других областях. Какова распространенность в земной коре минералов данного класса?

59. Охарактеризуйте класс минералов «Фосфаты». Имеют ли минералы этого класса общие физические свойства? Чем это обусловлено? Назовите типичных представителей класса, условия их образования, использование в промышленности и других областях. Какова распространенность в земной коре минералов данного класса?

60. Охарактеризуйте класс минералов «Окислы и гидроокислы». Имеют ли минералы этого класса общие физические свойства? Чем это обусловлено? Назовите типичных представителей класса, условия их образования, использование в промышленности и других областях. Какова распространенность в земной коре минералов данного класса?

61. Дайте общую характеристику класса минералов «Силикаты и алюмосиликаты». Что является общим элементом строения всех силикатов и алюмосиликатов? Чем отличаются понятия «силикаты» и «алюмосиликаты»? Для каких подклассов характерно образование алюмосиликатов? Какова распространенность минералов данного класса в земной коре?

62. Охарактеризуйте подкласс «Островные силикаты». Обладают ли минералы подкласса общими физическими свойствами? Чем обусловлена окраска минералов? Что такое идиоморфизм? Какие группы минералов входят в подкласс? Условия образования минералов групп подкласса? Являются ли породообразующими минералы данного подкласса и, если да, то какие минералы и каких пород? Используются ли эти минералы в промышленности и других областях?

63. Охарактеризуйте подкласс «Кольцевые силикаты». Назовите наиболее распространенные минералы подкласса. Назовите разновидности минерального вида берилл. В каких условиях образуются наиболее распространенные минералы подкласса? Применяются ли эти минералы в промышленности и других областях?

64. Дайте общую характеристику подклассов «Цепочечные и ленточные силикаты». Назовите наиболее распространенные в природе группы

минералов данных подклассов. Назовите общие физические свойства минералов подклассов и различия физических свойств. Свяжите габитус кристаллов минералов подклассов с понятиями «ось винтовой дислокации» и «ось симметрии». Являются ли минералы подклассов породообразующими и, если да, то для каких пород? В каких условиях образуются минералы подклассов? Используются ли эти минералы в промышленности и других областях?

65. Назовите наиболее распространенные минералы групп моноклинных и ромбических пироксенов. Относятся ли к подклассу «Цепочечные силикаты» минералы группы волластонита?

66. Назовите наиболее распространенные минералы групп моноклинных и ромбических амфиболов. Характерно ли для ленточных силикатов вхождение Al в комплексный анионный радикал? Входят ли анионы [OH], F, Cl в состав ленточных силикатов? Какие минералы амфиболов являются породообразующими и в каких породах? Какие минералы или их разновидности находят практическое применение?

67. К какому понятию минералогии относится термин «асбест»? Как образуются названия минералов с использованием этого термина? Где применяются асбесты?

68. Дайте общую характеристику минералов подкласса «Слоистые силикаты». Свяжите спайность слоистых силикатов с понятиями «химическая связь» и «межмолекулярные взаимодействия» (силы Ван-дер-Ваальса).

69. Охарактеризуйте минералы групп талька, слюд, серпентина-каолинита. Назовите типичных представителей минералов групп, условия их образования и практическое использование.

70. Дайте общую характеристику подкласса «Каркасные силикаты». Что характерно для минералов группы цеолитов?

71. Дайте общую характеристику группы полевых шпатов. Какие подгруппы минералов входят в данную группу? Являются ли полевые шпаты породообразующими минералами и, если да, то каких пород? Как классифицируются плагиоклазы?

72. Какие полиморфные модификации соединения  $K[AlSi_3O_8]$  вам известны?

73. Находят ли полевые шпаты практическое применение?

74. Охарактеризуйте минералы группы нефелина. Являются ли минералы этой группы породообразующими и, если да, то для каких пород? Находят ли минералы группы практическое применение? Возможна ли парагенетическая ассоциация нефелина и кварца?

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время исследования в кристаллографии и минералогии уже вышли за пределы планеты Земля. В завершение приведем некоторые интересные факты [11] из этой области знания.

*Метеориты.* Исследован минеральный состав ~ 2800 таких объектов. Обнаружено около 100 минералов, из которых наиболее часто встречаются оливин, пироксены, плагиоклазы, тэнит, камасит, троилит, графит и очень редкий на нашей планете шрейберзит (рабдит)  $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ . Кроме того, специфические, не обнаруженные в земных условиях, – карлсбергит  $\text{CrN}$ , осборнит  $\text{TiN}$ , баррингерит  $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$ , добрелит  $\text{Fe Cr}_2\text{S}_4$ , ольдгамит  $\text{CaS}$ , брещианит  $\text{O}_3\text{S}_4$ , синоит  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_3$ , лавренсит  $(\text{Fe,Ni})\text{Cl}_2$ , космохлор (юриит)  $\text{Na Cr}(\text{Si}_2\text{O}_6)$  и некоторые другие более редкие. Следует четко понимать, что состав падающих случайным образом на Землю метеоритов (выборка) может не отражать истинного распределения вещества в этих объектах (генеральная совокупность). Поэтому полученные сведения – ориентировочные.

*Генеральная совокупность* – совокупность всех возможных объектов данного вида или совокупность результатов наблюдений, проводимых в неизменных условиях над одной из величин, связанных с данным видом объектов.

*Выборка* – часть объектов, отобранных из генеральной совокупности.

*Луна.* Доставленные на Землю образцы взяты с восьми участков этой планеты на глубине 5–30 сантиметров (выборка) и не могут адекватно отражать весь состав лунных пород (генеральная совокупность). Обнаружено ~ 90 минералов, из которых наиболее часто встречаются плагиоклазы, пироксены, оливин, а также характерный только для Луны армоколлит  $(\text{Mg,Fe})\text{Ti}_2\text{O}_5$ . Второстепенные (5–10 % в пробах) – ильменит и хромово-железистая шпинель. Прочие минералы – аксессуарные (менее 1 % в пробах).

*Внутренние (земная группа) и внешние планеты Солнечной системы.* Имеются только косвенные данные – спектры отражения от поверхности планет и их спутников, полученные от космических аппаратов «Венера», «Викинг», «Вега», «Вояджер», «Пионер». Судя по этим спектрам, для планет земной группы с большой долей вероятности можно предположить наличие на их поверхности главных пороодообразующих минералов ультраосновных и основных магматических пород (прил. 1.1). Для внешних планет и их спутников – находящиеся в кристаллическом состоянии S и  $\text{SO}_3$  (Ио),  $\text{H}_2\text{O}$  (кристаллическая) – поверхность Европы, Ганимеда, Каллисто, Ариэля и кольца Сатурна,  $\text{CH}_4$  – поверхность Плутона.

Изложенные в настоящем пособии данные далеко не исчерпывают все многообразие исследований в кристаллографии и минералогии. Это только базовая совокупность знаний, необходимая для успешного освоения преподаваемых в дальнейшем курсов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты): науч. изд. / А.А. Беус, В.А. Северов, А.А. Ситнин, К.Д. Субботин. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – С. 1–96.
2. Барабанов, В.Ф. Генетическая минералогия / В.Ф. Барабанов. – Л.: Недра, 1977. – 327 с.
3. Белов, Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз / Н.В. Белов. – М.: Изд-во АН СССР, 1947. – 238 с.
4. Белов, Н.В. Процессы реального кристаллообразования / Н.В. Белов. – М.: Наука, 1977. – 233 с.
5. Бетехтин, А.Г. Курс минералогии: науч. изд. / А.Г. Бетехтин. – М.: Недра, 1987. – 543 с.
6. Беус, А.А. Геохимические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых / А.А. Беус, С.В. Григорян. – М.: Недра, 1975. – 280 с.
7. Беус, А.А. Геохимия окружающей среды / А.А. Беус, Л.И. Грабовская, Л.В. Тихонова. – М.: Недра, 1976. – 248 с.
8. Болдырев А.К. Кристаллография / А.К. Болдырев. – Л.–М.: Горгеонефтеиздат, 1934. – 426 с.
9. Большая советская энциклопедия: науч. изд. – М.: Советская энциклопедия, 1969–1978.
10. Булах, А.Г. Методы термодинамики в минералогии / А.Г. Булах. – Л.: Недра, 1974. – 184 с.
11. Булах, А.Г. Общая минералогия: учебник для студ. высш. учеб. заведений / А.Г. Булах, В.Г. Кривовичев, А.А. Золотарев. – СПб.: Академия, 2008. – 448 с.
12. Вернадский, В.И. Очерки геохимии: науч. изд. / В.И. Вернадский. – М.: Наука, 1983. – 422 с.
13. Власов, К.А. Генезис редкометальных гранитных пегматитов / К.А. Власов. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 76 с.
14. Власов, К.А. Эманационный процесс и кристаллизационная дифференциация как ведущие факторы образования ряда месторождений редких элементов / К.А. Власов. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 146 с.
15. Геологический словарь: в 3 т. / гл. ред. О.В. Петров. – СПб.: Изд-во «ВСЕГЕИ», 2012. – 1352 с.
16. Геология и разведка месторождений полезных ископаемых: учебник / под ред. В.В. Ершова. – М.: Недра, 1989. – 399 с.
17. Гинзбург, А.И. Минералогические исследования в практике геологоразведочных работ / А.И. Гинзбург, В.И. Кузьмин, Г.А. Сидоренко. – М.: Недра, 1981. – 237 с.

18. Годлевский, М.Н. Магматические месторождения / М.Н. Годлевский // Генезис эндогенных рудных месторождений. – М.: Недра, 1968. – С. 7–83.
19. Годовиков, А.А. Краткий очерк по истории минералогии / А.А. Годовиков. – М.: РАН, 1998. – 162 с.
20. Годовиков, А.А. Минералогия: учебник для вузов / А.А. Годовиков. – М.: Недра, 1983. – 645 с.
21. Годовиков, А.А. Химические основы систематики минералов / А.А. Годовиков. – М.: Недра, 1979. – 303 с.
22. Горная энциклопедия: науч. изд. – М.: Советская энциклопедия, 1984–1991.
23. Григорьев, Д.П. Выдающиеся русские минералоги / Д.П. Григорьев, И.И. Шафрановский. – М–Л.: Изд-во АН СССР, 1949. – 273 с.
24. Евсеев, А.А. Атлас мира для минералога. Россия и бывший СССР / А.А. Евсеев. – М.: Изд-во «Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН», 2011. – 288 с.
25. Заварицкий, А.Н. Изверженные горные породы: науч. изд. / А.Н. Заварицкий. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 479 с.
26. Кантор, Б.З. Минерал рассказывает о себе / Б.З. Кантор. – М.: Недра, 1985. – 138 с.
27. Коржинский, Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов / Д.С. Коржинский. – М.: Наука, 1973. – 88 с.
28. Короновский, Н.В. Общая геология: учебник / Н.В. Короновский. – М.: КДУ, 2006. – 528 с.
29. Кочетков, О.С. Физические свойства, типоморфизм и генезис наиболее распространенных и экономически важных минералов: учеб. пособие / О.С. Кочетков, Н.Н. Жарикова. – Ухта: УГТУ, 2004. – 91 с.
30. Кузнецов, С. И. Краткий справочник по физике: учеб. пособие / С. И. Кузнецов. – 3-е изд., перераб. и доп. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2011. – 44 с.
31. Кухаренко, А.А. Минералогия россыпей / А.А. Кухаренко. – М.: Госгеолтехиздат, 1961. – 320 с.
32. Лазаренко, Е.К. Курс минералогии: учебник / Е.К. Лазаренко. – М.: Высшая школа, 1971 – 608 с.
33. Маракушев, А.А. Метаморфическая петрология: учебник для студ. высш. учеб. заведений / А.А. Маракушев, А.В. Бобров. – М.: Изд-во МГУ: Наука, 2005. – 256 с.
34. Миловский, А.В. Минералогия: учебник / А.В. Миловский, О.В. Кононов. М.: Изд-во МГУ, 1982. – 312 с.
35. Никитин, В.Д. Пегматитовые месторождения / В.Д. Никитин // Генезис эндогенных рудных месторождений. – М.: Недра, 1967. – С. 84–151.

36. Поваренных, А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов / А.С. Поваренных. – Киев: Наукова думка, 1966. – 548 с.
37. Прохоров, А.М. Большая физическая энциклопедия: в 5 т. / А.М. Прохоров. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т.1: Ааронова-Длинные. – 704 с.; Т.2: Добротность-Магнитооптика. – 704 с.; Т.3: Магнитоплазменный-Пойнтинга теорема. – 672 с.; Т.4: Пойнтинга-Робертсона стримеры. – 704 с.; Т.5: Стробоскопические приборы-Яркость. – 691 с.
38. Рундквист, Д.В. Зональность эндогенных рудных месторождений / Д.В. Рундквист, И.А. Неженский. – Л.: Недра, 1975. – 224 с.
39. Систематика и классификация осадочных пород и их аналогов / В.Н. Шванов, В.Т. Фролов, Э.И. Сергеева и др.; под ред. В.Н. Шванова. – СПб.: Недра, 1998. – 352 с.
40. Смирнов, С.С. Зона окисления сульфидных месторождений / С.С. Смирнов. – М.: Изд-во АН СССР, 1951. – 324 с.
41. Смольянинов, Н.А. Практическое руководство по минералогии / Н.А. Смольянинов. – М.: Недра, 1972. – 374 с.
42. Справочник химика: в 6 т. Т. 1. Общие сведения, строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника / под ред. Б.П. Никольского. – М.-Л.: Химия, 1966. – 1072 с.
43. Станкеев, Е.А. Генетическая минералогия / Е.А. Станкеев – М.: Недра, 1986. – 272 с.
44. Уклонский, А.С. Геохимическая классификация минералов земной коры / А.С. Уклонский // Доклады АН Узбекской ССР. – 1949. – № 8.
45. Урусов, В.С. Теоретическая кристаллохимия: учебник / В.С. Урусов. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.
46. Фации метаморфизма / В.С. Соболев, Н.В. Соболев, Н.Л. Добрецов и др.; под ред. В.С. Соболева. – М.: Недра, 1970. – 432 с.
47. Ферсман, А.Е. Очерки по минералогии и геохимии / А.Е. Ферсман. – М.: Наука, 1977. – 192 с.
48. Ферсман, А.Е. Пегматиты / А.Е. Ферсман. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. – 712 с.
49. Фролов, В.Т. Литология: в 3 кн.: учеб. пособие / В.Т. Фролов. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 336 с.
50. Шафрановский, И.И. История кристаллографии (с древнейших времен до начала XIX столетия) / И.И. Шафрановский. – Л.: Наука, 1978. – 297 с.
51. Шафрановский, И.И. Симметрия в природе / И.И. Шафрановский. – Л.: Недра, 1968. – 184 с.
52. Шубников, А.В. У истоков кристаллографии / А.В. Шубников. – М.: Наука, 1972. – 52 с.
53. Юшкин, Н.П. Теория и методы минералогии / Н.П. Юшкин. – Л.: Наука, 1977. – 291 с.

54. Юшкин, Н.П. История минералогии и эволюция фундаментальных идей / Н.П. Юшкин // Сер. Препринтов «Научные доклады» Коми фил. АН СССР. – 1984. – Вып. 102. – 50 с.

### Электронные ресурсы

55. Агаты и немножко оникса, фото. – Режим доступа: <http://www.livemaster.ru/topic/85703-agaty-i-nemnozhko-oniksa-foto>

56. Аликберова Л.Ю., Савинкина Е.В., Давыдова М.Н. Основы строения вещества. – Режим доступа: <http://www.alhimik.ru/stroenie/content.htm>

57. Бакуменко И.Т., Кулик Н.А., Литасов Ю.Д., Никитин А.А. Минералообразующие процессы. – Режим доступа: <http://www.mineral.nsu.ru/educat/article/3/index.html>

58. Биофайл. Предмет и история кристаллографии. – Режим доступа: <http://biofile.ru/geo/3283.html>

59. Блог о минералах. – Режим доступа <http://mineralog.livejournal.com>

60. Большой энциклопедический политехнический словарь / Коллектив авторов. – Мультитрейд, 2004. – 109 Мб. – Режим доступа: [http://slovarix.ru/bolshoy\\_entsiklopedicheskiy\\_politehnicheskiy\\_slovar](http://slovarix.ru/bolshoy_entsiklopedicheskiy_politehnicheskiy_slovar)

61. Булах А.Г. Общая минералогия. – Режим доступа: <http://www.swimcincinnati.com/str0.htm>

62. Волшебный мир драгоценных камней. Анортит. – Режим доступа: <http://pro-kamni.ru/anortit>

63. Графит \ graphite. – Режим доступа: [http://geo.web.ru/druza/m-graphit\\_0.htm](http://geo.web.ru/druza/m-graphit_0.htm)

64. Дымков Ю.М. Минеральные индивиды и минеральные агрегаты. – Режим доступа: <http://mindraw.web.ru/bibl2.htm>

65. Камни и минералы. Магия камней. – Режим доступа: <http://chernaya8magiya.0pk.ru/viewforum.php?id=121>

66. Карелов А.Е. Развитие представлений о природе света. – Режим доступа: <http://rpp.nashaucheba.ru/docs/index-159451.html>

67. Каталог Минералов.Ru – Режим доступа: <http://www.catalogmineralov.ru>

68. Кристаллов. Net. Классификация и систематика минералов, горных пород, окаменелостей, метеоритов. – Режим доступа: [www.kristallov.net](http://www.kristallov.net)

69. Кристаллохимическая классификация силикатов. – Режим доступа: <http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/silicates.pdf>

70. Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана. – Режим доступа: <http://www.fmm.ru>

71. Минералы и горные породы России и СССР. – Режим доступа: <http://www.ecosystema.ru/08nature/min> минералы и горные породы

72. Минералы и месторождения России и стран ближнего зарубежья. – Режим доступа: <http://www.webmineral.ru>
73. Минералы. – Режим доступа: <http://sajt-dlya-lyubitelej-mineralov.webnode.ru>
74. Мир минералов. Цеолиты – минералы с необычными свойствами. – Режим доступа: <http://mineralys.ru/tseolityi-mineralyi-s-neobyichnyimi-svoystvami/>
75. Мир самоцветов.Ru. Коллекционные минералы, изделия из цветных камней. – Режим доступа: <http://www.worldofgems.ru/index.php>
76. Общая теория взаимодействий. – Режим доступа: <http://www.b-i-o-n.ru>
77. Основные находки минералов. Минералы на С. – Режим доступа: [http://geo.web.ru/~evseev/0S\\_page-130s.htm](http://geo.web.ru/~evseev/0S_page-130s.htm)
78. Пещера с кристаллами в Мексике. – Режим доступа: <http://warnet.ws/news/23541>
79. Познай мир! Минералы. – Режим доступа: [http://pozmir.ru/?attachment\\_id=3487](http://pozmir.ru/?attachment_id=3487)
80. Почти весь мир кристалличен. – Режим доступа: <http://lib5.podelise.ru/docs/105600/index-197.html?page=2>
81. Принципы строения твердых тел. Элементы кристаллографии. – Режим доступа: [http://dssp.petrstu.ru/p/tutorial/ftt/Part1\\_/part1\\_1.htm](http://dssp.petrstu.ru/p/tutorial/ftt/Part1_/part1_1.htm)
82. Псевдоморфозы \ pseudomorphs\ . – Режим доступа: <http://geo.web.ru/druza/m-pseudom.htm>
83. Самоцвет. Все о камнях и минералах. – Режим доступа: <http://samocvet.net>
84. Сетки Федорова в формате POSTSCRIPT. – Режим доступа: [http://cryst.geol.msu.ru/yaroslav/Wulff\\_nets/Fedorov.htm](http://cryst.geol.msu.ru/yaroslav/Wulff_nets/Fedorov.htm)
85. Слетов В.А. Рисунки минералы. – Режим доступа: <http://mindraw.web.ru/Minerals.htm>
86. Смирнов С.З., Литасов Ю.Д., Страховенко В.Д., Кулик Н.А. Структуры минералов. – Режим доступа: <http://www.mineral.nsu.ru/educat/article/20/index.html>
87. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/urusov/all.pdf>
88. Энциклопедия драгоценных и поделочных камней. – Режим доступа: <http://encyclopedia-stones.ru>
89. Vauxite Mineral. – Режим доступа: <http://webmail.fue.edu.eg/bauxite-mineral>

# **ПРИЛОЖЕНИЯ**

# Приложение 1. Минералы эндогенных ассоциаций (по А.А. Годовикову [20])

Приложение 1.1

Парагенетические ассоциации магматических пород

Название породы	Условия образования	Минералы		Изменения
		Главные	Акцессорные	
<b>Ультраосновные породы</b>				
Кимберлиты	Интрузивные	оливин, флогопит, серпентин, кальцит, пироксен	пироп, ильменит, хромит, магнетит, шпинель, перовскит, апатит, алмаз	Контактные: образование скарнов, флогопитизация, апатитизация. Гидротермальные: серпентинизация, оталькование, эпидотизация, амфиболитизация, лиственитизация. Гипергенные: коры выветривания латеритного и силикатно-никелевого типа
Перидотиты, дуниты	Интрузивные и гипабиссальные*	оливин, пироксен	магнетит, хромит, ильменит, Ti-магнетит, шпинель, пирротин, корунд, пироп, роговая обманка, биотит, анортит, платина, алмаз	хромит, платина, алмаз, Ti-магнетит
Пикриты, пикритовые порфириты	Эффузивные	оливин, пироксен	основные плагиоклазы, роговая обманка, биотит, магнетит	
<b>Основные породы</b>				
Эклогиты, гроспидиты (породы, состоящие из гроссуляра, пироксена, дистена)	Интрузивные	пироксен, гранат (пироп – в эклогитах, гроссуляры – в гроспидитах)	рутил, дистен (кианит), ильменит, шпинель, алмаз, кварц	Контактные: скарнирование. Гидротермальные: эпидотизация, амфиболитизация, хлоритизация,

Габро, анортозиты, пироксениты	Интрузивные и гипабиссальные	плагиоклаз (лабрадор-битовнит), диопсид или диопсид-авгит, гиперстен, оливин	ильменит, биотит, роговая обманка, апатит, титанит, рутил, магнетит, Ti-магнетит, пирротин, пентландит, халькопирит	Ti-магнетит, рутил, ильменит, платина, пентландит, халькопирит, борнит	автометасоматоз – заполнение миндалин и трещин (кварц, кальцит, цеолиты, апофиллит, халцедон). Гипергенные: коры выветривания латеритного и каолинитового типа, зоны окисления по сульфидам
Базальты, траппы	Эффузивные	основной плагиоклаз, авгит, энстатит, гиперстен, оливин, роговая обманка	магнетит, апатит, пирротин, пентландит, халькопирит	пентландит, халькопирит, платина. В миндалинах (миндалины – минеральные агрегаты, выполняющие небольшие пустоты в эффузивных горных породах): исландский шпат, агаг, халцедон, самородная медь	
<b>Средние породы нормального ряда</b>					
Диориты, кварцевые диориты, сиениты	Интрузивные и гипабиссальные	плагиоклаз (андезин-олигоклаз), роговая обманка, биотит, ортоклаз, пироксены, кварц	магнетит, ильменит, циркон, апатит, иногда молибденит и халькопирит	магнетит, молибденит, халькопирит	Гидротермальные: амфиболизация, эпидотизация, хлоритизация, серицитизация. Гипергенные: коры выветривания каолинового типа, латеритизация (образование бокситов)
Андезиты, базальтовые андезиты	Эффузивные	те же минералы, что и в интрузивных и гипабиссальных аналогах, но мелкозернистые, иногда с вулканическим стеклом			

Название породы	Условия образования	Минералы			Изменения
		Главные	Акцессорные	Промышленные	
<b>Средние породы щелочного ряда</b>					
Нефелиновые сиениты, ургиты	Гипабиссальные, реже интрузивные	ортоклаз, нефелин, арфведсонит, эгирин (эгирин-авгит), лепидомелан	циркон, эвдиалит, титанит, астрофиллит, лопарит, магнетит, апатит	апатит, лопарит, циркон, эвдиалит, нефелин, графит	Гидротермальные: автометаморфизм с образованием содалита, канкринита, натролита. Гипергенные: латеритизация, каолинизация
Фонолиты	Эффузивные	санидин, анортоклаз, нефелин, лейцит, авгит, эгирин	титанит	лейцит	
<b>Кислые породы</b>					
Граниты, гранодиориты, плагиограниты	Гипабиссальные, реже интрузивные	кварц, ортоклаз, микроклин, плагиоклаз (олигоклаз-альбит), биотит, мусковит, роговая обманка, пироксен	магнетит, ильменит, апатит, монацит, циркон, титанит, пирит	магнетит, ильменит, апатит, монацит, циркон, титанит, касситерит, вольфрамит, шеелит, золото	Контактовые: альбитизация, грейзенизация, скарнирование. Гидротермальные: серицитизация, хлоритизация, березитизация, каолинизация, алуинитизация (для эффузивных пород). Гипергенные: коры выветривания каолинитового типа, латеритизация
Риолиты, липариты, дациты	Эффузивные	кварц, санидин, кислый плагиоклаз, микроклин, ортоклаз, биотит, роговая обманка, пироксен	тридимит, кристобалит, апатит, циркон, титанит, кордиерит	самородное и др.	

\*Гипабиссальные горные породы (греч. hupo – приставка, здесь означающая ослабление качества, и греч. abyssos – бездонный) – общее название магматических горных пород, образовавшихся на небольших глубинах в толще земной коры. По условиям залегания, составу и структурам гипабиссальные горные породы занимают промежуточное положение между интрузивными (абиссальными) и эффузивными горными породами.

Приложение 1.2

Минералы карбонатитов

Главные	Акцессорные	Промышленные
Кальцит, доломит, анкерит, сидерит, диопсид, форстерит, флогопит, апатит, эгирин, арфведсонит	Магнетит, пирохлор, перовскит, эшинит, колумбит, бастнезит, паризит	Пирохлор, колумбит, бастнезит, паризит, апатит, молибденит

Приложение 1.3

Минералы вулканических эксталаций (возгонов)

Главные	Второстепенные	Промышленные
Сера, нашатырь, сассолин, галит, сильвин, гематит, пирит	Реальгар, аурипигмент, висмутин, Vi-сульфосоли	Сера, сассолин

Приложение 1.4

Минералы пегматитов

Главные	Второстепенные	Промышленные
<b>Гранитные пегматиты</b>		
<i>Кварц-полевошпатовые (керамические) пегматиты</i>		
Кварц, плагиоклаз (олигоклаз-альбит), микроклин, мусковит, биотит	Апатит, монацит, ксенотим, уранинит, магнетит, гранат, ортит	Полевой шпат + кварц (керамическое сырье), мусковит, уранинит
<i>Альбит-амазонитовые пегматиты</i>		
Кварц, микроклин, альбит, мусковит	Гадолинит, гельвин, магнетит, апатит	Амазонит (с примесями Rb, Cs), гельвин, гадолинит
<i>Микроклин-альбитовые пегматиты с бериллом</i>		
Кварц, микроклин, альбит, мусковит, биотит	Шерл, апатит, гранат, ильменит, берилл, топаз, колумбит, танталит, ортит	Берилл, колумбит, танталит, топаз
<i>Микроклин-альбитовые литиевые пегматиты</i>		
Кварц, микроклин, альбит, лепидолит, сподумен	Полихромный турмалин (разновидности – рубеллит, индиголит, верделит), поллуцит, петалит, мусковит, танталит, колумбит, берилл, возможные касситерит, амблигонит, гранат, апатит, флюорит	Сподумен, лепидолит, амблигонит, поллуцит, петалит, берилл, танталит, колумбит

Главные	Второстепенные	Промышленные
<i>Десилицированные пегматиты</i> (англ. desilication – процесс обеднения пород кремнием. Конечным продуктом десиликации являются минералы с низким содержанием кремния)		
Биотит, флогопит, актинолит, тальк, хлорит	Роговая обманка, кварц, берилл, изумруд, плагиоклаз, фенакит, турмалин, ильменит, магнетит, флюорит, молибденит, самородный висмут	Берилл, изумруд, фенакит
<i>Корундовые плагиоклазиты</i>		
Плагиоклаз (лабрадор-андезин-олигоклаз), корунд	Шпинель, рутил, диаспор, гранат, турмалин, маргарит, биотит, вермикулит, магнетит, кианит (дистен)	Корунд
<b>Сиенит-пегматиты</b>		
Микроклин, ортоклаз, мусковит, роговая обманка	Титанит, циркон, монацит, эшинит, флюорит	
<b>Пегматиты нефелиновых сиенитов</b>		
Ортоклаз, микроклин, нефелин, биотит	Циркон, пирохлор, апатит, эвдиалит, эгирин, астрофиллит, лампрофиллит, сфен (титанит), лопарит, ильменит	Нефелин, циркон, пирохлор, лопарит

## Приложение 1.5

### Минералы алогранитов

Главные	Второстепенные	Промышленные
Альбит, микроклин, кварц, возможен амазонит	Биотит, мусковит, берилл, фенакит, танталит-колумбит, пирохлор, циркон, возможны лепидолит, циннвальдит, топаз, рибекит, эгирин, амблигонит, сподумен, касситерит, вольфрамит, молибденит, гадолинит	Танталит-колумбит, пирохлор, берилл, фенакит

Минералы грейзенов

Главные	Второстепенные	Промышленные
Кварц, мусковит, топаз, турмалин, флюорит, возможен циннвальдит	Касситерит, вольфрамит, шеелит, берилл, арсенопирит, молибденит, пирротин, халькопирит, пирит, рутил, висмутин, возможные сфалерит, галенит	Касситерит, вольфрамит, шеелит, берилл, топаз

Минералы скарнов

Магнезиальные скарны		
Главные	Второстепенные	Промышленные
Форстерит, энстатит или диопсид, кальцит, флогопит	Магнетит, шпинель, людовигит, апатит, скаполит, гумит, хондродит, возможные лазури, тремолит (актинолит), основной плагиоклаз	Людовигит, магнетит, флогопит, лазури
Известковые скарны		
Главные	Второстепенные	Промышленные
Гроссуляр-андрадит, диопсид-геденбергит, кальцит, волластонит, везувиан, эпидот, скаполит, магнетит	Ортоклаз, тремолит, титанит, родонит, апатит, основной плагиоклаз. Гидротермальное наложение – гематит, шеелит, золото, даголит, данбуриг, молибденит, висмутин, висмут, кобальтин, шмальтин (сафлорит), халькопирит, галенит, сфалерит	Магнетит, шеелит, молибденит, кобальтин, шмальтин, сафлорит, халькопирит, галенит, сфалерит, золото, даголит, данбуриг

Минералы гидротермальных ассоциаций

Жильные		Минералы		Изменения
	Рудные	Промышленные		
<i>Плутогенные ассоциации</i>				
<i>Оловянные и олововольфрамовые жилы, связанные с грейзенами</i>				
Кварц, мусковит, циннвальдит, топаз, флюорит, калишпат	Касситерит, вольфрамит, шеелит, берилл, молибденит, пирротин, пирит, халькопирит, арсенопирит, золото, магнетит, гематит, висмутин, сульфосоли, самородный висмут	Касситерит, вольфрамит, шеелит, берилл, молибденит, пирротин, пирит, халькопирит, арсенопирит, золото, минералы висмута, топаз	Гипергенные: ферримолибдит, оксиды и гидрооксиды Fe, V, карбонаты V, каолинит, малахит, азурит, ярозит, гипс, халцедон	
Кальцит, доломит; возможен кварц	Никелин, раммельсбергит, шмальгин, скуттерудит, сафлорит, леллингит FeAs <sub>2</sub> , блеклые руды <sup>**</sup> , халькопирит, висмут	Арсениды Ni и Co	Гипергенные: эригрин, аннабергит, арсенаты Ca, Cu, карбонаты Cu. Околожилльные: карбонатизация и хлоритизация	
<i>Пятиметальная формация (Co-Ni-Ag-Bi-U жилы)</i>				
Кварц, кальцит, анкерит, барит	Кобальтин, шмальгин, никелин, раммельсбергит, сафлорит, прустит AgAsS <sub>3</sub> , пираргирит Ag <sub>2</sub> SbS <sub>3</sub> , мышьяк, серебро, блеклая руда, настуран (урановая смолка UO <sub>2</sub> ), гематит, висмут	Арсениды и сульфоарсениды Co и Ni, настуран, висмут, прустит, пираргирит, серебро	Гипергенные: эригрин, аннабергит, аргентит, самородное серебро, вторичные урановые минералы. Околожилльные: карбонатизация, хлоритизация, гематитизация	
<i>Полиметаллическая формация</i>				
Кварц, кальцит, барит, сидерит, анкерит, флюорит	Халькопирит, сфалерит, галенит, пирротин, золото, пирит, арсенопирит, блеклые руды, борнит	Халькопирит, сфалерит, галенит, золото, блеклые руды, борнит	Гипергенные: минералы зоны окисления сульфидов. Околожилльные: хлоритизация, серицитизация, карбонатизация	
<i>Золотокварцевые жилы</i>				
Кварц, анкерит, доломит	Пирит, халькопирит, галенит, блеклые руды, золото, арсенопирит; возможен шеелит	Золото	Гипергенные: минералы зоны окисления сульфидов. Околожилльные: березитизация, лиственицитизация, окварцевание	

<i>Вулканогенные гидротермальные ассоциации</i>			
<i>Ртутно-опаловые жилы</i>			
Опал, кристобалит, карбонаты	Киноварь, реальгар, антимонит, марказит, метациннабарит, пирит, сфалерит, халькопирит	Киноварь, метациннабарит, антимонит	Околожилные: окремнение
<i>Золото-кварцевые и золото-серебряные жилы</i>			
Халцедон, кварц, адулярь, флюорит, барит	Золото, теллуриды, пирит, марказит, халькопирит, сфалерит, галенит, блеклые руды, антимонит	Золото, теллуриды	Околожилные: алунификация, пропилитизация, аргиллизация, вторичные кварциты
<i>Антимонит-вольфрамитовые жилы</i>			
Кварц, халцедон	Антимонит, вольфрамит (ферберит), арсенопирит, киноварь, реальгар, аурипигмент, теллуриды	Вольфрамит	–
<i>Кварц-касситеритовые и сульфидно-касситеритовые жилы</i>			
Кварц, топаз, хлорит, турмалин	Касситерит, зональные (ритмичные) кварц-касситеритовые агрегаты, деревянистое олово, пирротин, халькопирит, арсенопирит, пирит, сульфосоли	Касситерит	Околожилные: пропилитизация, вторичные кварциты
<i>Медно-порфировые (прожилково-вкрапленные) месторождения</i>			
Вмещающие – кислые порфиры (часто цеолитизированные), флюорит	Халькопирит, медь, пирит, молибденит, борнит, энаргит	Халькопирит, медь, борнит, энаргит, молибденит	Гипергенные: минералы зоны окисления медных месторождений (малахит, азурит и др.)
<i>Колчеданные залежи</i>			
Кварц, кальцит, серицит, барит, доломит	Пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, блеклые руды, борнит, халькозин	Пирит, халькопирит, блеклые руды, борнит, халькозин, сфалерит, галенит	Околожилные: пропилитизация, вторичные кварциты, алунификация, аргиллизация

Жильные		Изменения	
Жильные		Изменения	
Жильные		Изменения	
Рудные		Промышленные	
Телетермальные месторождения			
<i>Ртутно-сурьмяно-мышьяковые месторождения</i>			
Кварц, флюорит, кальцит, халцедон, возможен барит	Киноварь, антимонит, реалгар, аурипигмент	Киноварь	Околожилные: окварцевание
<i>Медистые песчаники</i>			
Вмещающие – песчаники с карбонатным цементом	Халькопирит, пирит, блеклая руда, борнит, халькозин	Халькопирит, блеклая руда, борнит, халькозин	Гипергенные: минералы зоны окисления
<i>Свинцово-цинковые месторождения</i>			
Кварц, халцедон, карбонаты, барит	Сфалерит, галенит, халькопирит, пирит, марказит, вюртцит	Сфалерит, вюртцит, галенит	Гипергенные: минералы зоны окисления

\*\*Блеклые руды (названы по тусклому блеску) – группа минералов, сложных сульфидов (сульфосолей) меди, образующих изоморфный ряд с общей формулой  $Cu_{12}(Sb,As)_4S_{13}$ . Крайними членами ряда являются сурьмянистая разновидность – тетраэдрит и мышьяковистая – теннантит.

## Приложение 1.9

### Минералы фаций регионального метаморфизма

Метаморфическая фация			
Цеолитовая Т – 100–300 °С; Р – (0,1–2) × 10 <sup>8</sup> Па	Зеленых сланцев Т – 250–450 °С; Р – (0,5–3) × 10 <sup>8</sup> Па	Эпидотовых амфиболитов Т – 400–500 °С; Р – (0,5–4) × 10 <sup>8</sup> Па	Глаукофановая (голубых сланцев) Т – 300–450 °С; Р – (4–10) × 10 <sup>8</sup> Па
минералы группы цеолитов, глинистые минералы, карбонаты, кварц	хлориты, серпентин, тальк, эпидот, серицит (мелкочешуйчатая разновидность мусковита), кварц, карбонаты	роговая обманка, эпидот	минералы высоких давлений – преимущественно глаукофан, и лавсонит
		роговая обманка, плагиоклазы	ортоклаз, силлиманит, гиперстен
		Амфиболитовая Т – 450–700 °С; Р – (2–6) × 10 <sup>8</sup> Па	Гранулитовая Т – 650–1000 °С; Р – (5–15) × 10 <sup>8</sup> Па

Приложение 1.10

Минералы железистых кварцитов и наждаков

Минералы железистых кварцитов		
<b>Главные</b>	<b>Второстепенные</b>	<b>Промышленные</b>
Кварц, магнетит, гематит, куммингтонит	Биотит, хлорит, эгирин, доломит, анкерит, рибекит, родусит, крокидолит, альбит	Магнетит, гематит, амфибол-асбесты (рибекит, родусит, крокидолит)
Минералы наждаков		
Корунд, диаспор, рутил, маргарит, хлоритоид	Магнетит	Вся порода – наждак

Приложение 1.11

Минералы контактового метаморфизма (ороговикование)

Исходные породы (протолит)		
кварц-полевошпатовые	глинистые	основные и магнезиальные
кварц, ортоклаз, кислый плагиоклаз, биотит, мусковит	кордиерит, андалузит, шпинель, корунд, анортит, биотит, ортоклаз, микроклин, кварц	кордиерит, основной плагиоклаз, диопсид, гиперстен, шпинель, форстерит, биотит, эпидот, антофиллит
		карбонатные кальцит, волластонит, гроссуляр, кварц, основной плагиоклаз, диопсид, геденбергит, брусит, роговая обманка, тремолит, тальк

## Приложение 2. Минералы экзогенных ассоциаций (по А.А. Годовикову [20])

Приложение 2.1

Минералы кор выветривания и зоны окисления сульфидных месторождений

Первичные породы и минералы, подвергающиеся преобразованию в экзогенных условиях		Минералы		Промышленные
Главные		Второстепенные		
<b>Коры выветривания</b>				
<i>Кора латеритного типа (в условиях жаркого и влажного климата)</i>				
Ультраосновные, основные и щелочные породы	Гидроксиды Fe, гидроксиды Al, каолинит	Магнетит, гематит, хромит, титаномагнетит	Гидроксиды Fe, гидроксиды Al (бокситы)	
<i>Кора силикатно-никелевого типа</i>				
Серпентинизированные ультраосновные и основные породы	Ni-хлориты, гидроксиды Fe, Mn, Co, нонтронит, серпентин и его богатые Ni разновидности гарниерит и ревенскит	Магнетит, пиролюзит, брусит, сепиолит, монтмориллонит (химический состав не постоянный, приблизительный состав: MgO – 4–9 %, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 11–22 %, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5 % и больше, вода (H <sub>2</sub> O) – 12–24 %; кроме того, в минерале присутствует окись калия K <sub>2</sub> O, окись натрия Na <sub>2</sub> O и окись кальция CaO до – 3,5 %), гипс	Ni-серпентины (гарниерит, ревенскит), гидроксиды Co	
<i>Кора глинисто-каолинового типа (в условиях умеренного климата)</i>				
Кислые породы	Каолинит, монтмориллонит, кварц	Циркон, апатит, рутил	Каолинит, монтмориллонит	
<b>Зона окисления сульфидных месторождений</b>				
Пирит	Лимонит	Мелантерит	–	
халькопирит, борнит, блеклые руды	малахит, азурит, хризоколла, куприт, халькозин, ковеллин, медь, лимонит	халькантит, диоптаз, оливинит, торбернит	Халькозин, медь, малахит, торбернит	

сфалерит	смитсонит, гемиморфит, лимонит	адамин	смитсонит, галмейные руды
галенит	церуссит, англезит, вульфенит, пироморфит, миметезит	крокоит, ванадинит	церуссит, англезит
арсенопирит	скородит, лимонит	арсенолит, мышьяк	–
арсениды	эритрин, аннабергит, скородит, лимонит	арсенолит, мышьяк, гидроксиды Со	–
прустит, пираргирит	серебро, аргентит	электрум	серебро, аргентит
антимонит	валентинит, сервантит	сенармонтит, кермезит	–
молибденит	повеллит, вульфенит	ферримолибдит	–

## Приложение 2.2

### Минералы россыпей

<p>Самородные элементы: Au, Pt, (Os, Ir), алмаз.</p> <p>Сульфиды: киноварь.</p> <p>Окислы: кварц, рутил, касситерит, гематит, корунд, магнетит, ильменит, хромит, шпинель.</p> <p>Силикаты: топаз, циркон, гранат, андалузит, кианит, титанит, ставролит, берилл, ортит, турмалин, слюды, полевые шпаты.</p> <p>Прочие: монацит, ксенотим, апатит, вольфрамит, шеелит</p>
---

## Приложение 2.3

### Минералы морских химических осадков

Г л а в н ы е (в порядке осаждения)	В т о р о с т е п е н н ы е	П р о м ы ш л е н н ы е
доломит, гипс (ангидрит), галит	полигалит, эпсомит, карналлит	гипс, галит, карналлит, сильвин

Приложение 2.4

Минералы озерных химических осадков

Сульфаты	Бораты	Карбонаты
эпсомит, мирабилит, тенардит	бура, улексит, иньойт, колеманит, гидроборацит	сода

Приложение 2.5

Минералы медистых песчаников

Главные	Второстепенные	Промышленные
ковеллин, халькозин, халькопирит, малахит, азурит, барит, кальцит, гипс	борнит, пирит, медь, куприт, галенит	ковеллин, халькозин и другие минералы меди

### Приложение 3. Ионные радиусы элементов (по В.М. Гольдшмидту [56])

Ионные радиусы элементов

Номер атома	Символ	Ион	Ионный радиус, нм	Номер атома	Символ	Ион	Ионный радиус, нм
1	H	H <sup>1-</sup>	0,154	27	Co	Co <sup>2+</sup>	0,082
3	Li	Li <sup>1+</sup>	0,078			Co <sup>3+</sup>	0,065
4	Be	Be <sup>2+</sup>	0,054	28	Ni	Ni <sup>2+</sup>	0,078
5	B	B <sup>3+</sup>	0,02	29	Cu	Cu <sup>1+</sup>	0,096
6	C	C <sup>4+</sup>	< 0,02			Cu <sup>2+</sup>	0,072
7	N	N <sup>5+</sup>	0,01–0,02	30	Zn	Zn <sup>2+</sup>	0,083
8	O	O <sup>2-</sup>	0,132	33	As	As <sup>3+</sup>	0,069
9	F	F <sup>1-</sup>	0,133			As <sup>5+</sup>	~ 0,04
11	Na	Na <sup>1+</sup>	0,098	35	Br	Br <sup>1-</sup>	0,196
12	Mg	Mg <sup>2+</sup>	0,078	38	Sr	Sr <sup>2+</sup>	0,120
13	Al	Al <sup>3+</sup>	0,057	42	Mo	Mo <sup>4+</sup>	0,068
14	Si	Si <sup>4-</sup>	0,198			Mo <sup>6+</sup>	0,065
		Si <sup>4+</sup>	0,039	47	Ag	Ag <sup>1+</sup>	0,113
15	P	P <sup>5+</sup>	0,03–0,04	51	Sb	Sb <sup>3+</sup>	0,090
16	S	S <sup>2-</sup>	0,174	53	I	I <sup>1-</sup>	0,220
		S <sup>6+</sup>	0,034			I <sup>5+</sup>	0,094
17	Cl	Cl <sup>1-</sup>	0,181	56	Ba	Ba <sup>2+</sup>	0,143
19	K	K <sup>1+</sup>	0,133	58	Ce	Ce <sup>3+</sup>	0,118
20	Ca	Ca <sup>2+</sup>	0,106			Ce <sup>4+</sup>	0,102
22	Ti	Ti <sup>2+</sup>	0,076	72	Hf	Hf <sup>4+</sup>	0,084
		Ti <sup>3+</sup>	0,069	73	Ta	Ta <sup>5+</sup>	0,068
		Ti <sup>4+</sup>	0,064	74	W	W <sup>4+</sup>	0,068
23	V	V <sup>3+</sup>	0,065			W <sup>6+</sup>	0,065
23		V <sup>4+</sup>	0,061	78	Pt	Pt <sup>2+</sup>	0,052
	V <sup>5+</sup>	~ 0,04	Pt <sup>4+</sup>			0,055	
24	Cr	Cr <sup>3+</sup>	0,064	79	Au	Au <sup>1+</sup>	0,137
		Cr <sup>6+</sup>	0,03–0,04	80	Hg	Hg <sup>2+</sup>	0,112
25	Mn	Mn <sup>2+</sup>	0,091	82	Pb	Pb <sup>4-</sup>	0,215
		Mn <sup>3+</sup>	0,070			Pb <sup>2+</sup>	0,132
		Mn <sup>4+</sup>	0,052			Pb <sup>4+</sup>	0,084
26	Fe	Fe <sup>2+</sup>	0,087	83	Bi	Bi <sup>3+</sup>	0,120
		Fe <sup>3+</sup>	0,067	92	U	U <sup>4+</sup>	0,105

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение .....</b>	<b>3</b>
<b>Глава 1. Кристаллография .....</b>	<b>5</b>
1.1. Краткий очерк истории кристаллографии.....	6
1.2. Геометрическая кристаллография.....	9
1.2.1. Симметрия кристаллов .....	11
1.2.2. Простые формы кристаллов .....	15
1.2.3. Понятие о кристаллографической системе координат, символах граней и простых форм .....	17
1.3. Кристаллогенезис.....	21
1.3.1. Понятие о химических связях и межмолекулярных взаимодействиях .....	21
1.3.2. Рост кристаллов .....	25
1.3.3. Влияние параметров среды кристаллизации на габитус кристаллов. Понятие о растворении кристаллов.....	34
1.4. Морфология минералов .....	40
1.4.1. Вырожденные формы роста кристаллов.....	41
1.4.2. Геометрические комбинации индивидов.....	43
1.4.3. Расщепленные минеральные индивиды.....	49
1.5. Морфология минеральных агрегатов .....	51
1.6. Основные понятия кристаллооптики.....	62
1.6.1. Физические понятия, используемые в кристаллооптике для диагностики минералов и горных пород.....	62
1.6.2. Понятие о кристаллооптическом методе изучения минералов и горных пород.....	68
Контрольные вопросы и задания.....	71
<b>Глава 2. Минералогия .....</b>	<b>75</b>
2.1. Краткий очерк истории минералогии .....	79
2.2. Характеристика некоторых основополагающих терминов.....	87
2.3. Процессы минералообразования.....	90
2.3.1. Эндогенные процессы минералообразования .....	93
2.3.2. Экзогенные процессы минералообразования.....	117
2.4. Общая характеристика наиболее распространенных в земной коре классов минералов .....	129
2.4.1. Понятие об оценке кристаллохимического строения минералов .....	130
2.4.2. Силикаты .....	139
2.4.3. Окислы и гидроокислы .....	157

---

2.4.4. Карбонаты .....	164
2.4.5. Фосфаты.....	169
2.4.6. Галоиды .....	172
2.4.7. Сульфаты .....	175
2.4.8. Сульфиды .....	177
2.4.9. Самородные элементы .....	180
Контрольные вопросы и задания.....	183
<b>Заключение.....</b>	<b>189</b>
<b>Библиографический список.....</b>	<b>190</b>
<b>Приложения.....</b>	<b>195</b>

Учебное издание

**Бойко** Сергей Васильевич

**КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ.  
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ**

Редактор *Т. М. Пыжик*

Компьютерная верстка *О. А. Кравченко*

Подписано в печать 20.05.2015. Печать плоская. Формат 60×84/16  
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 13,25. Тираж 500 экз. Заказ № 958

Издательский центр

Библиотечно-издательского комплекса  
Сибирского федерального университета  
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79  
Тел./факс (391) 206-21-49, e-mail: [rio.bik@mail.ru](mailto:rio.bik@mail.ru)

Отпечатано Полиграфическим центром  
Библиотечно-издательского комплекса  
Сибирского федерального университета  
660041, Красноярск, пр. Свободный, 82а  
Тел./факс (391) 206-26-49; тел. (391) 206-26-67  
E-mail: [print\\_sfu@mail.ru](mailto:print_sfu@mail.ru); <http://bik.sfu-kras.ru>