Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Пермский государственный аграрно-технологический университет
имени академика Д.Н. Прянишникова»

М.Н. Власов, Е.С. Лобанова

КЛАССИФИКАЦИЯ И ДИАГНОСТИКА МИНЕРАЛОВ

Учебно-методическое пособие

Пермь
ИПЦ «Прокрость»
2022

УДК 549 (075)
ББК 26.31
В 581

Рецензенты:
В.А. Березнев, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры строительных технологий (ФГБОУ ВО Пермский ГАТУ);
И.А. Самофалова, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры почвоведения (ФГБОУ ВО Пермский ГАТУ)

В 581 Власов, М.Н.
Классификация и диагностика минералов : учебно-методическое пособие / М.Н. Власов, Е.С. Лобанова; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский аграрно-технологический университет имени академика Д.Н. Прянишникова». – Пермь : ИПЦ «Прокростъ», 2022. –212 с. ; ил. ; 29 см. – Библиогр.: с. 212. – 30 экз. – ISBN 978-5-94279-574-0. – Текст : непосредственный.

В учебно-методическом пособии внимание уделено классификации и диагностике минералов. Приведены разновидности минералов, их химические формулы, примеси, физические свойства, генезис, и поведение в зоне гипергенеза. Излагаются сведения о преобладающих в почвах минералах, их влиянии на свойства и плодородие почв. Рассмотрено сельскохозяйственное значение некоторых минералов.

Адресовано обучающимся очной и заочной форм обучения по направлениям подготовки 06.03.02 «Почвоведение», 35.03.03 «Агрохимия и агропочвоведение», 06.03.01 «Биология», 05.03.06 «Экология и природопользование», 21.03.02 «Землеустройство и кадастры», 35.03.05 «Садоводство». Пособие соответствует отдельным темам рабочих программ дисциплин «Геология», «Геология с основами геоморфологии», «Геология и почвоведение», «Почвоведение и инженерная геология», «Почвоведение с основами геологии почв».

УДК 549 (075)
ББК 26.31

Утверждено в качестве учебно-методического пособия методической комиссией факультета почвоведения, агрохимии, экологии и товароведения (протокол № 11 от 21.06.2022 г.).

ISBN 978-5-94279-574-0

© ИПЦ «Прокростъ», 2022
© Власов М.Н., 2022
© Лобанова Е.С., 2022

Содержание

Введение ……... 4
Принципы классификации минералов ……... 5
Тип I. Простые вещества ……. 7
Класс 1. Самородные элементы…… 7
Тип II. Сернистые (халькогенные) соединения и их аналоги…….. 13
Класс 2. Сульфиды……. 13
Тип III. Галоидные (галогенные) соединения…… 34
Класс 3. Галогениды и галогеносоли……... 34
Тип IV. Кислородные соединения……. 44
Класс 4. Окислы…… 44
Соли кислородных кислот……..... 79
Класс 5. Нитраты…… 81
Класс 6. Карбонаты…… 84
Класс 7. Сульфаты……. 99
Класс 8. Фосфаты……..... 105
Класс 9. Силикаты и их аналоги…….. 111
Подкласс 9.1 Островные силикаты…….. 114
Подкласс 9.2 Кольцевые силикаты……. 126
Подкласс 9.3 Цепочечные силикаты (пироксены)……. 130
Подкласс 9.4 Ленточные силикаты (амфиболы)……..... 134
Подкласс 9.5 Слоевые (листовые) силикаты…….. 141
Подкласс 9.6 Каркасные силикаты……..... 187
Класс 10. Хроматы, вольфраматы, молибдаты……... 201
Класс 11. Бораты…… 205
Вопросы для самоконтроля……..……..... 209
Заключение…….. 211
Библиографический список……... 212

Введение

Минералы количественно преобладают в почвах. Они определяют валовой химический и гранулометрический состав почв, физические и физико-химические свойства, наличие необходимых для организмов элементов питания в почвах.

В настоящее время известно более 3000 минералов, которые сгруппированы на основе химического состава и строении кристаллической решетки в типы, классы, подклассы и др. Для правильного определения классификационного положения минерала, возможности его применения в народном хозяйстве необходимо проведение тщательной диагностики.

Для диагностики минералов применяются различные способы: визуальная диагностика на основе определения свойств минералов в полевых условиях; рентгеноструктурные, ренгенофлюоресцентные, спектроскопические методы, используемые для изучения строения минералов в лабораторных условиях.

Учебно-методическое пособие содержит 5 разделов, заключение и перечень литературы. В первом разделе представлена информация о принципах классификации минералов по строению кристаллической решетки и химическому составу, рассмотрены типы, классы и подклассы минералов. Далее приводится диагностика минералов по каждому классу минералов.

Учебно-методическое пособие сопровождается рисунками, схемами и таблицами для облегчения понимания и усвоения материала. Теоретический материал сопровождается вопросами и заданиями для закрепления знаний. Пособие составлено на основе информации учебных пособий и практикумов, которые представлены в библиографическом списке.

ПРИНЦИПЫ КЛАССИФИКАЦИИ МИНЕРАЛОВ

На данный момент известно много классификаций минералов. Наиболее распространёнными являются: генетическая, геохимическая, химическая и кристаллохимическая.

Генетическая классификация учитывает происхождение или генезис минералов. Так выделяют минералы магматические, пегматитовые, гидротермальные, гипергенные и т.д. Такая классификация неудобна тем, что ряд минералов возникает в ходе различных процессов.

Геохимическая классификация разделяет минералы по основному химическому элементу в составе минералов. Так выделяют минералы железа, серы, кислорода и др. Это также нерационально, так как в состав многих минералов входят одновременно несколько элементов, и они должны рассматриваться в нескольких группах сразу.

Химическая классификация основана на химическом составе минералов и достаточно популярна.

Однако объяснить свойства и образование минералов основываясь только на их химическом составе без учёта их кристаллического строения невозможно. Поэтому наибольшее признание в научном мире получила **кристаллохимическая классификация минералов**, которая построена на изучении их химического состава и кристаллической структуры. Именно химический состав и кристаллическая структура минералов определяют их физические и химические свойства, позволяющие распознавать минералы. При изменении химического состава и структуры минерала меняются его свойства.

При изучении минералов мы будем обращаться к химической классификации, а при изучении класса силикатов к кристаллохимической (табл. 1).

Минералы объединяют в **классы**, которые делятся на **подклассы** по структурному и химическому признаку, далее подклассы подразделяются на **семейства** и **группы**, которые разделяются на **ряды** и, наконец, **минеральные виды**, которые изучаются в курсе минералогии.

Ниже приводится классификация неорганических минералов, отражающая химический состав и их структурные особенности, сформированная в соответствии с рекомендациями Российского минералогического общества и Международной минералогической ассоциации.

Таблица 1

Классификация минералов

Типы	Классы	Подклассы
I. Простые вещества	1. Самородные элементы	1.1 Металлы
		1.2 Полуметаллы
		1.3 Неметаллы
		1.4 Интерметаллиды
II. Сернистые соединения и их аналоги	2. Сульфиды	2.1 Простые сульфиды
		2.2 Сложные сульфиды
		2.3 Персульфиды и аналоги
		2.4 Сульфосоли
III. Галоидные соединения	3. Галогениды и галогеносоли	3.1. Фториды и соли комплексных фторных кислот
		3.2 Хлориды, бромиды и иодиды
IV. Кислородные соединения	4. Окислы	4.1 Простые окислы
		4.2 Сложные окислы
		4.3 Гидроокислы
	Соли кислородных кислот: 5. Нитраты	5.1 Нитраты
	Соли кислородных кислот: 6. Карбонаты	6.1 Безводные карбонаты
		6.2 Водные карбонаты
	Соли кислородных кислот: 7. Сульфаты	7.1 Сульфаты
	Соли кислородных кислот: 8. Фосфаты и другие	8.1 Фосфаты
		8.2 Арсенаты
		8.3 Ванадаты
	Соли кислородных кислот: 9. Силикаты и их аналоги	9.1 Островные и кольцевые силикаты
		9.2 Цепочечные силикаты
		9.3 Ленточные силикаты
		9.4 Листовые силикаты
		9.5 Каркасные силикаты
	Соли кислородных кислот: 10. Хроматы и другие	10.7.1 Хроматы
		10.7.2 Вольфроматы
		10.7.3 Молибдаты
	Соли кислородных кислот: 11. Бораты	11.8.1 Островные бораты
		11.8.2 Цепочечные бораты
		11.8.3 Каркасные бораты

В классификации выделяют 4 типа и 11 классов минералов.

ТИП I. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Класс 1. Самородные элементы

Самородные элементы состоят из относительно устойчивых индивидуальных химических элементов (кроме интерметаллидов).

Распространенность: составляют 0,01 % от массы земной коры; в природе известно около 50 самородных элементов, многие из них редкие. Чаще встречаются медь, полиморфные модификации серы (αсера, βсера), углерода (графит, алмаз), реже встречаются благородные металлы (Au, Ag, Pt) и полуметаллы (As, Sb, Bi). Самородное железо, кобальт, никель, из-за высокой реакционной способности, также редки.

Если исключить природные газы (H, N, O_2, Ar и другие), то класс Самородные элементы будет представлен **подклассами:**

металлы – образуют группы: золота (медь, серебро, золото); железа и платины, ртути.

полуметаллы – включают мышьяк, сурьму и висмут.

неметаллы объединяют графит, алмаз, серу, кремний.

интерметаллиды – это соединения двух и более металлов, например, Pb_3Sn, Pb_4Cu_3Sn - атокит, бортниковит и другие.

В металлах группа железа и платины (объединяет самородные элементы: Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir и Pt) делится на две подгруппы:

1) подгруппа минералов железа по происхождению делится на:

а) минералы космического происхождения (железных метеоритов),

б) минералы теллурические (земные).

2) подгруппы минералов платины, включают минеральные виды и их разновидности – твёрдые растворы металлов – **поликсены** Pt, Fe, Ir, Pd, Rh, иногда Ni, Cu, изредка Au, Os, Sn, а также Pb, Zn, Ag, Co, Mn, Mo, Re.

Чаще встречается платина и её твердые растворы от железистой платины до изоферроплатины $(Pt,Pd)_3(Fe,Cu)$.

Кристаллическая решётка металлов Cu, Ag, Au, γFe, Pt – представлена гранецентрированным кубом: атомы располагаются в вершинах (узлах) куба и в центре каждой грани элементарной ячейки, что отвечает кубической плотнейшей упаковке.

Самородное железо имеет полиморфные модификации (при том же химическом составе имеет разную упаковку атомов в решётке):

γFe высокотемпературное (устойчиво при 910-1401°C) с решёткой гранецентрированного куба;

αFe низкотемпературное (устойчиво до 910°C) с решёткой центрированного куба типа W.

σFe (существующее выше 1401°C) с плотноупакованной гексагональной решёткой.

Образование **металлов** – магматогенное (Au, Pt, Os, Ir); гидротермальное (Au); в зонах окисления (Cu, Ag); в метеоритах (Fe);

для **неметаллов** – зоны окисления, вулканогенное и биогенно-осадочное (S); эндогенное (графит и алмаз).

Общие физические свойства. Группа самородных металлов: координационная структура с плотнейшей кубической упаковкой, металлический тип связи, металлический блеск, непрозрачность, хорошие тепло- и электропроводность, большая плотность, низкая твердость, ковкостью, пластичность. *Группа самородных неметаллов* характеризуется ковалентным типом связи, её степень увеличивается в ряду от серы к алмазу. Неметаллы более разнообразны по своим свойствам.

Форма выделений: нитевидные кристаллы, дендритовидные, пластинчатые, чешуйчатые, идиоморфные и т.д.

Влияние на свойства почв. Аморфная самородная сера может встречаться в почвах. В сельском хозяйстве сера и мышьяк применяются для борьбы с вредителями. Сера используется как микроудобрение.

МЕДЬ Cu

Тип Простые вещества. Класс Самородные элементы.

Подкласс Металлы. Группа Золота

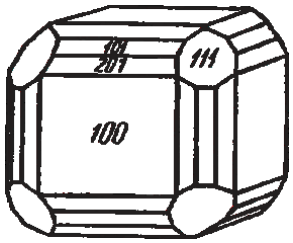
Может включать **примеси** Fe, Ag, Au.

Свойства:

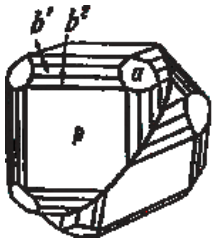
цвет медно-красный в свежем изломе – розовый с побежалостью;
черта медно-красная, розовая, металлически блестящая;
блеск металлический;
прозрачность непрозрачная;
спайность несовершенная;
твёрдость 2,5-3 низкая, *ковкая***;**
плотность (г/см^3) 8,4-8,9 высокая;
излом крючковатый, тягучий;
электропроводность 99,9.

Форма выделения кристаллов: $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$ Сингония кубическая. Габитус кубический, кубооктаэдрический, додекаэдрический. Правильно образованные кристаллы редки. Главные формы: {100}, {111}, {110}. Двойники, пятерники срастания по (111).

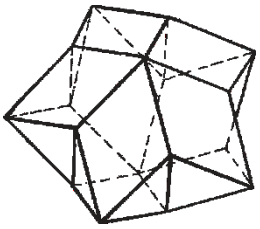
Морфология агрегатов: плотные массы; вкраплённости; псевдоморфозы по куприту, халькозину, по древесине; дендриты проволочные, моховидные; порошковидные выделения, конкреции.



кристалл меди. Около Екатеринбурга (Урал)

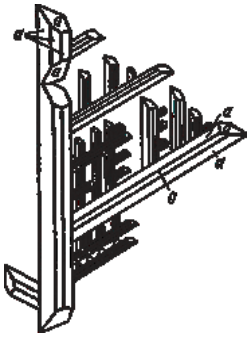


двойник по (111): p {100}, a {111}, b^1 {101}, b^2 {201}



пятерник по (111)

объемные дендриты меди



кристаллический дендрит самородной меди, состоящий из вытянутых двойников.

Агрегат меди - плотные массы

дендрит

Изменения: на воздухе окисляется покрываясь с поверхности черным или красным налётом – купритом (Cu_2O); в водно-воздушной среде из самородной меди образуются малахит, азурит, сульфиды.

Минералы-спутники: куприт, малахит, азурит, кальцит, халькозин.

Диагностические признаки: вторичные изменения, цвет, излом, ковкость. От никелина, отличается цветом черты (у никелина – черный).

Образование: гипергенное в нижней части зоны окисления сульфидов; в восстановительных условиях; в осадочных породах (в медистых песчаниках в виде цемента между песчинками); низкотемпературная гидротермальная; редко в магматических породах, в Fe-Ni метеоритах.

Применение: электротехника, машиностроение.

СЕРА (α-форма) **S**

Тип Простые вещества. Класс Самородные элементы.
Подкласс Неметаллы. Группа Серы

Примеси: механические – глинистое или органическое вещество, нефть, газы; изоморфные – Se до 1,0-5,2 % **селенистая сера**; As, Te, редко Tl.

Свойства:

цвет соломенно-, медово-желтый, желтый, желто-коричневый бурый, черный (от углеродистых примесей);

черта белая, бледно-желтая;

блеск на гранях смолистый, алмазный, в изломе жирный. В кристаллах просвечивает;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный;

спайность несовершенная по 001, 110, 111;

твёрдость 1,5-2,5 мягкая;

плотность (г/см^3) 2,1;

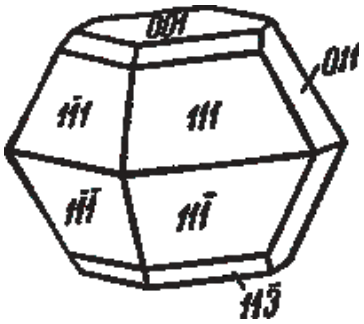
излом раковистый, неровный; хрупкая, горючая;

электропроводность слабая.

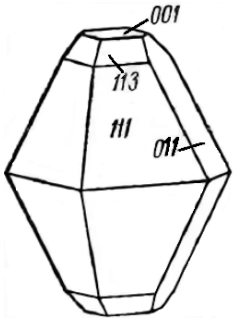
Форма выделения кристаллов: 3L^{2}3PC. Сингония ромбическая. Структура островная. Облик кристаллов дипирамидальный, усечённо-бипирамидальный, удлиненно-бипирамидальный, ромботетраэдрический, толстотаблитчатый. Двойники редки – с плоскостью срастания по 011, 101, 110 и 111.

Габитусы кристаллов серы:

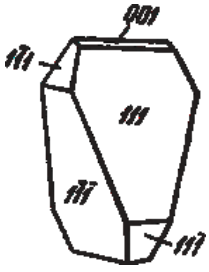
дипирамидальный



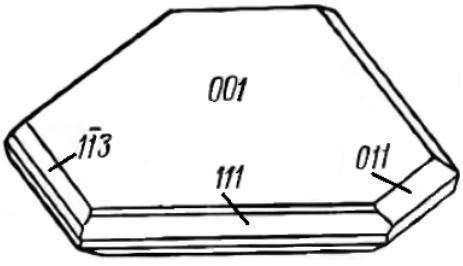
усеченно-бипирамидальный



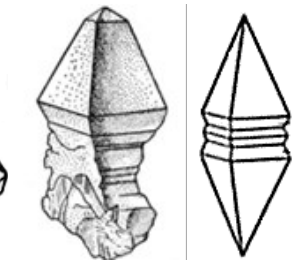
удлиненно-бипирамидальный



ромботетраэдрический



пинакоидальный



Параллельные сростки кристаллов

Морфология агрегатов: вкрапленники кристаллов, щетки, друзы, корочки, налёты, натёчные почковидные, зернистые, порошковатые, сплошные, землистые массы.

Агрегат серы – сплошные массы

Изменения: окисляется с образованием H_2SO_4; бактерии превращают в сероводород.

Диагностические признаки: легкоплавкость 112,8°С, горит голубым пламенем с запахом спичек, слабая теплопроводность. При трении электризуется. Аурипигмент более яркий.

Минералы-спутники: парагенезис кальцит, гипс, целестин, галит.

Образование: пневматолитовое (вулканогенные возгоны, эксгаляции) окисление вулканических газов: $2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$, и реагирование их друг с другом: $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$; в зоне окисления сульфидов (разложение пирита); при восстановлении продуктов разложения гипса, ангидрида органикой; биохимическое осаждение сульфатвосстанавливающими анаэробными бактериями.

Применение: в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями; микроудобрение; производство серной кислоты, спичек, фейерверков, красок, резины.

ГРАФИТ α-С

Тип Простые вещества. Класс Самородные элементы.

Подкласс Неметаллы. Группа Углерода

Название от греч. графо – пишу

Примеси: зола до 10-20 % из SiO_2, Al_2O_3, FeO, MgO, CaO, P_2O_5, CuO и др., иногда вода, битумы и газы до 2 %.

Разновидности: графитит – скрытокристаллический; **шунгит** – аморфный, плотность 1,8-1,9, богат примесями, образовался в результате природного коксования углей.

Свойства:

цвет серо-, железо-чёрный, стально-серый;

черта серо-черная блестящая;

блеск полуметаллический, металловидный, у скрытокристаллических агрегатов матовый;

прозрачность непрозрачный;

спайность по 0001 совершенная;

твёрдость 1-2 низкая;

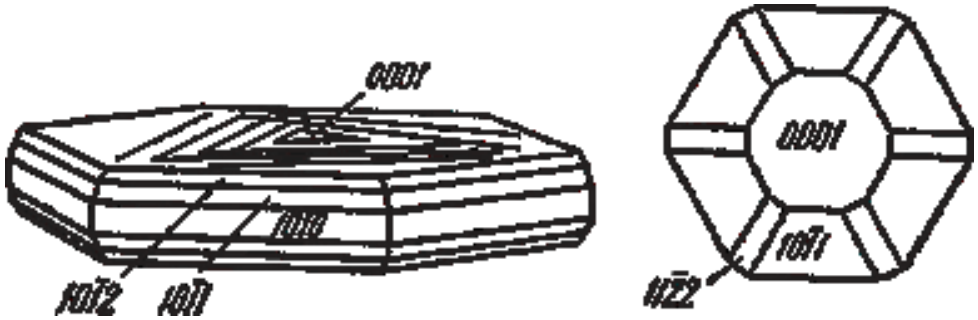
плотность (г/см^3) 2,09-2,26;

излом зернистый, ровный;

электропроводность высокая;

тонкие листочки гибкие; жирный на ощупь; пачкает бумагу, и пальцы рук.

Форма выделения кристаллов: $L^6 6L^2 7PC$. Гексагональная модификация. Сингония гексагональная. Структура слоистого типа. Правильно образованные кристаллы редки. Облик шестиугольных пластинок или табличек, иногда с треугольными штрихами на грани (0001). Двойники скольжения.



Габитус кристаллов графита. На грани {0001} треугольная штриховка полисинтетических двойников

Морфология агрегатов: слоистой структуры, тонкочешуйчатые, реже шестоватые, волокнистые, радиально-лучистые, зонально-концентрического строения, отдельные вкрапления, округлые выделения, конкреции.

Чешуйчатый агрегат графита (также есть пластинчатые)

Изменения: механическое истирание.

Диагностические признаки: цвет черты, рисует на бумаге, пачкает руки, жирный на ощупь, сплошные массы, низкие плотность и твердость при металлическом блеске, высокая электропроводность; у молибденита (MoS_2) черта зеленеет. Если коснуться цинковой палочкой графита через каплю $CuSO_4$, на нём выделяется плёнка металлической меди. Порошок в смеси с KNO_3 при нагревании даёт вспышку.

Парагенетические ассоциации: с кварцем, с кальцитом.

Образование: (породообразующий минерал) метаморфический в сланцах, мраморах, гнейсах (за счёт органики осадочных пород и разложения карбонатов); образуется в восстановительных условиях при высоких температурах; магматический: из расплава и за счет разложения CO, CH_4; при разложении карбонатов (ассимилированных или первично магматических); скарны; пневматолитово-гидротермальный; в кварцевых жилах; в железных метеоритах.

Применение: изготовление типографской краски, смазки, графитовых тиглей, литейное производство, изготовление карандашей, электродов.

Задание 1. Диагностика самородных элементов

Оборудование и материалы. Набор минералов: самородная медь, сера, графит. Шкалы твёрдости. Бисквиты.

Содержание работы. Подразделить минералы по блеску на три группы: с металлическим блеском (медь), с полуметаллическим (графит), с неметаллическим (сера).

Описать минералы в таблице в рабочей тетради.

ТИП II. СЕРНИСТЫЕ (ХАЛЬКОГЕННЫЕ) СОЕДИНЕНИЯ И ИХ АНАЛОГИ

Класс 2. Сульфиды S^{2-}

Минералы сульфидов представляют собой соединения серы с металлами и неметаллами (бор, кремний, мышьяк) и являются солями сероводородной кислоты H_2S. К классу сульфидов относятся близкие к ним по свойствам аналоги: антимониды (сурьмянистые соединения состава Металл-Sb), арсениды, селениды, теллуриды, и висмутиды. Многие теллуриды, арсениды, антимониды и висмутиды имеют металлический тип связи и могут рассматриваться в первом разделе классификации в качестве интерметаллидов.

Минералы сульфидов образуют друг с другом твёрдые растворы в виде непрерывных рядов или с ограниченной смесимостью в твёрдом состоянии. Например, ряды: HgS – HgSe; $Co[As_2]$ – $Ni[As_2]$ – $Fe[As_2]$.

Широко распространены полиморфные и политипные модификации.

Распространенность: составляют около 0,15 % от массы земной коры. В природе известно более 350 минералов. Чаще встречаются минералы – сульфиды халькофильных элементов (меди, серебра, цинка, кадмия, свинца и другие). Сульфиды являются рудами цветных металлов: меди, свинца, цинка, никеля, кобальта; редких металлов: ртути, сурьмы; и чёрных металлов: железа, марганца; часто являются носителями серебра и золота. Некоторые металлы в составе сульфидов (Pb, As, Hg, Cd и другие) токсичны и представляют опасность живым организмам.

Кристаллическая решётка сульфидов обусловлена плотнейшей кубической и гексагональной упаковкой ионов S, между которыми располагаются ионы металлов.

Решётки сульфидов представлены **координационными кубическими** (галенит, пирит, сфалерит), **ленточно-цепочечными** (антимонит) и **слоистыми** (молибденит) типами.

Структуры сульфосолей также могут быть координационные, слоистые и ленточно-цепочечные.

Химические элементы в кристаллической решётке имеют связи смешанного типа: ионно-ковалентные с участием металлической связи.

Ионы S, Se, Te, As и Sb имеют большие радиусы, легко поляризуются и образуют слабые гомополярные связи. Ионы металлов, образующих с ними соединения, относятся к сильно поляризующим ионам с 18-электронной наружной оболочкой. Комплексные ионы сульфосолей, также не обладают прочными связями.

Поляризация в кристаллических решётках приводит к объединению и делокализации электронов соседних противоположно заряженных ионов, на что указывает металлический блеск, свойственный типичным металлам, и электропроводность. Сульфиды обладают широкой анизотропией физических свойств, в том числе твёрдости.

Образование. Эндогенное: гидротермальное; редко кристаллизация из магматического расплава.

Экзогенное: пирит, марказит $Fe[S_2]$ и другие сульфиды образуются хемогенно-осадочным путём в восстановительных условиях при сероводородном заражении бассейнов (при наличии H_2S), возникающего в результате разложения органики без доступа кислорода (или при его недостатке) и часто, с участием бактерий; В зонах окисления ниже уровня грунтовых вод. Минералы сульфидов устойчивы только в восстановительных условиях, то есть ниже уровня грунтовых вод. Выше, этого уровня, в зоне окисления и выветривания они превращаются в кислородные соединения по схеме: сульфиды → сульфаты → гидроокислы,

окислы → карбонаты и другие кислородные соединения. Исключение составляют химически устойчивые в этих условиях минералы: ***киноварь*** HgS, ***сперрилит*** Pt[As_2] и ***лаурит*** Ru[S_2].

Классификация сульфидов и их аналогов. Сульфиды делят на подклассы:

Простые сульфиды (производные H_2S): ***галенит*** PbS, ***антимонит*** Sb_2S_3, ***молибденит*** MoS_2, ***халькозин*** Cu_2S, ***сфалерит*** ZnS, ***вюртцит*** β-ZnS, ***киноварь*** αHgS, ***пирротин*** $Fe_{1-x}S$, ***реальгар*** AsS, ***аурипигмент*** As_2S_3. Простые арсениды ***никелин*** NiAs Простые селенистые соединения (производные H_2Se) ***тиманнит*** HgSe, ***клаусталит*** PbSe; Простые теллуристые соединения (производные H_2Te): ***алтаит*** PbTe.

Сложные сульфиды или двойные соединения: ***халькопирит*** $CuFeS_2$, ***бортнит*** Cu_5FeS_4;

Персульфиды (дисульфиды) – это простые соединения типа A[X_2], производные H_2S_2. Например, ***пирит и марказит*** FeS_2, ***арсенопирит*** Fe[AsS], ***кобальтин*** Co[AsS], ***смальтин*** $(Co,Ni)As_{3-x}$. Персульфиды – это аналоги перекисей. Дисульфиды при нагревании отдают часть серы, подобно перекисям, теряющим часть кислорода.

Сульфосоли: ***пруститит*** Ag_5AsS_6, ***буланжерит*** – $Pb(Sb_4S_{11})$ и другие. Сульфосоли (тиосоли) – это соединения катионов металлов Cu, Ag и Pb реже Tl, Hg и Fe (сульфооснований) с серой и полуметаллами – комплексными анионами (сульфоангидридами), в первую очередь с мышьяком, сурьмой, висмутом. Другими словами, это – соли гипотетических сульфокислот (тиокислот): тиомышьяковистой $H_3[AsS_3]$; тиосурьмянистой $H_3[SbS_3]$; тиовисмутистой $H_3[BiS_3]$, в которых роль сульфоангидридов играют As_2S_3, Sb_2S_3, Bi_2S_3 и др. Соответственно названия соединений следующие: сульфоарсениты, сульфоантимониты и сульфовисмутиты. В очень небольшом количестве устанавливаются также сульфованадаты, сульфоарсенаты и сульфоантимонаты меди, т. е. такие сульфосоли, в которых роль сульфоангидридов играют V_2S_5, As_2S_5 и Sb_2S_5 (пятивалентные ионы).

Также сульфиды объединяют в три группы минералов:

<u>Блески</u>: галенит, антимонит, молибденит и халькозин.

<u>Колчеданы</u> делят по цвету на: желтые (***пирит***, ***халькопирит*** и ***пирротин***), белые (***арсенопирит, кобальтин*** и ***смальтин***) и красные (***никелин*** и ***борнит***).

<u>Обманки</u>: сфалерит, реальгар, аурипигмент, киноварь.

Общие физические свойства сульфидов: большая плотность (от 3,5 до 10,0), но низкая и средняя твёрдость (2,4 до 6), сильный металлический

(реже алмазный) блеск; окрашенная черта (черная, коричневая, иногда красная); большая часть из них не прозрачны, высокая электропроводность.

Блеск у *колчеданов* и *блесков* металлический, а у *обманок* неметаллический – алмазный.

Твёрдость у *блесков* низкая – менее 3, у *колчеданов* – более 4, а у *обманок* от 1,5 до 4.

Цвет у *блесков* и *колчеданов* свинцово-серый и черта темно-серая.

Обманки обладают: яркой окраской и чертой, и небольшой плотностью (исключение киноварь).

Физические свойства сульфосолей отличаются от свойств сульфидов. Металлические свойства (непрозрачность и высокая отражательная способность, ковкость и проводимость) наблюдаются в меньшей степени. Так, мышьяковые и сурьмяные сульфосоли Ag имеют алмазный блеск и просвечивают красным цветом. Меньшая твёрдость (сульфосоли низших сингоний) возникает из-за возрастания роли слабых связей и разрыхления структуры неподеленными парами. Конденсация неподеленных пар вдоль определенных направлений приводит к появлению отчетливой спайности. Более лёгкая разлагаемость кислотами. Низкая отражательная способность.

ГАЛЕНИТ PbS

Тип Сернистые соединения и их аналоги. Класс Сульфиды.

Подкласс Простые сульфиды. Группа «БЛЕСКИ»

Название от лат. galaena – свинцовая руда.

Синоним: свинцовый блеск.

Примеси: Ag, Cu, Zn, Se, Bi, Fe, As, Sb, Mo, Mn, U и др. в микроскопически мелких включениях посторонних минералов.

Разновидность: селенистый галенит или «свинчак» имеет вид плотной матовой тонкозернистой массы.

Свойства:

цвет свинцово-, стально-серый с голубоватым отливом, иногда пестрая побежалость;

черта темно-, свинцово-серая;

блеск металлический;

прозрачность непрозрачный;

спайность весьма совершенная по кубу под углом 90°;

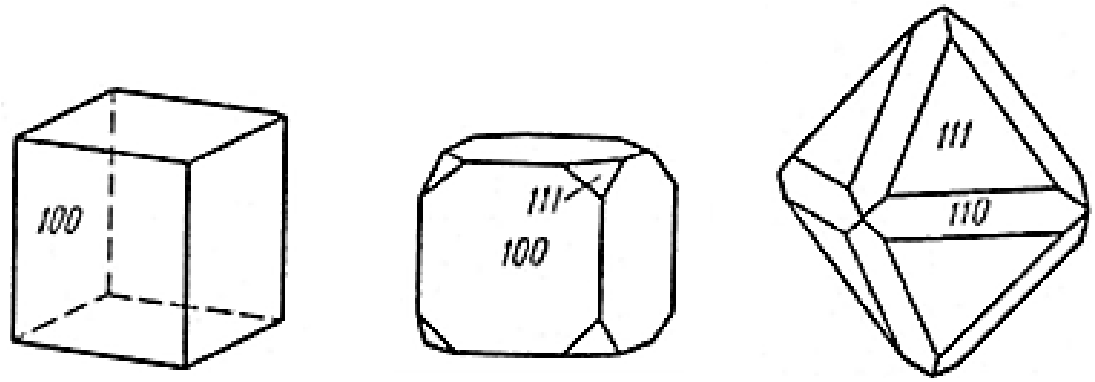
твердость 2,5-3,0, хрупкий;

плотность (г/см^3) 7,4-7,6 – увесистый;

излом ступенчатый «паркетчатый»;

электропроводность слабая.

Форма выделения кристаллов: $3L^44L^36L^29PC$ Сингония кубическая. Габитус изометричный, кубический, кубооктаэдрический, реже октаэдрический, триоктаэдрический, гексаоктаэдрический, скелетный. Двойники по (111) срастания и прорастания, иногда полисинтетические.



Облик кристаллов галенита: кубический, кубооктаэдрический реже октаэдрический

Морфология агрегатов: друзы кристаллов в пустотах; зернистые сплошные массы, вкрапленность неправильной формы; корочки конкреции

Спайный агрегат галенита

Изменения: в гипергенных условиях при окислении покрывается коркой англезита $Pb(SO_4)$, переходящего с поверхности в церуссит $Pb(CO_3)$, представляющих собой защитную «рубашку».

Минералы-спутники (парагенезис): ассоциирует с арсенопиритом, сфалеритом, пиритом, халькопиритом, кварцем, кальцитом, флюоритом.

Диагностические признаки: похож на антимонит, молибденит, от которых отличается ступенчатым изломом, спайностью по кубу, высокой

плотностью, парагенезисом. Отличается от арсенопирита по цвету, низкой твердости, спайности по кубу и высокой плотности.

Образование эндогенное: гидротермальное среднетемпературное, в пегматитах, скарнах, вулканических выделениях; в **осадочных** породах: углях, известняках, песчаниках, фосфоритах в виде корочек и конкреций.

Применение: руда на свинец, попутно извлекается серебро и висмут. Производство красок (белил, сурика, крона и др.) и глазури.

АНТИМОНИТ Sb_2S_3

Тип Сернистые соединения и их аналоги. Класс Сульфиды.
Подкласс Простые сульфиды. Группа «БЛЕСКИ»

Название от лат. антимониум – сурьма; от греч. «антемон» – цветок, похож на цветы сложноцветных растений радиально-лучистыми сростками кристаллов.

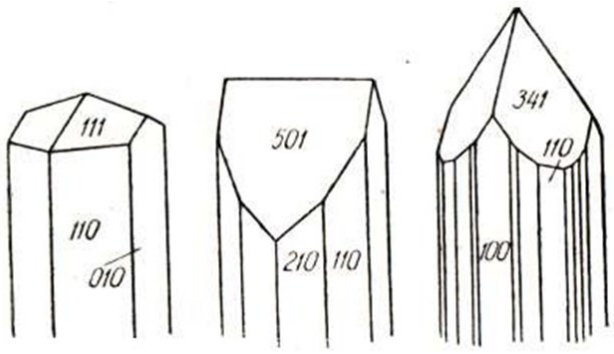
Синонимы: стибнит, сурьмяный блеск.

Примеси: As, Pb, Cu, Fe, Bi, в виде механических включений Ag и Au.

Свойства:

цвет свинцово-серый до чёрного с синей радужной побежалостью;
черта темно-серая, чёрная;
блеск металлический;
прозрачность непрозрачный;
спайность совершенная по длине кристаллов 010 и несовершенная по 110;
твердость 2,0-2,5, хрупок, гибок;
плотность (г/см^3) 4,6;
излом ступенчатый, неровный;
электричества не проводит.

Форма выделения кристаллов: $3L^23PC$ Сингония ромбическая. Облик изометричный, удлинённый, вытянутый, призматический, столбчатый, игольчатый, с вертикальной штриховкой. Кристаллы часто изогнуты, скручены.



Облик кристаллов антимонита: длиннопризматический, столбчатый, игольчатый

Морфология агрегатов: сплошные зернистые, чугунно-подобные сплошные мелкозернистые, вкрапленные зёрна в кварцевой массе, друзы, радиально-лучистые, реже спутанно-волокнистые, веерообразные, призматически-зернистые.

Агрегат удлинённых призматических кристаллов антимонита

Изменения: в зонах окисления образуются сурьмянистые охры: сервантит Sb_2O_4, валентинит Sb_2O_3 и другие.

Минералы-спутники (парагенезис): рудные - галенит PbS, сфалерит ZnS, пирит FeS_2, марказит FeS_2, киноварь HgS, реальгар AsS, аурипигмент As_2S_3; нерудные – кварц, барит, кальцит, флюорит (гидротермы)

Диагностические признаки: Похож на галенит, но отличается удлиненной формой кристаллов и меньшим удельным весом.

Образование: гидротермальное средне- и низкотемпературное. В отложениях горячих источников и возгонах вулканов.

Применение: единственная руда сурьмы. Машиностроение; в резиновой промышленности (вулканизация резины); текстильное производство (для пропитки тканей); стекольное дело, медицина.

МОЛИБДЕНИТ MoS_2

Тип Сернистые соединения и их аналоги. Класс Сульфиды.

Подкласс Простые сульфиды. Группа «БЛЕСКИ»

Название от греч. молибдос – свинец.

Синоним: молибденовый блеск.

Примеси: Re от 0,3 %, часто химически чист.

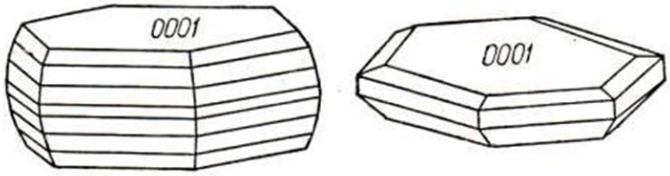
Свойства:

цвет свинцово-, голубовато-серый;

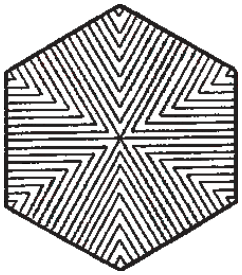
черта темно-, голубовато-серая с зеленоватым оттенком;

блеск металлический;
прозрачность непрозрачный;
спайность весьма совершенная по пинакоиду 0001;
твердость 1,0 мягкий, тонкие листочки гибкие;
плотность (г/см^3) 5,0;
излом минерал эластичен слюдоподобный;
жирен на ощупь, на бумаге оставляет черту, при комнатной температуре *электропроводность* незначительна.

Форма выделения кристаллов: $L^6 6L^2 7PC$. Сингония гексагональная (политип 2H). Тригональный политип 3R с ромбоэдрической ячейкой. Облик несовершенный, изометричный, таблитчатый, редко короткопризматический, бочковидный. Грани 0001 заштрихованы. Параллельные сростки, Двойники по 0001



Уплощенная (розетковидная) форма кристаллов молибденита



Три системы штрихов на базальной грани кристалла молибденита

Морфология агрегатов: листоватые, чешуйчатые, сферолиты, гнезда, розетковидные вкрапленники, плёнки, примазки и налеты, землистые.

Агрегат розетковидного молибденита на кварце

Минералы-спутники: кварц, калиевый полевой шпат, слюды, флюорит, вольфрамит, касситерит, реже берилл, турмалин, халькопирит, пирит, пирротин, сфалерит.

Изменения: при окислении образуются: псевдоморфозы повеллита $Ca[MoO_4]$ по молибдениту, пустоты выщелачивания с формой кристаллов молибденита.

Диагностические признаки: похож на графит, но не образует мономинеральных скоплений, а встречается в виде розетковидных вкрапленников и тонких пленок. Жирен на ощупь, пачкает и марает руки, при растирании на бумаге черта имеет зеленоватый оттенок.

Образование: гидротермальное высокотемпературное; в кварцевых жилах или окварцованных кислых породах. Редкие вкрапления в интрузивах кислых гранитов и гранодиоритов. В малых количествах в пегматитовых жилах. В осадочных медистых песчаниках.

Применение: руда молибдена, попутно извлекается рений. Изготовление стали, производство краски, используется в электротехнике, беспроволочной телеграфии, химических производствах и т. д.

СФАЛЕРИТ ZnS

Тип Сернистые соединения и их аналоги. Класс Сульфиды.

Подкласс Простые сульфиды. Группа «ОБМАНКИ»

Название от греч. сфалерос – обманчивый – не похож на сульфиды металлов.

Синоним: цинковая обманка.

Примеси: продукты распада твёрдого раствора: включения – пирротина $Fe_{1-X}S$ до 20 % Fe; халькопирита $CuFeS_2$ и редко станнин Cu_2FeSnS_4 определяют примеси меди и олова; изоморфные примеси: Cd до десятых долей %, In до сотых долей %, Ga, Co, Mn, Hg и др.

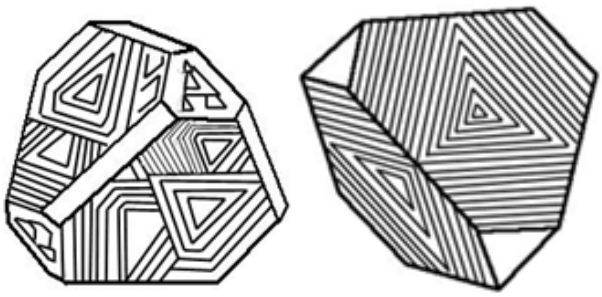
Разновидности: марматит – железистый темный; **клейофан** – маложелезистый светлый; **пршибрамит** богат Cd до 5 %; **гумчионит**, **робертсонит**, **брункит**.

Свойства:

цвет зависит от примеси Fe %: черный (марматит) 8-10; бурый, красный, коричневый 2-8; желтый (клейофан) до 1 %; зеленый – Co^{2+}; черный – Mn;
черта от светлой, белой до желтой, темно-бурой, коричневой;
блеск алмазный, жирный и тусклый – у скрытокристаллических агрегатов;
прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает, непрозрачный;
спайность весьма совершенная в шести направлениях по {110};
твердость 3,5-4,0, *хрупок*;
плотность (г/см^3) 3,9-4,1;
излом ступенчатый.

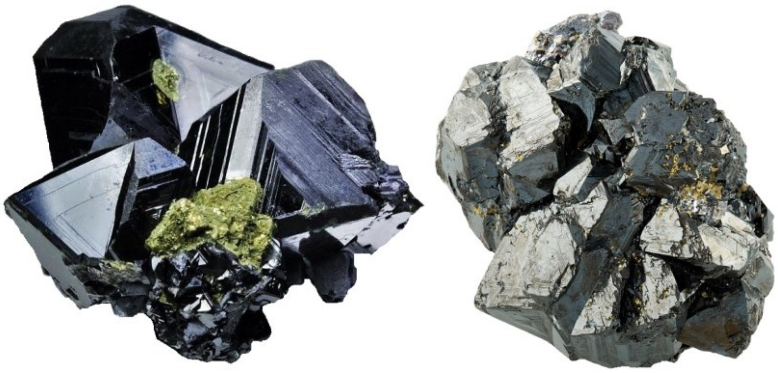
Форма выделения кристаллов: $3L^24L^36P$. Сингония кубическая. Кристаллы изометричные, тетраэдрического, додекаэдрического и

кубооктаэдрического облика. Двойники срастания, прорастания и сложные по (112). Грани с штриховкой, ступенями и спиралями.



Тетраэдрический габитус кристаллов сфалерита с штриховкой, ступенями и спиралями на гранях

Морфология агрегатов: зернистые, скорлуповатые, друзы, редко корки, почки.



друзы тетраэдрических кристаллов сфалерита

Изменения: в зонах окисления образует растворимый в воде сульфит цинка, поэтому в этих зонах цинка мало. Карбонатизируется в окружении известняков с образованием карбоната цинка – смитсонита.

Минералы-спутники: галенит, пирит, халькопирит, арсенопирит.

Диагностические признаки: изометричная форма; спайность в шести направлениях по ромбододекаэдру (по плоским сеткам в решётке из атомов цинка и серы); алмазный блеск, цвет черты. Отличается от вольфрамита $(Fe,Mn)WO_4$, спайностью, формой и плотностью. В порошке реагирует с HCI с выделением H_2S.

Образование: гидротермальное среднетемпературное; в доломитизированных породах за счет смешения горячих вод с поверхностными (почковидные агрегаты). В экзогенных условиях при диагенезе осадков образуется редко.

Применение: руда на цинк, попутно извлекают редкие металлы Cd, In, Ga.

КИНОВАРЬ αHgS

Тип Сернистые соединения и их аналоги. Класс Сульфиды.

Подкласс Простые сульфиды. Группа «ОБМАНКИ»

Название: в Индии – красная смола «кровь дракона».

Синоним: циннабарит.

βHgS кубическая модификация **метациннабарит** (редкая) в виде мелких черных, прозрачных красных тетраэдрических кристаллов.

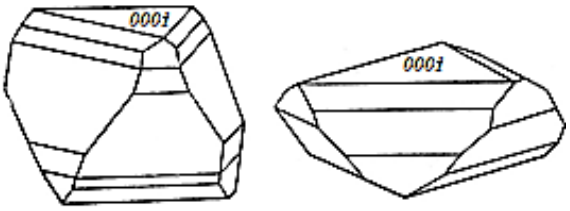
Примеси: механические.

Свойства:

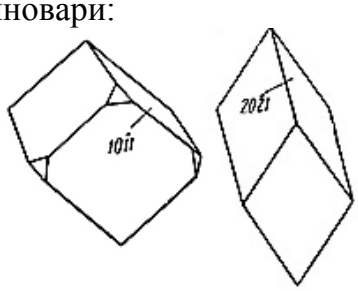
цвет красный, коричневато-красный, часто свинцово-серая побежалость;
черта ярко-красная;
блеск кристаллов алмазный, полуметаллический; землистых масс тусклый, матовый; плотных мелкозернистых агрегатов металлический;
прозрачность прозрачна, полупрозрачна;
спайность совершенная по 1010 (в трех направлениях гексагональная призма);
твердость 2,0-2,5, хрупкая;
плотность (г/см^3) 8,1-8,5, увесистая;
излом раковистый, неровный, занозистый;
в отличие от метациннабарита киноварь не проводит электричества.

Форма выделения кристаллов: $L^3 3L^2$. Сингония тригональная. Облик толстотаблитчатый по 0001, ромбоэдрический с гранями 1011, 2025. Двойники прорастания по 0001, шестерники звездообразные.

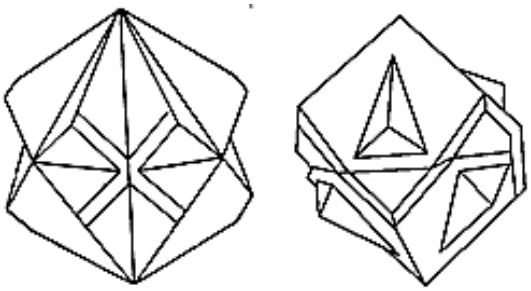
габитус кристаллов киновари:



толстотаблитчатый



ромбоэдрический



Двойники прорастания

Сростки прорастания

Морфология агрегатов: зернистые сплошные массы, вкрапленники зёрен неправильной формы, порошковатые примазки и налеты, корочки.

Агрегат кварца с вкрапленниками киновари

Изменения: устойчива

Минералы-спутники: антимонит Sb_2S_3, пирит, марказит, реже арсенопирит Fe[AsS], реальгар As_4S_4, сфалерит, халькопирит, кварц, кальцит, флюорит, барит, гипс.

Диагностические признаки: цвет, спайность, цвет черты, большая плотность, отличается от гематита – низкой твердостью и чертой, от реальгара отличается красным цветом черты.

Образование: низкотемпературное гидротермальное; из горячих источников, связанных с вулканизмом; редко при разложении ртутьсодержащего тетраэдрита.

Применение: руда ртути.

РЕАЛЬГАР AsS

Тип Сернистые соединения и их аналоги. Класс Сульфиды.

Подкласс Простые сульфиды. Группа «ОБМАНКИ»

Название от арабского rahjal-ghar – рудничная пыль.

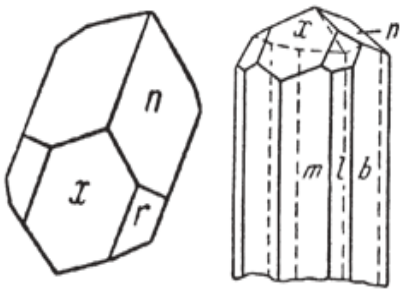
Синоним: сернистый мышьяк.

Свойства:

цвет оранжево-красный, темно-красный, полупрозрачен;
черта оранжево-желтая;
блеск алмазный, в изломе жирный;
прозрачность прозрачный;
спайность совершенная по 010, средняя по 120, 101 и 100;
твердость 1,5-2,0, *хрупок*;
плотность (г/см^3) 3,5;

излом раковистый;
электропроводность электричества не проводит.

Форма выделения кристаллов: L^2PC. Сингония моноклинная. Облик коротко- и длиннопризматический, игольчатый с тонкой вертикальной штриховкой по вертикальной оси. Типичны формы: пинакоиды {001}, {010} и ромбические призмы {110}, {120}, {011}. Двойники по 101.



Кристалл реальгара до 1–2 см:
m {110}, l {120}, b {010}, n {011},
x {101}, r {111}

Призматическая форма кристаллов реальгара

Морфология агрегатов: массы сплошные зернистые, рыхлые и сыпучие; корки, налеты.

Агрегат аурипигмента с вкрпаленностью красного реальгара

Изменения: На поверхности не встречается, так как под действием света разрушается и частично превращается в аурипигмент.

Минералы-спутники (парагенезис): аурипигмент, марказит, киноварь, золото.

Применение: мышьяковое сырье. Применение в красильном деле, пиротехнике, стекольном производстве.

Образование эндогенное: гидротермальное низкотемпературное в отложениях горячих источников и сольфатар, в возгонах лав, **осадочное**: в конкрециях сидерита, в песчано-глинистых отложениях.

Диагностические признаки: оранжево-красный цвет, низкая твёрдость, штриховатость граней. Похож на киноварь, но отличается оранжево-красной чертой и плотностью.

АУРИПИГМЕНТ As_2S_3

Тип Сернистые соединения и их аналоги. Класс Сульфиды.

Подкласс Простые сульфиды. Группа «ОБМАНКИ»

Название от лат. aurum – золото и pigmentum – краска.

Синоним: жёлтая мышьяковая обманка.

Примеси: механические: Sb_2S_3, FeS_2 (марказит), SiO_2, глинистые минералы, сера и др.; изоморфные: Se, Sb, V до 0,02 %, Ge до $4 \cdot 10^{-6}$ %.

Свойства:

цвет лимонно-, оранжево-желтый, иногда с буроватым оттенком;

черта лимонно-желтая;

блеск жирный, перламутровый, алмазный, в изломе полуметаллический;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает в листочках;

спайность весьма совершенная по второму пинакоиду{001} и несовершенная по {100};

твердость 1,5-2,0 низкая;

плотность (г/см^3) 3,5;

излом ступенчатый, раковистый;

скрипит при царапании и изгибании листочков, в тонких листочках гибок, но не упруг;

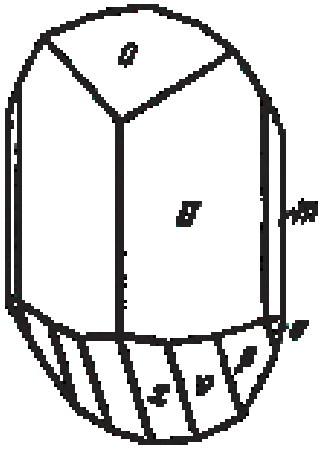
электропроводность электричества не проводит.

Форма выделения кристаллов: L_2PC. Сингония моноклинная Облик короткопризматический с искривлёнными гранями. Преобладают грани пинакоидов 100, 010, призмы 110, 301, 210 и др. Двойники по 100.

Морфология агрегатов: друзы; шестоватые, столбчатые, гребенчатые, почковидные, гроздевидные, листоватые, чешуйчатые, шарообразные с радиально-лучистым строением; налёты, зернистые, землистые и порошковидные образования.

Минералы-спутники: реальгар, антимонит, марказит, пирит, кварц, кальцит, гипс.

Диагностические признаки: от серы отличается совершенной спайностью (сера спайности не имеет), обликом кристаллов, отсутствием запаха, парагенезисом.



Кристалл аурипигмента:
o {301}, U {210}, m {110},
x {311}, ν {321}, β {12.9.4},
v {331}

агрегат аурипигмента

Образование эндогенное: гидротермальное низкотемпературное; на стенках кратеров вулканов и в пустотах пористых лав как продукт возгона вместе с самородной серой. Экзогенное (биогенное) в месторождениях каменных углей и бурых железняков, под действием на мышьяковистые растворы сероводорода как продукта разложения организмов.

Применение: мышьяковое сырье. В сельском хозяйстве для борьбы с вредителями, например, с грызунами. В красильном деле, пиротехнике (бенгальские огни) и других производствах.

ХАЛЬКОПИРИТ $CuFeS_2$

Тип Сернистые соединения и их аналоги. Класс Сульфиды.

Подкласс Сложные сульфиды. Группа «ЖЕЛТЫЕ КОЛЧЕДАНЫ»

Название от греческого халькос – медь, пирос – огонь.

Синоним: медный колчедан.

Модификации: 1) тетрогональная; 2) кубическая высокотемпературная, состоит из тонких пластинчатых и решетчатых срастаний кубической и тетрагональной модификаций.

Примеси: Ni, Ag, Au.

Свойства:

цвет латунно-желтый с пестрой, радужной темно-жёлтой, бурой побежалостью;

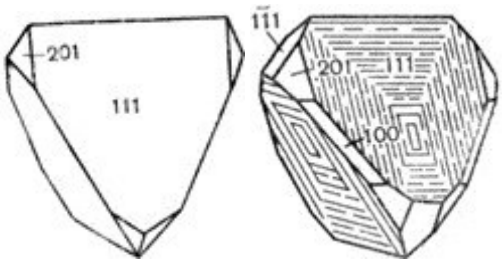
черта зеленовато-черная;

блеск металлический;

прозрачность непрозрачный;

спайность несовершенная по 112, 101;
твёрдость 3,5-4,0, *хрупкий*;
плотность (г/см^3) 4,1-4,3;
излом неровный.

Форма выделения кристаллов: $L^2_4 2L^2 2P$. Сингония тетрагональная. Кристаллы редки. Облик псевдотетраэдрический, псевдооктаэдрический, дипирамидальный скаленоэдрический. Грани тетраэдра матовые или покрыты штрихами, остальные - гладкие. Двойники по 112, 102, 110 простые и полисинтетические.



Кристаллы халькопирита тетраэдрического габитуса с штриховкой на гранях

Друза тетраэдрических кристаллов халькопирита

Морфология агрегатов: зернистые, скрытокристаллические, вкрапленники зёрен неправильной формы, друзы, почковидные и гроздевидные формы.

зернистый агрегат халькопирита

Минералы-спутники: (магматические) пирротин, пентландит, магнетит. Сфалерит, галенит, пирит, арсенопирит, пирротин, халькозин (гидротермальные, скарны).

Изменения: в зонах окисления образует сульфаты меди и железа, которые реагируют: с CO_2 или с $CaCO_3$ и в присутствии O_2 и H_2O дают лимонит, куприт, малахит, азурит; при реагировании с гидрозолями SiO_2 формируется хризоколла; при взаимодействии с кислотами образуются соли: арсенаты, фосфаты, ванадаты, хлориды и др. В сухом климате сульфаты меди могут сохраняться.

Диагностические признаки: латунно-желтый цвет с зеленоватым оттенком, пестрая побежалость. От пирита отличается низкой твердостью, от золота – хрупкостью.

Образование: в основных изверженных породах медно-никелевые сульфидные руды; скарны; гидротермальное в рудных жилах; осадочное: в медистых песчаниках; при сероводородном брожении при разложении органики и притоке меденосных растворов (замещения древесины и организмов). Месторождения на Урале: Карпушинское, Сибайское, Левихинские, Турьинские.

Применение: руда меди. Для изготовления медного купороса $CuSO_4$, который в сельском хозяйстве применяется для борьбы с вредителями, поражающими плодовые деревья, виноградники и огороды.

БОРНИТ Cu_5FeS_4

Тип Сернистые соединения и их аналоги. Класс Сульфиды.

Подкласс Сложные сульфиды. Группа «КРАСНЫЕ КОЛЧЕДАНЫ»

Название по фамилии Борн.

Синоним: пестрая медная руда.

Полиморфные модификации: тетрагональная – низко-температурная, тригональная – метастабильная при низкой температуре, кубическая – стабильная выше 228°С.

Примеси: Ag; содержит в виде пластинчатых и решетчатых структур халькопирит и халькозин – продукты распада твёрдого раствора.

Свойства:

цвет тёмно-бронзовый, медно-красный с синей пёстрой побежалостью, непрозрачен;

черта серовато-черная;

блеск металлический, до полуметаллического;

прозрачность непрозрачный;

спайность несовершенная по 111;

твёрдость 3,0-3,5, хрупок;
плотность (г/см^3) 5,3;
излом раковистый, неровный;
электропроводность обладает.

Форма выделения кристаллов: $3L^44L^3{}_6L^29PC$. Сингония кубическая. Кристаллы редки. Габитус кубический, додекаэдрический, реже октаэдрический.

Морфология агрегатов: сплошные зернистые массы, вкрапленники зерен.

Сплошные массы борнита с чернильной побежалостью

Минералы-спутники: медьсодержащие чаще окисленный халькозин, а также ковеллин (зона сульфидного обогащения) и халькопирит (гидротермальный).

Изменения: при разложении в зоне окисления по борниту образуются кислородные соединения: малахит, азурит, реже куприт и др.

Диагностические признаки: цвет, пестрая синяя побежалость, низкая твёрдость. Похож на самородную медь и никелин, но отличается яркой синей, чернильной побежалостью.

Образование: эндогенное – гидротермальное (колчеданные залежи Ю. Урала); экзогенное – в зонах вторичного сульфидного обогащения образуется за счёт халькопирита; в медистых песчаниках, сланцах.

Применение: руда на медь.

ПИРИТ FeS_2

Тип Сернистые соединения и их аналоги. Класс Сульфиды.

Подкласс Персульфиды. Группа «ЖЁЛТЫЕ КОЛЧЕДАНЫ»

Название от греческого пирос – огонь, даёт искры при ударе и обладает сильным блеском.

Синонимы: железный колчедан, серный колчедан

Примеси: в малых количествах Co, Ni, Zn, As, Sb, иногда механические примеси тонкодисперсных включений посторонних минералов (кристаллозоли) Cu, Au, Ag.

Разновидности: кобальтистый пирит; **мельниковит**.

Диморфен: пирит и марказит.

Свойства:

цвет бледный латунно-желтый, соломенно-желтый, побежалость пёстрая желтовато-бурая, тонкодисперсные сажистые разности имеют черный цвет (мельниковит);

черта серая, буровато-, зеленовато-чёрная;

блеск металлический;

прозрачность непрозрачный;

спайность весьма несовершенная по {100} и {111};

твердость 6,0-6,5;

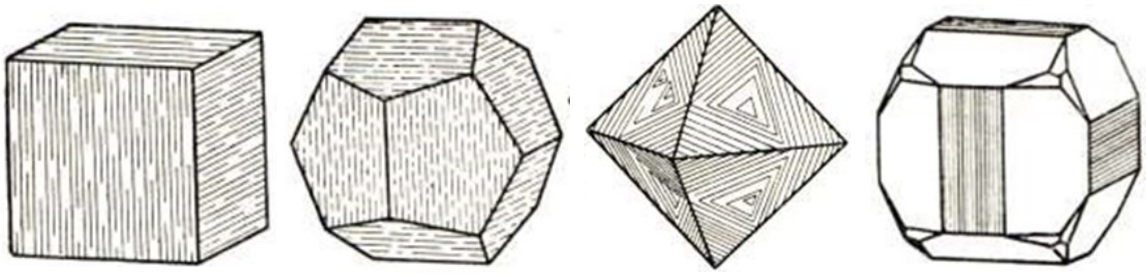
плотность (г/см^3) 4,9-5,2;

излом раковистый, неровный;

хрупкий, оставляет царапину на стекле.

Форма выделения кристаллов: $3L^24L^36PC$. Сингония кубическая. Кристаллы, хорошо ограненные, крупные – несколько десятков сантиметров. Облик кубический {100}, пентагон-додекаэдрический {210}, октаэдрический {111}. Грани исштрихованы параллельно ребрам. Двойники срастания и прорастания 110, 111.

Формы кристаллов пирита:



куб пентагондодекаэдр октаэдр пентагондодекаэдр в комбинации с кубом

Морфология агрегатов: в магматических породах вкрапленники, округлые зёрна, псевдоморфозы пирита по пирротину, магнетиту $FeFe_2O_4$, гематиту Fe_2O_3 при воздействии на эти минералы H_2S; зернистые массы; в осадочных породах шаровидные конкреции; секреции в полостях раковин

(пиритовые псевдоморфозы по остаткам организмов); гроздевидные или почковидные образования.

Кубический кристалл пирита с грубой комбинационной штриховкой

Друза октаэдрических кристаллов пирита (Урал)

Изменения: окисляется с образованием сульфатов и гидрооксидов железа, H_2SO_4. Так образуются псевдоморфозы лимонита по пириту.

Минералы-спутники (парагенезис): галенит, сфалерит, халькопирит, сидерит.

Диагностические признаки: цвет, штриховка, царапает стекло. Похож на золото, марказит, халькопирит, пирротин от которых отличается твёрдостью и обликом.

Образование: (первичный минерал) магматический; гидротермальный; контактово-метасоматический; в осадочных породах, на дне водоёмов, в каменных углях (образование хемогенное или биогенное при разложении органики без доступа O_2).

Применение: производство серной кислоты.

Задание 2. Определение сульфидов

Оборудование и материалы. Набор минералов сульфидов: пирит, марказит, халькопирит, галенит, сфалерит, киноварь, аурипигмент. Шкалы твёрдости. Бисквиты. Предметные стёкла.

Содержание работы. Разделить минералы на две группы по блеску. Определите минералы внутри групп по другим свойствам.

1) с металлическим блеском: галенит, пирит, марказит, халькопирит. Галенит отличается светло-серым цветом и совершенной спайностью. Пирит, марказит и халькопирит имеют жёлтую с оттенками окраску и несовершенную или весьма несовершенную спайность. Жёлтые минералы

различаются по твёрдости: у халькопирита она ниже (3,5-4), чем у пирита и марказита (6-6,5). Для марказита характерны желваковидные сростки и конкреции, пирит встречается в виде зернистых масс и хорошо образованных кристаллов в виде куба или пентагондодекаэдра.

2) с неметаллическим блеском: сфалерит, киноварь, аурипигмент. Внутри группы минералы имеют отличие.

Описать минералы по форме таблицы 2 в рабочей тетради.

Таблица 2

Свойства минералов класса сульфиды

	аурипигмент	киноварь	сфалерит
Цвет			
Черта			
Блеск			
Прозрачность			
Спайность			
Твёрдость			
Плотность			
Излом			

Тип III. Галоидные (галогенные) соединения.
Класс 3. Галогениды и галогеносоли

Галоиды – это класс минералов – соединений солей галогеноводородных плавиковой (HF), соляной (HCl), и реже HBr и HJ кислот. Различают фториды, хлориды, бромиды и иодиды металлов. Класс насчитывает около 100 минералов, составляющих около 3,5 % массы литосферы. Галогениды как породообразующие минералы имеют малое значение, но важны в производственном отношении.

В класс входят два подкласса:

1) **фториды и соли комплексных фторных кислот**;

2) **хлориды**, **бромиды и иодиды**.

Кроме простых солей, существуют водные соли и более сложные соединения, с добавочными кислородсодержащими анионами: $[OH]^{1-}$, O^{2-} редко $[SO_4]^{2-}$ и $[JO_3]^{1-}$. Это оксигалоидные соединения, переходные к типичным кислородным соединениям. Галогеносоли представлены комплексными соединениями (например, фторалюминаты).

В галоидах распространены ионные и ковалентные полярные связи.

Катионы ***легких металлов*** в галогенидах образуют типичную **гетерополярную (ионную)** связь. Лёгкие металлы имеют малый заряд и большие ионные радиусы, поэтому у них слабая способность к поляризации. Это определяет такие физические свойства галогенидов, как прозрачность, бесцветность (окраска аллохроматическая), низкая плотность, легкая растворимость в воде, низкие показатели преломления и поэтому слабый стеклянный блеск.

Катионы ***тяжелых металлов*** в галогенидах формируют **гомополярные (ковалентные)** или переходные к ним связи. Тяжёлые металлы между ионами создают сильную поляризацию (особенно Cu, Ag и другие металлы с 18 электронной наружной оболочкой) и поэтому определяют такие физические свойства галогенидов, как высокая плотность, у ряда минералов идиохроматическую окраску, резко пониженная растворимость в воде, высокие показатели преломления и поэтому алмазный блеск, и др.

Все галогениды кристаллизуются в кубической сингонии и образуют решётку **кубического** типа.

Класс Фториды и соли комплексных фторных кислот. *Распространение* фторидов ограниченное. Фториды имеют всего 12 минеральных видов. Размер радиуса аниона F^{1-} (1,33 Å) позволяет образовывать соединения только с литофильными катионами Ca, Mg, Na, и отчасти с Be, Al и Si (в галогеносолях). Фториды тяжелых металлов (Au,

Ag, Hg и др.) в природе отсутствуют. Среди минералов распространён **флюорит** CaF_2, **криолит** Na_3AlF_6, **виллиомит** NaF.

Образование: магматическое, в пегматитах; контактово-метасоматическое; гидротермальное. Редко в продуктах возгона вулканов. В виде новообразований, рассеянных мелких кристалликов флюорит CaF_2 встречается также в зонах окисления рудных месторождений и в некоторых осадочных породах.

Значение. При выветривании горных пород наряду с хлором освобождается и фтор, но кальций осаждает его из растворов в виде труднорастворимого CaF_2 поэтому фтор задерживается в континентальных осадках и не достигает морских бассейнов. Фтор важный биофильный микроэлемент, он входит в состав зубной эмали в виде фтористого кальция.

Общие свойства зависят от типа катиона. Фториды литофильных элементов обладают средней твердостью ниже 5, небольшой плотностью, стеклянным или жирным блеском, белой или слабоокрашенной чертой. Большинство фторидов в воде не растворимы. Температуры плавления и кипения фторидов высокие.

Класс Хлориды, **бромиды и иодиды** широко *распространён* в природе. Хлориды включают 68 минеральных видов. Ведущими катионами являются литофильные: Na, K, (Rb), (Cs) и Mg (в водных солях). Соединения с тяжелыми металлами (Cu, Ag и Pb) второстепенны. Часто встречаются минералы: **галит** NaCl, **сильвин** KCl, **бишофит** $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, **карналлит** $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, **нашатырь** NH_4Cl и другие.

Значение. Месторождения сильвина и карналлита, важны, как ценные **агроруды**, используемые для производства **калийных удобрений**.

В морской воде концентрация NaCl равна 3,5 %, а KCl всего 0,7 %. Это связано с тем, что натрий с поверхностными и речными водами достигает озерных и морских бассейнов, а калий по пути миграции растворов адсорбируется в почвах, глинистых породах и усваивается растениями.

Положительная роль легкорастворимых солей в том, что их катионы являются элементами питания для растений. **Отрицательная роль** связана с их повышенными токсичными концентрациями в почвенном растворе. Так, хлориды в повышенных концентрациях присутствуют в солончаках и засоленных почвах степной, сухостепной, полупустынной и пустынной зон. Минералы образуют выцветы солей и солевые корочки на поверхности почвы. Которые после дождей исчезают и вновь появляются в сухую погоду.

Бромиды серебра редки и встречаются в зонах окисления серебросодержащих сульфидных месторождений в сухом жарком климате.

Бром находится в виде изоморфной примеси в хлоридах легких металлов, например, в бишофите $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, накапливаясь вместе с ними в замкнутых усыхающих водоёмах, в остаточных рассолах.

Иодиды известны для металлов с сильной поляризацией Ag, Cu и Hg(?) встречаются в тех же условиях, что и бромиды и также редки.

Йод содержится в хлоридах Na, K и Mg в малых количествах. Хорошо растворимые соли йода накапливаются только в сухом пустынном климате. Например, йод присутствует, в виде иодатов в количестве 0,05 % в месторождении чилийской селитры $NaNO_3$ в пустыне Атакама.

Образование: в основном **экзогенное – хемогенно-осадочное**. Хлориды Na, реже K, Mg и других металлов, вместе с малой долей боратов, бромидов и йодидов концентрируются в усыхающих соленосных лагунах и озерах и образуют мощные толщи соляных залежей осадочного происхождения. **Эндогенно** хлориды образуются незначительно: в вулканических возгонах и термальных источниках.

Месторождением самосадочной соли является озеро Баскунчак (в низовьях р. Волги). Отложения соли сверху покрыты рапой (рассолом).

Значительные месторождения галита (каменной соли), сильвина и карналлита (а также гипса) приурочены к осадкам пермского периода, сформировавшихся в континентальном жарком климате: Илецкое к югу от города Оренбурга, и Соликамское (Верхнекамское).

Соликамское месторождение находится в 35 км к северу от г. Перми. Оно открыто в 1925 г. Мощный нижний горизонт сильвинита (галит-сильвиновой породы) залегает на глубине 150 – 300 м на толще каменной соли и сверху покрывается зоной карналлита в смеси с галитом. Содержание KCl в сильвините колеблется от 10 до 35 %. Верхний сильвинитовый горизонт является продуктом разложения карналлитовой зоны (с выносом $MgCl_2$) и представлен грубозернистой пестроцветной массой, в которой сильвин молочно-белого цвета ассоциирует с бесцветной, голубой, синей и сероватой каменной солью.

Так же известны месторождения пермского возраста в Западной и Северной Германии. Сравнительно молодые месторождения неогенового возраста сильвинитов разрабатываются в Эльзасе (Франция).

Общие свойства зависят от типа катиона. Хлориды литофильных элементов имеют низкую твёрдость и плотность, стеклянный блеск, растворимость в воде, совершенную спайность по кубу (для хлоридов Na и K); большая часть их прозрачны, белые или бесцветны, часто окраска носит аллохроматический характер, то есть связана с механическими примесями оксидов Fe, битумов или с дефектами кристаллической решетки. Температуры плавления и кипения хлоридов низкие.

ФЛЮОРИТ CaF_2

Тип Галоидные соединения. Класс Галогениды и галогеносоли.

Подкласс Фториды и соли комплексных фторных кислот.

Название от лат. fluorum – фтор; fluoticum – плавящий.

Синоним: плавиковый шпат.

Примеси: Ce, La; Fe_2O_3; редко U до нескольких % (радиоактивен); изоморфная примесь Cl (жёлтые разности); битумы, издающие запах.

Разновидности: **ратовкит**, **иттрофлюорит** – Y до 18%, **хлорофан** - зелёный, **радиофлюорит** (синонимы: антозонит, вонючий плавиковый шпат) – радиоактивен.

Свойства:

цвет фиолетовый, розовый, желтый, зеленый, белый, серый, бесцветный; часто зависит от дефектов структуры, примесь углеводородов даёт черно-фиолетовый цвет, обычна цветовая зональность;

черта бесцветная, у очень тёмных разновидностей слегка окрашена;

блеск стеклянный до жирного;

прозрачность прозрачный, просвечивает;

спайность совершенная по октаэдру 111, спайные поверхности волнистые;

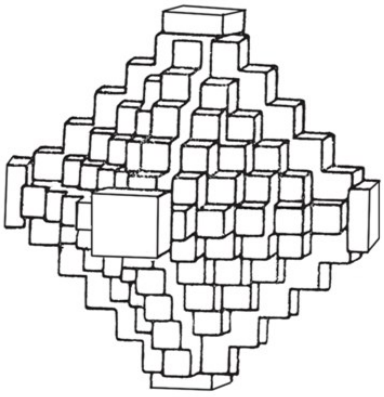
твердость 4,0, *хрупок;*

плотность (г/см^3) 3,2;

излом ступенчатый;

люминесценция в УФ и при нагреве.

Форма выделения кристаллов: $3L^44L^3_66L^29PC$ Сингония кубическая. Кристаллы чёткие. Облик кубический, октаэдрический и додекаэдрический. Грани октаэдра матовые, а куба гладкие или мозаичные и паркетные. У антискелетных кристаллов гранные формы 100 с октаэдрическим обликом. Двойники по 111.



Автоэпитаксическое обрастание октаэдра флюорита кубическими субиндивидами сформировало вершинно-рёберный скелетный кристалл октаэдрического облика

Морфология агрегатов: друзы; вкрапленники; зернистые; землистые (ратовкит).

Сросток кубических кристаллов флюорита

Октаэдрический габитус кристаллов флюорита

Изменения: в поверхностных условиях устойчив.

Минералы-спутники (парагенезис): кварц, антимонит, киноварь, галенит, барит (гидротермальный), берилл, турмалин, вольфрамит (грейзены).

Диагностические признаки: совершенная спайность по октаэдру, выколки под углом 60°, цвет, форма кристаллов, двойники по 111 и прорастания, тусклый стеклянный блеск. Слабо растворим в воде.

Образование: в гранитных пегматитах; гидротермальное; скарны; осадочное. Флюорит трудно растворим в воде, из соленосных растворов выпадает первым и приурочен к отложениям гипса, ангидрита, кальцита, доломита.

Применение: в металлургии флюс, ускоряющий плавку руд; плавиковая кислота - гравировка по стеклу; оптика: линзы, призмы, лазеры; эмали, глазури по керамике.

ГАЛИТ NaCl

Тип Галоидные соединения. Класс Галогениды и галогеносоли.

Подкласс Хлориды, бромиды и иодиды. Группа галита

Название от греч. галос – море, соль; гальс – соль.

Синонимы: соль поваренная; каменная соль (плотные крупнокристаллические массы, залегающие среди горных пород) самосадочная соль (рыхлые кристаллические агрегаты на дне соленосных бассейнов.

Примеси механические: капельки рассола, пузырьки газов, включения глинистого или органического вещества, гипса, сильвина KCI, $MgCl_2$ и др.

Свойства:

цвет аллохроматичен. Чистый галит бесцветен (прозрачен) или белый. Молочно-белый – из-за мелких включений жидкостей и газов, которые при диагенезе и перекристаллизации отгоняются к периферии кристаллических зёрен и галит вновь становится прозрачным. Окраска связана с примесями – пигментами: серая (глинистые частицы), желтая (гидроокислы железа), красная (безводная или маловодная окись железа), бурая, чёрная (органические вещества, исчезающие при нагревании). Энергохроматизм определяет синий цвет галита.

черта белая или бесцветная;

блеск стеклянный, тусклый, жирный;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает;

спайность совершенная по 100 (кубу);

твёрдость 2,5 мягкий, *хрупок*;

плотность (г/см^3) 2,3, лёгкий;

излом ступенчатый до ровного;

вкус соленый, растворяется в воде;

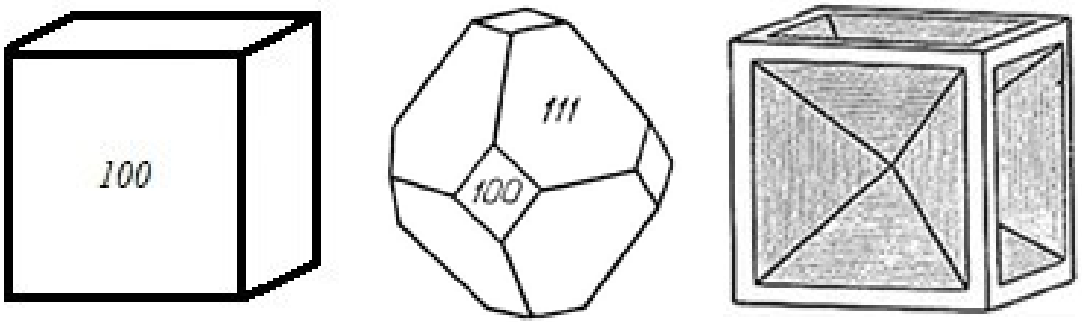
электропроводность слабая;

теплопроводность высокая;

гигроскопичность средняя.

Форма выделения кристаллов: $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$. Сингония кубическая. Облик кубический, редко октаэдрический, ещё реже столбчатый. У самосадочной соли часты реберные скелетные кристаллы с воронкообразными ступенчатыми углублениями на гранях 100. Грани 111 и Двойники по 111 редки.

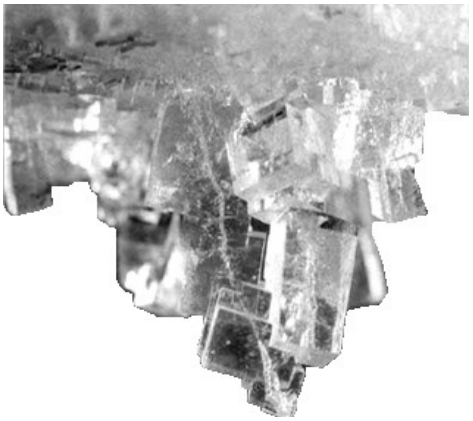
кристаллы галита:



кубические кубооктаэдрические реберные скелетные

Морфология агрегатов: Самосадочная соль рыхлая, в виде плотных кристаллически-зернистых корок или «пластин», а также друз крупных

кристаллов. Каменная соль при собирательной перекристаллизации в процессе метаморфизма формирует крупнокристаллические массы; сталактиты, волокна, налёты и выцветы.



Друза кубических кристаллов галита

Минералы-спутники: сильвин, карналлит.

Диагностические признаки: Выколки под углом 90°. От гипса отличается формой кристаллов и спайностью, от кальцита отсутствием реакции с HCl. Пламя жёлтое. Из раствора $AgNO_3$, подкисленного HNO_3 осаждает белый творожистый AgCl.

Образование эндогенное ничтожно вулканические возгоны: галитовые фумаролы. Э**кзогенное:** осадочно-хемогенное при усыхании реликтовых солёных водоёмов;

Применение: пищевая промышленность – вкусовая добавка, консервант; получение соляной кислоты, хлора, соды, едкого натра, металлического натрия и ряда солей. Перекись натрия в текстильной промышленности для отбеливания тканей. Как катализатор в производстве органических соединений. Лампы с парами натрия.

СИЛЬВИН KCl

Тип Галоидные соединения. Класс Галогениды и галогеносоли.

Подкласс Хлориды, бромиды и иодиды. Группа галита

Название по имени голландского химика Сильвия де-ля Баш.

Примеси механические: включения жидкостей и газов (азота, реже углекислоты, водорода, метана и гелия), NaCl, Fe_2O_3 и др.; изоморфные: KBr до 0,1% и ещё меньше RbCl и CsCl.

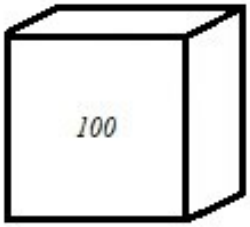
Свойства:

цвет аллохроматичен. Чистый сильвин бесцветен (прозрачен). Молочно-белый – из-за мелких включений пузырьков жидкостей и газов. Ярко-красная и розовая окраска связана с примесями – пигментами мельчайших

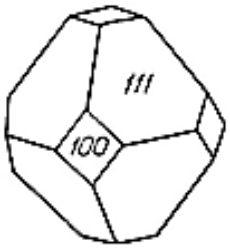
чешуек гематита Fe_2O_3 в виде грубой дисперсной фазы (кристаллозолями), остающиеся в осадке при растворении.
черта белая или бесцветная;
блеск стеклянный, тусклый;
прозрачность прозрачный, полупрозрачный;
спайность совершенная по 100 (кубу);
твёрдость 1,5-2,0 мягкий, *хрупок*;
плотность (г/см^3) 2,0, лёгкий;
излом ступенчатый до ровного;
растворим в воде;
вкус горьковато-солёный, жгучий;
электропроводность слабая;
теплопроводность высокая;
гигроскопичен.

Форма выделения кристаллов: $3L^44L^36L^29PC$. Сингония кубическая. Облик кубический, часто усложнён октаэдрическими гранями, редко октаэдрический и призматический. Двойники по 111 у искусственных кристаллов.

кристаллы сильвина:



кубические



кубооктаэдрические

Морфология агрегатов: сплошные зернистые массы, иногда слоистой текстуры, крупнокристаллические массы; шестоватые и параллельно-волокнистые. С галитом образует зернистые срастания.

Агрегаты сильвина

Минералы-спутники: галит, карналлит.

Диагностические признаки: Пластичность проявляется в том, что при царапании остается блестящий след. Выколки под углом 90°. От гипса отличается формой кристаллов и спайностью, от кальцита отсутствием реакции с HCl, от галита по вкусу. Пламя фиолетовое. Из раствора $AgNO_3$, подкисленного HNO_3 осаждает белый творожистый AgCl.

Образование эндогенное (ничтожно) вулканические возгоны: на стенках кратеров, в трещинах застывших лав. **Экзогенное:** иногда сильвин образуется при разложении карналлита. Осадочно-хемогенное при усыхании реликтовых солёных водоёмов. Крупные залежи редки, и не во всех месторождениях каменной соли. Из рассолов выпадает последним, потому встречается в верхах соленосных скоплений. Месторождение Соликамское в 35 км к северу от г. Перми.

Применение: удобрение почв; для приготовления КОН, K_2CO_3, KNO_3, $KClO_3$, $KMnO_4$, KCN, KBr, KJ используемых в: медицине, парфюмерии (мыловарении), пиротехнике, фотографии, для очистки шерсти, в бумажном, стекольном (при изготовлении хрустального и бемского стекла), лакокрасочном производствах.

КАРНАЛЛИТ $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$

Тип Галоидные соединения. Класс Галогениды и галогеносоли.

Подкласс Хлориды, бромиды и иодиды. Группа галита

Название в честь прусского горного инженера Р. Карналь.

Примеси механические: включения капелек рассолов и газов (смесь азота с водородом и метаном), глинистое вещество, NaCI, Fe_2O_3, KCl, $CaSO_4$; изоморфные: Br до 0,2 %, Rb и Cs в сотых долях %, изредка Li и Tl.

Свойства:

цвет аллохроматичен. Чистый карналлит бесцветен (прозрачен), белый. Красная и розовая окраска связана с включениями тонкораспыленной окиси железа, а бурая или жёлтая с примесью гидроокислов железа;

черта белая или бесцветная;

блеск в свежем изломе стеклянный, на воздухе тускнеет и становится жирным;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает, мутный;

спайность отсутствует;

твёрдость 2,5 мягкий, *хрупок;*

плотность (г/см^3) 1,6, лёгкий;

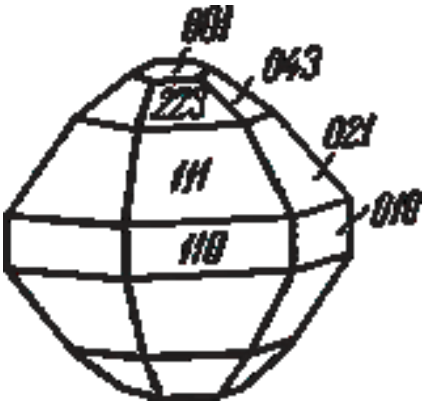
излом раковистый;

при растворении в воде трещит, в результате освобождения включений пузырьков газа, находящихся под большим давлением; вкус жгуче-горько-

солёный; флюоресцирует; сильно *гигроскопичен* и расплывается на воздухе с разложением на сильвин KCl и бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, с образованием густого рассола.

Форма выделения кристаллов: $3L^23PC$. Сингония ромбическая. Кристаллы редкие псевдогексагонального, бочёнковидного, иногда толстотаблитчатого облика.

Морфология агрегатов: сплошные зернистые массы.



Кристалл карналлита

Агрегат карналлита

Минералы-спутники: галит, сильвин.

Диагностические признаки: На воздухе сыреет. От бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и тахгидрита $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ (также расплывающихся на воздухе), отличается по специфической реакции на К и по окрашиванию пламени в фиолетовый цвет. При сверлении острием ножа в свежем изломе трещит в результате освобождения включений пузырьков газа. При нагревании на стекле, зерна карналлита, как и другие богатые водой кристаллогидраты, растворяются в собственной кристаллизационной воде и разлагаются. При постепенном высушивании образуются мелкие кубики сильвина KCl.

Образование экзогенное: Осадочно-хемогенное при усыхании реликтовых солёных водоёмов. Из рапы (рассолов) соляных озёр, обогащенной магнием и калием выпадает последним, поэтому встречается в верхних горизонтах погребенных соляных залежей, выше отложений сильвинита. Месторождение Соликамское в 35 км к северу от г. Перми.

Применение: Удобрение почв. Производство магния, который всплывает при электролизе обезвоженного карналлита в закрытых ваннах, а обогащенные калием остатки перерабатываются на удобрения. Бром, получаемый из рассолов карналлита, применяется в медицине (бромистый калий), фотографии и пр.

Задание 3. Определение галогенидов

Оборудование и материалы. Набор минералов: галит, сильвин, карналлит, флюорит (несколько разновидностей по цвету). Шкалы твёрдости. Спиртовки. Пробирки. Колба с водой.

Содержание работы. Разделить минералы по твёрдости на две группы. Определите минералы внутри каждой из групп по другим свойствам.

1. С твёрдостью менее 3 (царапаются медными иглой и монетой, кальцитом): – галит, сильвин, карналлит. Все эти минералы растворимы в воде. Галит и сильвин обладают совершенной спайностью. Карналлит без спайности. Галит окрашивает пламя спиртовки в желтый цвет (присутствие натрия), а сильвин в фиолетовый (присутствие калия).

2. С твёрдостью 4 – флюорит (царапает острым концом кальцит).

3. Описать минералы по форме таблицы 2 в рабочей тетради с указанием их характерных свойств.

Тип IV. Кислородные соединения

Класс 4. Окислы

Минералы класса **окислы** делят на подклассы: 1) простые окислы; 2) сложные окислы; 3) гидроокислы.

Окислы (оксиды) объединяют минералы – в которых элементы связаны с кислородом O^{2-}. Простые состоят из одного химического элемента и кислорода, а сложные (двойные) из нескольких химических элементов и кислорода – окислы типа $RO{\bullet}R_2O_3$.

К **простым окислам** относятся: ***куприт***, ***корунд***, ***гематит***, ***ильменит***, ***пиролюзит***, ***рутил***, ***касситерит***, ***кварц, опал***.

К **сложным окислам** следует отнести: ***шпинель***, ***магнетит***, ***хромшпинелиды***, ***хромит***.

Гидроокислы (гидраты, гидроксиды) – это минералы, содержащие воду: конституционную, в виде гидроксильной группы $[OH]^{1-}$, или молекулярную в виде молекул H_2O.

К **гидроокислам** относят минералы: ***гётит***, ***гидрогетит*** (лепидокрокит или лимонит), ***бёмит***, ***диаспор***, ***манганит***, ***псиломелан, брусит***, ***гидраргиллит***.

Физические свойства минералов класса окислов объясняются особенностями строения их кристаллических решёток. Почти все окислы и гидроокислы обладают кристаллическими решётками с ионными или с сильно полярными ковалентными связями.

В подклассах окислов, металлы и кислород связаны ионной связью, которая формирует прочные простые кристаллические решётки (по

сравнению с галогенидами и сульфидами). Прочность решёток объясняется также сильным химическим сродством металлов и кислорода. Твёрдость окислов высокая и находится в диапазоне от 6 до 9 единиц по шкале Мооса. Все окислы плотные, тугоплавкие, стойкие к выветриванию и плохо растворимые минералы.

В гидроксидах вода понижает прочность и твёрдость (от 1-5). Дипольные анионы $[OH]^{1-}$ образуют слоистые кристаллические решётки (гексагональные или близкие к ним плотнейшие упаковки ионов $[OH]^{1-}$) с ионной – сильной связью в слоях и вандерваальсовской – слабой связью между слоями. Поэтому слоистые гидроксиды легко расщепляются по слабым связям между слоями (по базальной спайности) на тонкие листочки. Твёрдость гидроксидов двухвалентных металлов низкая, трёхвалентных выше и ещё выше при наличии в структурах ионных групп $[OHO]^{2-}$ (диаспор). По морфологии агрегатов это сыпучие, рыхлые, тонкозернистые, ксеноморфные массы, иногда дендриты (псиломелан) и радиально-лучистые агрегаты (гётит).

Оксиды и гидроксиды Mg^{2+}, Al^{3+}, Si бесцветны или имеют аллохроматическую окраску. Соединения Fe, Mn, Cr окрашены в тёмные цвета, они непрозрачны или просвечивают в тонких осколках и шлифах, причем их оттенки бурые или красные. Блески этих минералов полуметаллические. Также повышены их магнитные свойства.

Распространенность: выделено почти 350 минеральных видов, которые составляют около 17 % от массы литосферы. Из них почти 12,6 % приходится на семейство кремнезема и 3,9 % – на долю оксидов и гидроксидов железа. Оставшиеся 0,5 % являются окислами и гидроокислами алюминия, марганца, титана и хрома. Самые распространённые оксиды: кварц, гематит и магнетит (оксиды Fe), пиролюзит и др.

Образование оксидов и гидроксидов. В **экзогенном** *образовании* окислов и гидроокислов принимают участие атмосферные осадки с растворёнными в них кислородом и углекислым газом воздуха, которые проникают в земную кору до уровня грунтовых вод. Поэтому окислы и гидроокислы распространены в верхней части земной коры, где химические реакции с кислородом, углекислым газом и водой формируют **коры выветривания** горных пород и **зоны окисления** первичных минералов рудных месторождений.

В магматических оксидах ионы металлов как правило двухвалентные Fe^{2+}, Mn^{2+} и др. Кислород при выветривании окисляет ионы металлов и повышают их валентность, до Fe^{3+}, Mn^{3+} и др. При этом ионы уменьшают свой размер, и нарушают электростатическое равновесие в решётке.

Поэтому силы связей решёток слабеют и минералы разрушаются. В результате часть железа освобождается из решётки, и ион Fe^{3+} вступает в реакцию гидролиза с образованием оксидов и гидроксидов.

Кислород окисляет сульфиды и арсениды горных пород с образованием сернокислых и мышьяковокислых и прочих солей. Сульфаты, карбонаты и другие соли гидролизуются, при этом ряд катионов металлов выпадает в виде труднорастворимых гидроокислов.

В кислых условиях водных растворов катионы: Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} и другие – подвижны, но в сильно щелочных средах осаждаются в виде гидроокислов, основных и средних солей. Катионы с высокими ионными потенциалами – Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{4+}, Si^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+} и др., уже легко осаждаются в слабощелочных или слабокислых растворах в результате гидролиза солей, в виде труднорастворимых гидроокислов.

Труднорастворимые в воде гидроокислы железа, марганца и кремния копятся в мелководных участках болот, озёр и морей, дают сильно пересыщенные растворы и образуют скрытокристаллические и колломорфные массы (озерно-болотные руды Fe), а также **биогенным** путём стягиваются в виде конкреций разных форм и размеров, которые также содержат гумусовые вещества, Ni, Co и другие металлы. В морской воде гидроксиды образуются при коагуляции коллоидных растворов под действием электролитов, в пресных же водах могут также формироваться **биогенно-осадочным путём** при жизнедеятельности ферробактерий.

Коллоидные растворы (золи) кремнезема усваиваются организмами. В последних кремнезём преобразуется в опал, который образует: панцири (диатомеи), спикулы (губки), скелеты (радиолярии, некоторые фораминиферы, мшанки). Кремнезёмные скелеты организмов часто находят в ископаемом состоянии в древнейших отложениях. Гидроокислы кремнезема входят в состав осок, соломы злаков, узлов хвощей, бамбука и других растений, поглощающих золи кремнезема из почвы корнями. Золи кремнезема пропитывают отмершие стволы деревьев, и, превращаясь в опал, полностью их замещают с сохранением строения тканей («деревянистый опал»).

В воздушно-сухой среде в областях с резко континентальным климатом гидроокислы теряют капиллярную и адсорбированную воду и образуют соединения с гидроксильными группами, и даже безводные окислы Fe_2O_3, MnO_2. Гидроксиды Fe и Al это конечные продукты выветривания алюмосиликатов, протекавшего миллионы лет в условиях жаркого и влажного экваториального климата. Во внетропических регионах их наличие связано с присутствием древних кор выветривания.

При **региональном метаморфизме** на умеренных глубинах гидроокислы теряют воду и формируют кристаллически-зернистые массы безводных окислов (гематит и магнетит).

При **эндогенных** процессах минералообразования **магматическим пневматолитовым** и **гидротермальным** путём, образуются безводные простые оксиды кварц, корунд Al_2O_3 (в пегматитах и скарнах), а также рутил TiO_2, касситерит SnO_2, гематит Fe_2O_3, браунит Mn_3O_4 и другие. Двухвалентные катионы, реже встречаются в виде простых безводных окислов, но они часто наблюдаются в виде двойных окислов (минералы группы шпинели, так называемые титанаты, близкие к ним танталониобаты и др.).

Влияние минералов оксидов и гидроксидов на свойства почв. В составе первичных и вторичных минералов почв железо содержится в больших количествах.

Минералы железа преобладают в иллювиальных горизонтах подзолистых и дерново-подзолистых почв в бореальном поясе, а также в субтропическом и тропическом поясах в краснозёмах и латеритных корах выветривания. В переувлажнённых подзолисто-глееватых почвах преобладает лимонит – до 38 % валового железа. **Лимонитом** называют термодинамически нестабильные гидроксиды железа (**лепидокрокит**, **фероксигит**, **ферригидрит**). В латеритах **гематит** составляет до 40 % валового железа и 1-2 % массы почв. При содержании железа более 15 мг/л в дренажных трубах образуются железистые пробки. В почвах лесной зоны встречаемость гидроксидов железа следующая: гётит > фероксигит > ферригидрит > лепидокрокит.

Минералы железа придают пермским глинам и латеритам красный цвет, который определяется связью Fe–O–Fe в **гематите**. Тонкодисперсный гематит как включение окрашивает горные породы в красный цвет. Таковы, например, сургучно-красные яшмы (кремнистые породы), красные мраморы, красные глинистые сланцы. Бурый цвет породам и почвам придаёт связь Fe–OH в минералах гидроксидов железа. **Ферригидрит** в микро-окислительных барьерах почв обусловливает яркие красно-жёлтые пятна мраморизированной формы на сизом фоне.

Гидроксиды железа в гораздо большем количестве содержатся в конкрециях (ортштейны, роренштейны), чем в мелкозёме. В конкрециях преобладают: фероксигит > гетит > лепидокрокит ≈ ферригидрит.

Минералы гидроксидов марганца дают чёрный цвет почвенным новообразованиям: плёнкам, затёкам, ортштейновым зёрнам.

Количественное содержание в автоморфных и полугидроморфных почвах минералов класса оксиды и гидроксиды (в том числе лимонита: **лепидокрокита**, **фероксигита**, **ферригидрита**) подтверждает идущий в настоящее время **оксидогенез** (процесс образования и накопления оксидов и гидроксидов Fe, Mn и других элементов). Со временем молодые минералы стареют. Так, фероксигит может спонтанно переходить в гётит, а ферригидрит в гематит. При слабой аэрации почв содержится лепидокрокит, при сильной – гётит и ферригидрит. Наличие в почве ферригидрита и фероксигита говорит об активности гетеротрофных окисляющих микроорганизмов.

Оксиды и гидроксиды Fe, Al и Mn образуются при разрушении первичных алюмосиликатов, под влиянием процессов подзолообразования и оглеения. Реакция среды и контрастный окислительно-восстановительного потенциал (ОВП) влияют на редукционное растворение и передвижение гидроксидов, которые накапливаются в иллювиальной части профиля. В ионную форму алюминий переходит при pH ≤ 5, а трёхвалентное железо при pH ≤ 3. Миграция Al, Fe и Mn также происходит в виде коллоидных растворов под защитой органических коллоидов. Марганец редуцируется при более высоком значении окислительно-восстановительного потенциала, чем гидроксиды железа.

Сорбционные свойства. Минералы гидроксидов железа и алюминия, являясь амфотерными коллоидами, содержат OH – группы, которые в зависимости от pH раствора могут быть как акцепторами, так и донорами протонов. При низких значениях pH эти минералы имеют положительный заряд и поглощают анионы, а при высоких значениях pH они заряжены отрицательно и обладают значительной ёмкостью катионного обмена.

Минералы гидроксиды железа и алюминия образуют устойчивые поверхностные комплексы с фосфатами. Поэтому почвы с высоким содержанием этих минералов бедны доступными формами фосфора. Меньшим закреплением характеризуются анионы Cl^- и NO^{3-}.

Минералы оксидов и гидроксидов железа и алюминия покрывая почвенные агрегаты тонкими плёнками, делают их более водопрочными, поэтому они являются важным фактором структурообразования. Этим объясняется оструктуренность красноцветных глин, краснозёмов.

Реакция растворения-осаждения **гиббсита** – минерала оксида алюминия, контролирует в почвенном растворе уровень концентрации алюминия в ионной форме. Так, при содержании подвижного алюминия 3-4 мг/100 г почвы растения угнетаются, а при 7-8 мг/100 г почвы погибают.

Полиморфные модификации

Минералы железа имеют полиморфные модификации. У гематита известны две полиморфные модификации:

1) α-Fe_2O_3 – тригональная, устойчивая

2) γ-Fe_2O_3 – кубическая, менее распространенная.

У лепидокрокита – высокотемпературная гранецентри-рованная кубическая γ-FeOOH.

У гётита – низкотемпературная объёмно-центрированная α-FeOOH.

У фероксигита – высокотемпературная гексагональная плотноупакованная σ-FeOOH.

Полиморфные переходы между гётитом, лепидокрокитом и фероксигитом протекают без химических реакций, то есть относятся к фазовым переходам.

Полиморфные модификации **корунда**:

1) α-Al_2O_3 (корунд) – тригональная, устойчивая в природных условиях; образуется в температурном интервале (500-1500 °C);

2) β-Al_2O_3 – гексагональная, устойчивая при высоких температурах; образуется при медленном охлаждении расплава Al_2O_3; превращение α-Al_2O_3 в β-Al_2O_3 происходит при температурах 1500-1800°C;

3) γ-Al_2O_3 – кубическая, с кристаллической структурой типа шпинели (как и у маггемита); получается искусственно при прокаливании гидрата окиси алюминия (бемита) до температур ниже 950°C; при более высоких температурах неустойчива – переходит в α-Al_2O_3.

Для соединения TiO_2 (**рутил**) в природе известны три полиморфных модификации, а для MnO_2 (**пиролюзит**) и SnO_2 (**касситерит**) две. Рутил более устойчивая модификация TiO_2 как при высоких, так и при низких температурах.

В природе чаще встречаются полиморфные модификации SiO_2: **кварц**, **тридимит**, **кристобалит**. При ударах метеоритов о земную поверхность в кратерах и в окружающих породах образуются высокобарические модификации кремнезема: **коэсит** (500-800°C) и **стишовит**. Также существует гидротированный кремнезем – **опал** $SiO_2 \bullet nH_2O$.

Высокотемпературная модификация β-кварца кристаллизуется в гексагональной сингонии. Устойчивая при атмосферном давлении и температурах ниже 573 °C модификация α-кварца кристаллизуется в тригональной сингонии (правая и левая энантиоморфные модификации).

КОРУНД α-Al_2O_3

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы.

Подкласс Простые оксиды. Группа корунда.

Название дано в Индии от kauruntaka

Примеси: кристаллические разности чисты; ничтожные примеси Fe, Ti, Cr, Mn.

Разновидности прозрачных драгоценных корундов**: лейкосапфир** бесцветный; **сапфир** синий; **рубин** густо-, карминно-красный (**карбункул**); **восточный топаз** желтый; **восточный аметист** пурпурный, фиолетовый; **восточный изумруд** зеленый; **звездчатый корунд** (рубин и сапфир) с астеризмом на свете (в плоскости базопинакоида перебегающая при поворотах опалесценция в форме шести лучевой звезды, обусловленная ориентированными микроскопическими включениями). **Наждак** (технический корунд) чёрно-серые, сплошные мелкозернистые массы.

Свойства:

цвет бесцветный, с примесью Cr красный (рубин); с Fe^{3+} до 3 % - коричневый (в смеси с Mn), розовый; смесь Fe^{2+} и Fe^{3+} – чёрный; Ti^{4+} – синий (сапфир);

черта белая – грубая и глубокая;

блеск алмазный до стеклянного, перламутровый;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает, непрозрачный;

спайность несовершенная; отдельность по пинакоиду, по основному ромбоэдру;

твёрдость 9 твёрдый; *хрупкий*;

плотность (г/$см^3$) 4,0;

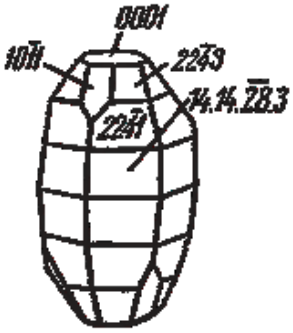
излом раковистый, неровный.

Форма выделения кристаллов: $L_6{}^3 3L_2 3PC$. Сингония тригональная. Кристаллы, хорошо образованные бочонковидные, столбчатые, призматические, пирамидальные, таблитчатые и пластинчатые, большие до дециметра в поперечнике. Грани гексагональной призмы 1120, гексагональных дипирамид 2241, 2243, пинакоида 0001 и ромбоэдра 1011 покрыты косой штриховкой. В других случаях штриховка горизонтальная вследствие двойникования по пинакоиду.

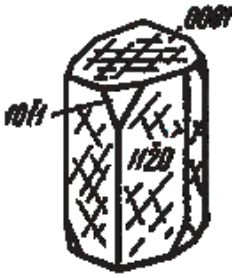
Морфология агрегатов: вкрапленники, плотные зернистые массы – наждаки.

Минералы-спутники: полевые шпаты (пегматиты); альмандин, роговая обманка, биотит, хлориты (метаморфические); с кварцем не встречается.

кристаллы корунда:

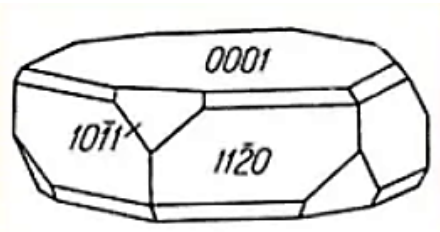


бочонковидные, ограниченные ступенчатыми бипирамидами



столбчатые

с двойниковой штриховкой



Пластинчатые

Плотные зернистые массы – наждаки

Диагностические признаки: высокая твердость, форма кристаллов, штриховка на гранях пересекающаяся под углом 60°. От кварца отличается формой кристаллов; от дистена – твердостью; от берилла – твёрдостью, формой поперечного сечения. Температура плавления искусственного корунда 2040 °С.

Образование магматическое: пегматитовые жилы основных сиенит-пегматитов, нефелиновые сиениты; гидротермальное во вторичных кварцитах; контактово-метасоматическое на контакте известняков и доломитов с гранитами; регионально-метаморфическое в мраморах, бокситах, кристаллических сланцах; россыпи. Месторождения: восточный Урала, Ильменские горы близ Миаса Южный Урал

Применение: абразивный материал (наждак), приборы, лазеры, ювелирное дело.

ГЕМАТИТ α-Fe_2O_3

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы.

Подкласс Простые оксиды. Группа корунда.

Название от греч. гематос – кровь.

Синонимы: железный блеск (зернистый), железная слюдка (листоватая), красный железняк (плотный), железная сметана (чешуйчатая и жирная на ощупь), кровавик, красная стеклянная голова.

Примеси изоморфные: Ti **титаногематит**, Mg; механические: вода **гидрогематит**, кремнезём и глинозём скрытокристаллические плотные массы.

Разновидности: титано-, алюмо-, и гидрогематит; мартит – псевдоморфоза гематита по магнетиту.

Свойства:

цвет кристаллов черный, стально-серый, бурый, с синей побежалостью; землистые агрегаты ярко-красные;

черта вишнево-красная, красно-коричневая;

блеск металлический, полуметаллический, в землистых агрегатах – матовый, тусклый;

прозрачность просвечивает;

спайности нет, отдельность по 1011, 0001;

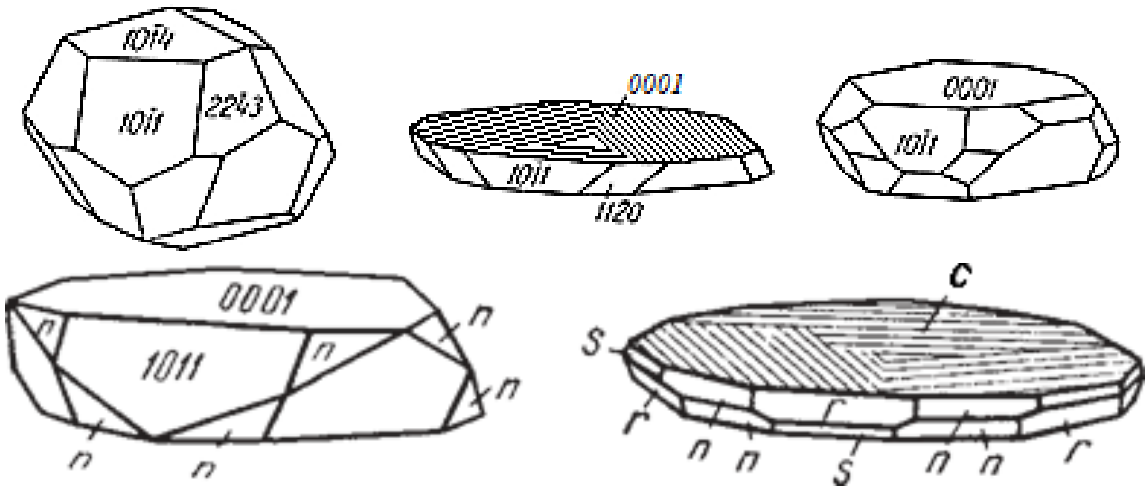
твёрдость 5,5-6,0, *хрупкий*, у землистых агрегатов 1,0;

плотность (г/см^3) 5,0;

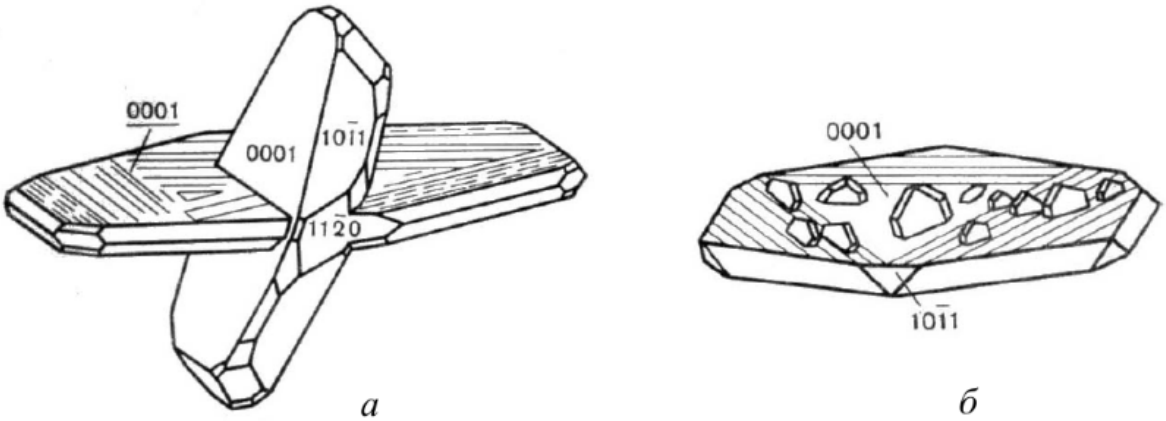
излом раковистый.

Форма выделения кристаллов: $L^3{}_6 3L^2 3PC$. Сингония тригональная. Облик пластинчатый, таблитчатый (пинакоид 0001), ромбоэдрический (ромбоэдры 1011, 1014), редко призматические (гексагональная

дипирамида 2243) и скаленоэдрические. Полисинтетические двойники по плоскости пинакоида покрыты треугольной штриховкой, а по плоскости ромбоэдра 1011 – параллельной диагональной штриховкой. Двойники простые по 0001, по ромбоэдру и по призме редки. Встречаются сростки пластинчатых кристаллов «железные розы».



Кристаллы гематита: c 0001, n 2243, r 1011, s 0221.
На гранях 0001 пинакоида штриховка



Гематит: а) двойник б) двойниковые нарастания

Морфология агрегатов: пластинчатые, чешуйчатые; натёчные, землистые массы; плёнки, дендриты, налёты, **псевдоморфозы по магнетиту** мартит.

Изменения: стойкий при окислении, гидратируется с образованием гидрогематита.

Минералы-спутники (парагенезис): различный. Магнетит, сидерит, и другие.

агрегаты гематита:

пластинчатые «**железные розы**»

красная стеклянная голова – сферолитовой формы с гладкой блестящей поверхностью почек радиально-лучистого, зонально-концентрического строения и занозистым изломом

Диагностические признаки: форма кристаллов, черта, твёрдость, **немагнитный**.

Образование: в латеритных корах выветривания и зонах окисления; регионально-метаморфическое при дегидротации бурых железняков (железистые кварциты); гидротермальное; скарны; в магматических породах акцессорный (ничтожный).

Применение: руда на железо, изготовление красок и красных карандашей.

ИЛЬМЕНИТ $FeTiO_3$, или **$FeO{\bullet}TiO_2$**.

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы.

Подкласс Простые оксиды. Группа корунда.

Название от Ильменских гор (Южный Урал), где ильменит был установлен.

Синонимы: титанистый железняк; кричтонит.

Примеси изоморфные: Mg пикроильменит, Mn до нескольких %, Cr, Al и V. Непрерывные изоморфные ряды $FeTiO_3$ – $(Mg,Fe)TiO_3$ гейкилит; $FeTiO_3$ – $MnTiO_3$ пирофанит, при высоких температурах Fe_2O_3 гемоильмениты.

Разновидности: пикроильменит, манганильменит.

Свойства:

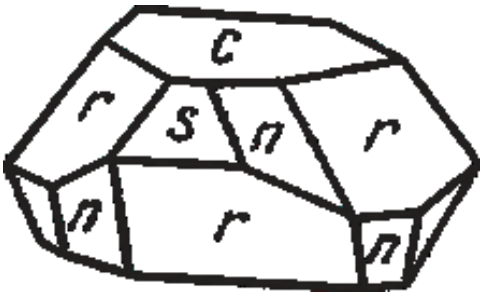
цвет железно-чёрный, тёмный стально-серый;

черта чёрная, темно-серая, буровато-красная у разностей с гематитом;

блеск полуметаллический;

прозрачность непрозрачный;
спайность несовершенная по ромбоэдру 1011, *отдельность* по 1011, 0001;
твёрдость 5,0-6,0;
плотность (г/см^3) 4,7;
излом неровный и полураковистый;
не магнитен, гемоильмениты слабомагнитны.

Форма выделения кристаллов: Сингония тригональная. Облик толстотаблитчатый, ромбоэдрический, иногда пластинчатый. Формы граней: пинакоид 0001, ромбоэдры 1011, 0221, 2243 и др. Двойники по ромбоэдру 1011.



Толстотаблитчатый кристалл ильменита с {0001}, n {2243}, r {1011}, s {0221}

Морфология агрегатов: вкрапленные зёрна неправильной формы, редко сплошные зернистые массы. При распаде твёрдых растворов в виде микроскопических пластинок в титаномагнетитах, разностях гематита и титанистых авгитах.

Агрегаты ильменита

Изменения: устойчив, гидротермально превращается во вторичный лейкоксен; разлагается до гематита и рутила с сохранением формы кристаллов ильменита.

Минералы-спутники (парагенезис): магнетит, полевые шпаты, биотит, ильменорутил.

Диагностические признаки: от гематита отличается по черте и более слабому блеску. Форма граней ромбоэдры 1011, 0221, 2243.

Образование: в виде вкраплённости в основных изверженных породах: габбро, диабазах, пироксенитах, сиенитовых пегматитах. Вкрапленники пикроильменита в кимберлитах индикаторы коренных месторождений алмазов по ореолам механического рассеяния. Кристаллы ильменита встречаются в пегматитах Ильменских и Вишневых гор около г. Миасса (Южный Урал) среди сиенитогнейсов. Накапливается в аллювиальных и прибрежноморских россыпях.

Применение: руда на титан, TiO_2 в качестве белой краски (титановые белила), для изготовления особых сортов стали для авиации.

ПИРОЛЮЗИТ β-MnO_2

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы.

Подкласс Простые оксиды. Группа рутила.

Название от греч. пирос – огонь, люзиос – уничтожающий (уничтожение зеленого оттенка стекла).

Синоним: полианит (явнокристаллический), марганцевый оксид.

Примеси механические: Fe_2O_3, SiO_2, P_2O_5, BaO, H_2O.

Свойства:

цвет стально-серый, дисперсные массы чёрные, иногда синеватая побежалость;

черта жирная, сажистая бархатно-черная;

блеск металлический до полуметаллический, в плотных агрегатах матовый;

прозрачность непрозрачен;

спайность совершенная по призме {110};

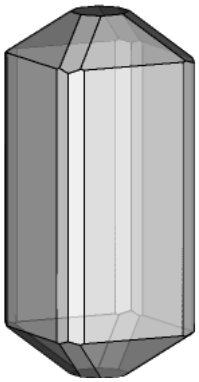
твёрдость 6,0 (в землистых агрегатах падает до 2), *хрупкий*;

плотность (г/см^3) 5,0;

излом неровный.

Форма выделения кристаллов: Сингония тетрагональная. Кристаллы редки. Облик изометрический, призматический, игольчатый, шестоватый. Двойники по 101, иногда полисинтетические

Морфология агрегатов: сплошные кристаллические, скрытокристаллические, метаколлоидные, порошковатые, сажистые массы; зернистые; радиально-лучистые, волокнистые; почковидные; конкреции. Сажистые, землистые массы с твердостью до 2 пачкают и марают руки. Псевдоморфозы пиролюзита по почковидным агрегатам псиломелана, по оолитам манганита, по вернадиту, гаусманиту и др.



призматический кристалл пиролюзита

агрегат радиально-лучистых кристаллов пиролюзита

Почковидный сажистый агрегат пиролюзита

Минералы-спутники (парагенезис): псиломелан, манганит, лимонит.

Изменения: в зоне окисления устойчив.

Диагностические признаки: от магнетита отличается отсутствием магнитных свойств, от псиломелана - более жирной чертой, от манганита – цветом черты. При взаимодействии с HCl выделяет запах Cl.

Образование: редко гидротермальное; **экзогенное**: осадочное в коре выветривания, в прибрежных фациях; в зонах окисления в марганцевых шляпах; в россыпях из-за хрупкости редок. Известен в месторождениях Среднего и Северного Урала.

Применение: руда на марганец; в электротехнике, стекольной промышленности, медицине; в производстве противогазов для защиты от окиси углерода; катализаторов для очистки от вредных примесей выхлопных газов автомобилей; при производстве олифы, масел, воска, в кожевенном деле при выделке хромовой кожи, в фотографии, в производстве красок.

КВАРЦ α-SiO_2

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы.

Подкласс Простые оксиды. Семейство кремнезёма

Название от немецкого querklufterz – руда секущих жил.

Модификация низкотемпературная устойчивая ниже 573°С при нормальном давлении.

Примеси изоморфные: Al^{3+}; Fe^{3+}; Ti^{4+}; **механические:** газы CO_2, жидкости H_2O, твёрдые вещества: углеводороды, NaCl, $CaCO_3$, включения посторонних минералов дают аллохроматический цвет. Бесцветные прозрачные разновидности чисты.

Разновидности кварца: Кристаллический структура $[SiO_2]^0$. **Халцедон** – скрытокристаллический плотный (волокна вдоль одной из осей L^2, у **кварцина** вдоль L^3, у **лютецина** косое погасание волокон). **Опал** – аморфный кварц. **Яшма** – кремнесодержащая порода разнообразна по цвету и по минеральному составу.

СЕМЕЙСТВО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО α-КВАРЦА

Свойства:

разновидности по цвету: молочно-белый (с газово-жидкими включениями или с множеством трещин), розовый (с примесью Ti^{4+}) кварцы без названий; прозрачный – **горный хрусталь**; дымчатый, серый – **раухтопаз**; черный – **морион**; желтый – **цитрин**; фиолетовый – **аметист**; зелёный с включениями иголочек актинолита – **празем**; оранжево-жёлтый, красно-бурый, с мерцающим отливом из-за включений слюды, железной слюдки Fe_2O_3 – **авантюрин**; с включениями рутила – **кварц волосатик**;

черта белая, бесцветная (не имеет);

блеск стеклянный, в изломе жирный;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает, мутный, водяно-прозрачный;

спайность весьма несовершенная, по ромбоэдру у совершенных кристаллов средняя;

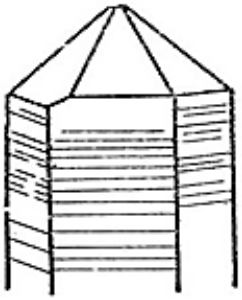
твердость 7,0;

плотность (г/см^3) 2,5-2,8 для чистого 2,65;

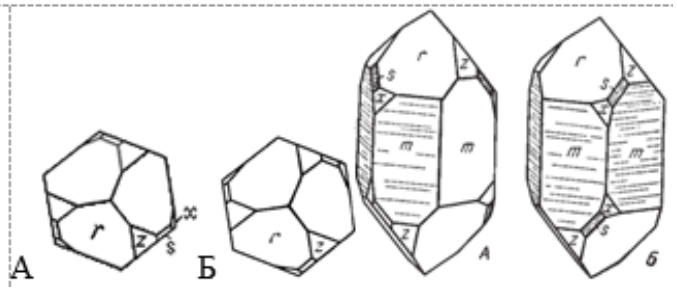
излом раковистый.

Форма выделения кристаллов: L_33L_2. Сингония тригональная. Кристаллы хорошо образованы, призматические, столбчатые, дипирамидальные с гранями: призмы m 1010, часто с горизонтальной штриховкой; ромбоэдров r 1011 и z 0111, тригональной дипирамиды s 1121, тригонального трапецоэдра x 5161. Правый и левый кварц отличают по граням x {5161} и s {1121}, которые на рёбрах призмы (через 120°),

располагаются вверху и внизу, по разные стороны ребра. Двойники по разным законам: дофинейские, бразильские, японские, эстерельские, сардинские.



Призматический кварц - горный хрусталь со штриховкой по призме



Кристалл дипирамидального кварца а) левого и б) правого: m 1010, r 1011, z 0111, s 1121, x 5161

Морфология агрегатов: в пустотах друзы; сплошные плотные зернистые массы, вкрапленники зерен, двойники.

Друза горного хрусталя

Парагенезис: полевые шпаты, слюды, и другие.

Диагностические признаки: твёрдость, форма кристаллов, отсутствие спайности, поперечная штриховка на гранях призмы, раковистый излом.

Образование: магматическое, в пегматитах (около Екатеринбурга), гидротермальное (Ю. Урал); регионально-метаморфическое, контактово-метаморфическое, россыпи.

Применение: оптика, приборы, хим. посуда, стекло, строительство, ювелирное дело.

ХАЛЦЕДОН SiO_2

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы.
Подкласс Простые оксиды. Семейство кремнезёма
скрытокристаллический (скрытоволокнистый) кварц

Разновидности по цвету. Примеси Ni дают: яблочно-зеленый – **хризопраз**; грязно-, светло-зелёный – **плазма**, зелёный с красными пятнами – **гелиотроп**. **Примеси оксидов и гидроксидов Fe дают**: желтоватый до кроваво-красного – **карнеол**, красноватый, оранжевый или жёлтый – **сердолик**, бурый, коричневый – **сардер**.

Агат (слагает кремнистые жеоды, миндалины, секреции) – разноцветная концентрически-зональная и (или) прямолинейно-полосчатая разновидность включающая: – арабский **оникс** (меняющиеся белые и чёрные полосы), **карнеолоникс** (чередующиеся белые и красные полосы), **сардоникс** (чередующиеся белые и бурые полосы); Центральные части жеод часто образованы кристаллически-зернистым кварцем, иногда в виде щеток кристаллов.

Моховые агаты – халцедоны с вкраплениями древовидных марганцевых минералов (чаще псиломелана);

Свойства:

цвет от бесцветного, белого, до черного, через все цвета;
черта белая;
блеск тусклый матовый до воскового;
прозрачность просвечивает;
спайность весьма несовершенная по ромбоэдру;
твёрдость 6,5-7,0, высокая;
плотность 2,5-2,8;
излом раковистый.

Форма выделения: $L_3 3L_2$. удлинение волокон параллельно L_2.

Морфология агрегатов. Формы: скрытоволокнистые, натечные, почковидные, гроздевидные, коркообразные, сферолитовые; прожилки в породах; желваки, носящие название кремней.

Агатовые миндалины, выполненные халцедоном и кварцем (в центре)

карнеолоникс

сардоникс

арабский оникс

Изменения: в поверхностных условиях устойчив.

Минералы-спутники (парагенезис)**:** кварц, опал.

Диагностические признаки: от кварца кристаллического отличается блеском, твердостью, морфологией агрегатов и отсутствием правильных граней; от опала – более высокими твёрдостью и плотностью.

Образование: в порах и газовых полостях эффузивов – базальтах, андезитах и других в виде миндалин, желваков, прожилков гидротермального происхождения; в жилах «альпийского» типа», в больших пустотах и трещинах «хрустальных погребах»; низкотемпературное гидротермальное осаждение из концентрированных истинных водных растворов кремнезема (а также из холодных растворов); кремниевые прослои в осадочных породах при диагенезе осадков; псевдоморфозы по дереву, органическим остаткам; при обезвоживании опал-содержащих осадочных пород.

Применение: благодаря твёрдости 7 применяют в производстве: цапф для теодолитов, нивелиров; часовых камней; призм для точных весов; ступок, пестиков и др. Поделочный камень.

ОПАЛ $SiO_2 \cdot nH_2O$ или **$SiO_2 \cdot aq$**

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы.

Подкласс Простые оксиды. Семейство кремнезёма

Название от санскритского upala – драгоценный камень; от явления опалесценции.

Аморфный кварц, твёрдый гидрогель. Содержит воду от 1-9 до 34%.

Примеси: гидроокислы Fe, Al, Mn, редко MgO, CaO.

Разновидности по цвету: Сам опал бесцветен, но примеси – хромофоры окрашивают его в оттенки желтого, бурого, красного, зеленого и черного цветов. **Благородный опал** – прозрачный с опалесценцией. **Гиалит** водяно-прозрачный с опалесценцией, сферолитовый, сталактитообразный. **Гидрофан** – молочно-белый, лёгкий, пористый, мутный в сухом состоянии и прозрачный в воде. **Молочный опал** молочно-белый; **Бобковит** – белый, полупрозрачный, твёрдый раствор Al, Fe, Ca, Mg, и K в кремнезёме. **Кахолонг** белый, эмалевидный, перламутровый. **Празопал** яблочно-зелёный с примесью Ni. **Форхерит** оранжево-жёлтый с включениями аурипигмента. **Фиорит** белый, коричневатый, красный, бурый, просвечивает, с перламутровым отливом, подобен гиалиту, содержит F. **Огненный опал** – прозрачный, сверкающий, от жёлтого до коричневато-красного. **Яшмовый опал** – красный до коричневого. **Восковой опал** – жёлтый.

Свойства:

черта белая;

блеск стеклянный, у пористых масс восковый, тусклый, матовый;

прозрачность полупрозрачные с цветовой игрой – опалесценцией;

спайность несовершенная;

твердость 5,0-5,5 у бедных водой до 6,5; *хрупок;*

плотность 1,8-2,5 (зависит от количеств воды и примесей);

излом фарфоровидный, раковистый.

Форма выделения: плотные стеклоподобные массы; натечные, слоистые, пористые, землистые агрегаты; желваки, плёнки, оолиты, корки; встречается в скелетах губок, радиолярий, панцирях диатомей; псевдоморфозы по органическим остаткам; прожилки в осадочных породах.

Изменения: со временем обезвоживается и переходит в халцедон и кварц.

Агрегаты опала

Диагностические признаки: от халцедона отличается меньшими твердостью, плотностью, восковым блеском, содержанием воды. Растрескивается при обезвоживании.

Образование эндогенное: в вулканических областях низкотемпературное гидротермальное (менее 100-155 °С); в эффузивах вместе с халцедоном заполняет поры, пустоты и трещины в виде жеод и миндалин; отлагается в виде натеков вокруг гейзеров (кремнистый туф, **гейзерит** – натёчный опал); В **экзогенных** условиях при выветривания силикатов и кремнистых пород кремнезем переходит в золь, а после коагуляции выпадает в зоне элювия в виде желваков натечной формы; осадочное – при коагуляции золей кремнезема речных вод в прибрежных зонах морей (опоки, трепелы, диатомиты, радиоляриты, кизельгур (кремневая мука) отложения вдоль восточного склона Уральского хребта); биогенное (за счёт диатомитов, трепелов, радиоляритов, опок); при

метасоматозе растительных остатков растворы кремнезема замещают древесину и формируют окаменелости.

Применение: для изготовления фильтров, керамики (кизельгур), для полировки металлов (трепел), в качестве термоизоляторов, в химической, пищевой, нефтяной промышленности, в ювелирном деле, поделочный камень.

МАГНЕТИТ $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ или Fe_3O_4

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы.

Подкласс Сложные оксиды. Семейство шпинелидов

Название по местности Магнезия (Македония); от имени пастуха Магнеса, нашедшего магнитный камень, притягивающий железные предметы.

Синоним: магнитный железняк

Примеси изоморфные: Fe^{2+} замещается Mg, Mn^{2+}, Ni, а Fe^{3+} – V, Ti, Cr, Al.

Образует изоморфный ряд с магнезиоферритом $MgFe_2O_4$ и непрерывные ряды с другими шпинелидами.

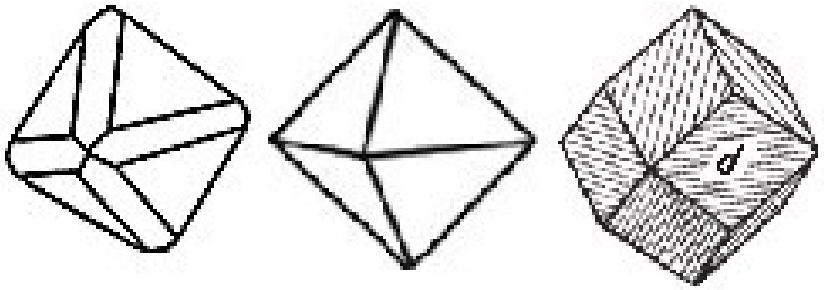
Разновидности: **магномагнетит** $(Fe,Mg)Fe_2O_4$ богат MgO до 10 %, член изоморфного ряда магнезиоферрит – магнетит; **титаномагнетит** с TiO_2 до нескольких %; **хроммагнетит** с Cr_2O_3 до нескольких %; **ванадиомагнетит**; **манганмагнетит**.

Свойства:

цвет железно-черный, иногда с синеватой побежалостью;
черта черная;
блеск полуметаллический, металлический;
прозрачность непрозрачен;
спайность несовершенная;
плотность (г/см^3) 5,3;
твёрдость 5,5-6,0, *хрупкий*;
излом раковистый, неровный, ступенчатый;
сильномагнитен, иногда полярно.

Форма выделения кристаллов: $3L_44L_36L_29PC$. Сингония кубическая. Облик октаэдрический, реже ромбододекаэдрический и кубический. Грани d 110 часто со штриховкой, параллельной диагоналям ромбов. Двойники по (111).

Морфология агрегатов: вкрапленники кристаллов, зёрен в основных породах; друзы; сплошные массы зернистые, радиально-лучистые, почковидные, оолитовые, сажистые; псевдоморфозы по пластинчатым кристаллам гематита – **мушкетовит**



кристаллы магнетита октаэдрического и ромбододекаэдрического габитуса

Друзы магнетита

Изменения: в гипергенных условиях устойчив, в гипогенных замещается гематитом, гидратации поддается с трудом.

Минералы-спутники: пирротин, пирит, халькопирит, ильменит, апатит, гематит.

Диагностические признаки: магнитность; черная черта; форма кристаллов. От мартита отличается формой кристаллов и цветом черты, от хромшпинелида - твердостью, цветом черты.

Образование эндогенное (первичный минерал): метеориты, магматическое в габбро (Южный Урал в 18 км к северу от Златоуста), пегматитовое, гидротермальное (как спутник), контактово-метасоматическое (гора Магнитная Южный Урал):

$4CaCO_3 + 2FeCO_3 + 5SiO_2 + H_2O = Ca_3Fe_2(SiO_4)_3 + CaFe(Si_2O_6) + Fe_3O_4 +$
известняк сидерит гранитная магма гранат пироксен магнетит
$6CO_2 + H_2O$
флюиды

регионально-метаморфическое при дегидратации гидроокислов железа (к юго-востоку от Курска - Курская магнитная аномалия). В **экзогенных** условиях редко. Зёрна магнетита в морском иле, образуются при восстановлении органикой гидроокислов железа. Россыпи.

Применение: руда железа, попутно Ti из титаномагнетита, V из ванадиомагнетита.

ГЁТИТ α-FeOOH или $HFeO_2$

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы.

Подкласс Гидроокислы. Группа лепидокрокита – гётита

Название по фамилии поэта Гёте. Первое название минерала – **онегит** (по нахождению на Волк-острове в Онежском озере, Карелия) низкотемпературная модификация.

Синоним: игольчатая железная руда.

Разновидности: гидрогётит (**лимонит**) – гидратированный гётит; **бурая стеклянная голова** – агрегаты с ровной, гладкой блестящей поверхностью и радиально-лучистым строением в изломе.

Свойства:

цвет темно-бурый до чёрного, желтовато- и красновато-бурый;

черта ржаво-бурая с красноватым оттенком;

блеск на гранях кристаллов алмазный до полуметаллического; матовый, тусклый, шелковистый у волокнистых агрегатов;

прозрачность непрозрачный;

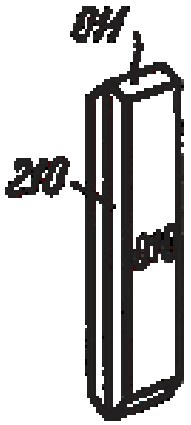
спайность совершенная по пинакоиду (010), средняя по (100);

твердость 4,5-5,5;

плотность (г/см^3) 4,0-4,3;

излом неровный.

Форма выделения кристаллов: Сингония ромбическая. Облик пластинчатый, таблитчатый, призматический, игольчатый, столбчатый. Двойники коленчатые как у рутила по (011).



Кристалл гётита

Морфология агрегатов: скорлуповатые, чешуйчатые; сплошные плотные почковидные, гроздевидные; сталактиты с радиально-лучистым или параллельно-волокнистым строением в изломе (игольчатая железная руда); конкреции, секреции, оолиты, пизолиты (бобовая руда), жеоды; охристые, пористые, ноздреватые, шлаковидные, порошковатые землистые

массы; псевдоморфозы по кристаллам пирита и сульфидам железа. На лимоните в виде блестящих смоляно-черных тонких корочек.

агрегат сталактитов гетита с радиально-лучистым или параллельно-волокнистым строением в изломе

агрегат гетита бурая стеклянная голова с радиально-лучистым строением в поперечном сечении

Минералы-спутники (парагенезис)**:** лимонит, сфалерит, пирит.

Диагностические признаки: не магнитен, от лимонита отличается твёрдостью, агрегатами, от гематита и куприта - цветом черты.

Образование: редко **эндогенное**: в аметистовых жеодах; в пустотах пегматитовых жил, при низкотемпературных гидротермальных процессах; **экзогенное:** при выветривании, гидролизе железосодержащих минералов, ультраосновных (серпентинитовых) пород. Месторождения: Халиловское (у ж.д. ст. Халилово Оренбургской области, Ю. Урал), Елизаветинское около Екатеринбурга; в зоне окисления сульфидных и сидеритовых руд (железные шляпы). Бакальское месторождение (Ю. Урал, к юго-западу от Златоуста); осадочное в гидросфере.

Применение: сырье для выплавки чугуна, стали, важная руда на железо.

ГИДРОГЁТИТ или **ЛИМОНИТ** $FeO(OH)•nH_2O$ или $HFeO_2•aq$

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы.

Подкласс Гидроокислы. Группа лепидокрокита - гётита

Название от греч. *лемон* – луг. Имелись в виду луговые и болотные руды гидроокислов железа.

Синоним: бурый железняк

Содержание воды: до 12-14 %.

Лимонит не является минеральным видом, а обобщает все гидроокислы железа трехвалентного Fe^{3+} – гидрогели: **лепидокрокит**, **фероксигит**, **ферригидрит**. Природные скопления смеси гидрогётита с лепидокрокитом, а также гидроокислами кремнезема, глинистым веществом называют **бурыми железняками**.

Свойства:

цвет темно-бурый, желтый, желто-бурый (охра);

черта светлая охристо-жёлтая, ржаво-бурая;

блеск матовый, тусклый;

прозрачность непрозрачный;

спайность отсутствует;

твердость 1,0-5,0, *хрупкий;*

плотность (г/см^3) 3,3-4,3;

излом землистый, раковистый.

Форма выделения: аморфный.

Морфология агрегатов: землистые, порошковатые, пористые, шлаковидные массы; псевдоморфозы по пириту; почковидные, гроздевидные, сталактитовые образования; конкреции, оолиты, налеты, корки.

Землистый агрегат аморфного гидрогётита

Изменения: при нагревании переходит в оксид, теряя воду.

Минералы-спутники (парагенезис)**:** гетит.

Диагностические признаки: цвет черты, аморфная форма выделения; от гётита отличается твёрдостью, агрегатами, отсутствием радиально-лучистого строения. При долгом нагревании в пробирке становится магнитным, выделяет воду, краснеет, превращаясь в безводный Fe_2O_3. В HCl медленно растворяется.

Образование: верхняя часть зоны окисления сульфидных месторождений (железные шляпы) и коры выветривания; псевдоморфозы по пириту; минеральные источники вулканических областей; биогенно-осадочное (луговые, болотные, дерновые руды).

Применение: руда на железо, землистая разновидность в производстве красок.

ЛЕПИДОКРОКИТ γFeOOH

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы.

Подкласс Гидроокислы. Группа лепидокрокита – гётита

Название от греч. лепидос – пластинка, крокос – шафран.

Синоним: рубиновая слюдка; пирросидерит; гидрогётит.

Разновидность: гидролепидокрокит FeOOH•aq содержит адсорбированную воду (в тонкокристаллических колломорфных массах).

Свойства:

цвет тёмно-красный, красновато-чёрный, бурый. В чешуйчатых массах иногда с золотистым оттенком;

черта оранжевая или кирпично-красная;

блеск алмазный, полуметаллический;

прозрачный прозрачный;

спайность весьма совершенная по 010, средняя по 100 и 001;

твердость 4,0-5,0;

плотность (г/см^3) 4,1;

излом неровный; антиферромагнитный.

Форма выделения кристаллов: Сингония ромбическая. Облик таблитчатый, пластинчатый по (010), чаще волокнистый. Двойники коленчатые как у рутила по (011).

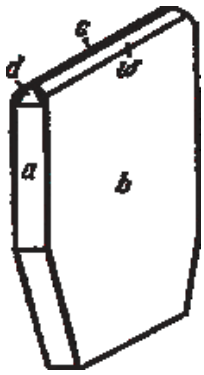
Морфология агрегатов: тонкочешуйчатые, волокнистые розетки табличек, землистые, зернистые, почковидные на стенках жеод.

Изменения: при нагревании переходит в гётит, теряя воду.

Минералы-спутники (парагенезис): гётит.

Диагностические признаки: кристаллики пластинчатой формы, просвечивающие красным цветом, черта оранжево-красная или красная. В плотных агрегатах похож на гематит от которого отличается малой

плотностью. При высоких температурах становится чёрным, магнитным. В стеклянной трубке выделяет воду. В HCl растворяется.



кристалл лепидокрокита: a {100}, b {010}, c {001}, d {201}, w {031}

агрегат лепидокрокита

Образование: гидротермальное в виде пластинчатых кристалликов (рубиновой слюдки) как один из наиболее поздних минералов; чаще экзогенное в виде концентрических слоев чешуйчатых агрегатов в бурых железняках или на стенках жеод поверхностного происхождения: в Полетаевских месторождениях (к юго-западу от Челябинска). По мнению Водяницкий Ю.Н. (2008) лепидокрокит образуется в окислительный период, когда Fe^{2+} переходит в Fe^{3+} через фазу зелёных продуктов green rust (лепидокрокит + фужерит).

Применение: руда на железо.

БОКСИТ

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы.

Подкласс Гидроокислы. Группа гиббсита (гидраргиллита)

Название (по деревне Бо (Beaux), Франция).

Глинозёмистая руда, состоящая из минералов гидроокиси Al – **гиббсита**, **бёмита** и **диаспора**. Боксит окрашен минералами железа в красный цвет.

ГИББСИТ γ-$Al(OH)_3$ или $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$

Название по фамилии Д. Гиббса (минералог из США). Открыт в 19 веке на Урале.

Синоним: гидраргиллит от греческого гидор – вода и аргиллос – белая глина.

Представлен в трёх формах: кристаллической, аморфной (гидраргиллитовый коагель) и скрытокристаллический (тонкодисперсный).

Примеси изоморфные: Fe^{3+} до 2 %; Ga^{3+} до 0,006 %.

Свойства:

цвет бесцветный, белый с сероватым, зеленоватым и красноватым оттенком;

черта белая;

блеск стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый;

прозрачность прозрачный;

спайность весьма совершенная по базопинакоиду {001};

твердость 2,5-3,5;

плотность (г/см^3) 2,4;

излом раковистый, ровный, ступенчатый.

Форма выделения кристаллов: Сингония моноклинная. Облик псевдогексагональный, шестиугольно-таблитчатый, пластинчатый, столбчатый. Двойники полисинтетические сложные по (100) и (110).

Морфология агрегатов: тонкочешуйчатые или скрытокристаллические массы; лучисто-листовые, бобовидные или шаровидные конкреции, сферолитовые корки; фарфоровидные, землистые, натёчные, червеобразные.

Кристалл гиббсита

агрегат гиббсита

Изменения: при метаморфизме теряя воду переходит в диаспор, далее в корунд (наждак), в присутствии SiO_2, в силикаты алюминия, или алюмосиликаты.

Минералы-спутники (парагенезис)**:** диаспор, бёмит.

Диагностические признаки: весьма совершенная спайность, стеклянный блеск и малая плотность. От диаспора отличается по твердости (у диаспора 6-7). От слюды отличается по плотности. При нагревании до 200° превращается в бёмит – AlOOH.

Образование: редко гидротермальное низкотемпературное при разложении и гидролизе алюминий-содержащих силикатов; чаще **экзогенное** в зоне гипергенеза при выветривании в жарком климате

тропиков и субтропиков – в латеритах (латер – кирпич (продукты выветривания по цвету похожи на обожженный кирпич)). **В тропических бокситовых почвах.** В бокситах, образующихся осадочным путем в водных бассейнах, при размыве коры выветривания горных пород. Встречается в умеренной и семиаридной климатических зонах. Гиббсит установлен в месторождениях боксита в Тихвинском районе Ленинградской области, встречен среди гидротермальных образований в Шишимских и Назямских горах в Златоустовском районе (Ю. Урал) среди метаморфических сланцев, а также в виде продуктов изменения нефелина в пегматитах Вишневых гор (Ср. Урал).

Применение: глинозём руда на алюминий. В химической промышленности получают соли (сульфаты алюминия); производство абразивов, огнеупоров, красок, катализаторов, адсорбентов для очистки нефтяных и растительных масел.

БЁМИТ γ-AlOOH

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы.

Подкласс Гидроокислы. Группа лепидокрокита - гётита

Название по фамилии немецкого минералога И. Бёма.

Примеси: механические SiO_2 опал, Fe_2O_3 гидроокислы железа, а также Ga_2O_3.

Свойства:

цвет бесцветный, белый с желтоватым оттенком;

черта белая;

блеск грани {010} блестящие, другие матовые;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает;

спайность совершенная по {010};

твердость 3,5-4,0; *хрупкий*;

плотность (г/см^3) 3,0;

излом раковистый, неровный.

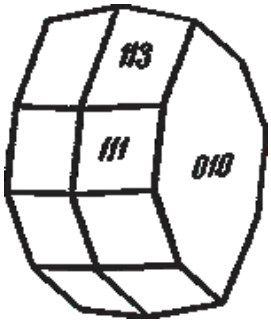
Форма выделения кристаллов: Сингония ромбическая. Кристаллики мелкие пластинчатые чечевицеобразные. Часто встречаются комбинации граней (010), (111), (113), {110} и др.

Морфология агрегатов: скрытокристаллические массы, бобообразные, колломорфные образования (в бокситах).

Изменения: при нагревании переходит в оксид, теряя воду.

Минералы-спутники (парагенезис)**:** каолинит; гиббсит, диаспор.

Диагностические признаки: из-за микроскопических размеров кристалликов надежно устанавливается только рентгеновским методом. От диаспора отличается более низкой твердостью.



Кристалл бёмита

Агрегат бёмита

Образование: при гидротермальном изменения нефелина; в пустотах среди пегматитов щелочных пород в Вишневых горах (Ср. Урал); часто в **экзогенных** условиях в латеритах, в месторождениях боксита. Встречен в древней коре выветривания в Яковлевском месторождении (КМА). Характерен для древних аллитизированных почв субтропиков и тропиков.

Применение: руда на алюминий.

ДИАСПОР α-AlOOH или $HAlO_2$

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы.

Подкласс Гидроокислы. Группа лепидокрокита - гётита

Название от греч. диаспейрен – растрескиваться (при нагревании, растрескивается и распадается на мелкие частички. Установлен на Урале.

Синоним: каменскит.

Примеси изоморфные: Al замещается Mn^{3+} (разновидность **мангандиаспор**), Fe^{3+} до 7 %, Cr_2O_3 до 5 %, SiO_2 до 4 %, Ga_2O_3 до нескольких сотых %.

Свойства:

цвет бесцветный, белый, сероватый; с примесью Mn или Fe серый, зеленовато-серый, зелёный, жёлтый, розовый, коричневый, красный;

черта белая;

блеск стеклянный, до алмазного, на плоскостях спайности перламутровый;

прозрачность прозрачный, просвечивающий;

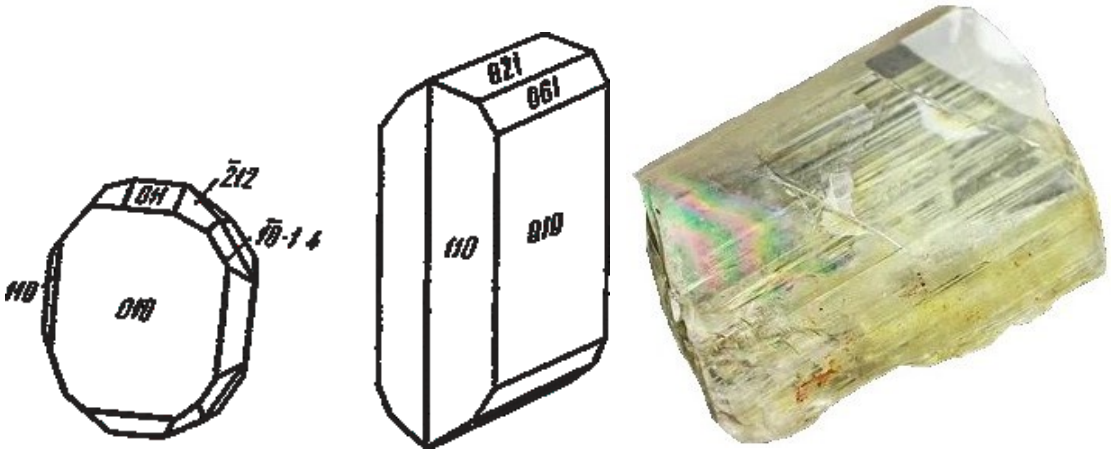
спайность по {010} совершенная, несовершенная по 110, 210 и 100;

твердость 6,5-7,0, *хрупкий;*

плотность (г/см^3) 3,3-3,5;

излом раковистый.

Форма выделения кристаллов: Сингония ромбическая. Облик тонкопластинчатый, иногда таблитчатый по (010), часто столбчатый, игольчатый по оси с. Грани с вертикальной штриховкой. Двойники по 061 и 021 редки.



Кристаллы диаспора

Морфология агрегатов: листоватые, тонкочешуйчатые; скрытокристаллические, сталактитообразные.

Агрегат диаспора

Минералы-спутники (парагенезис)**:** корунд, маргарит, хлоритоид, мусковит, гематит, рутил, гиббсит (гидраргиллит), бёмит, кианит, каолинит.

Диагностические признаки: листоватые агрегаты, отличается от гиббсита и слюд высокой твёрдостью.

Образование: редко в контактово-метасоматических и гидротермальных месторождениях; Часто в метаморфических породах как продукт метаморфизма бокситов в месторождениях наждака, на Урале: Косой Брод (около Екатеринбурга), иногда в кристаллических сланцах и среди мраморизованных известняков, по р. Борзовке (Кыштымский район). Часто в **экзогенных** месторождениях бокситов. Характерен для древних аллитизированных почв субтропиков и тропиков.

Применение: руда на алюминий.

БРУСИТ $Mg[OH_2]$

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы.

Подкласс Гидроокислы. Группа брусита

Название по фамилии Брус.

Примеси изоморфные: Mg частично замещается Fe^{2+} и Mn^{2+} реже Zn.

Разновидность: **немалит** – волокнистый асбестовидный; **манганбрусит** – буро-красный содержит Mn^{2+}, **ферробрусит** богат Fe^{2+}.

Свойства:

цвет редко бесцветный, белый, зеленоватый, коричневатый, серый, голубой, синий, жёлтый;

черта белая;

блеск на плоскостях спайности перламутровый, в изломе стеклянный;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает;

спайность весьма совершенная по {0001}. Тонкие листочки гибки;

твердость 2,5;

плотность (г/см^3) 2,3-2,4;

излом занозистый волокнистый слюдоподобный.

Форма выделения кристаллов: Сингония тригональная. Облик толстотаблитчатый, игольчатый.

Морфология агрегатов: листоватые талькоподобные; почковидные, гроздевидные, натёчные, волокнистые – **немалит**; редко зернистые.

Минералы-спутники (парагенезис): серпентин, карбонаты кальция и магния, арагонит, кальцит, гидромагнезит, периклаз, тальк.

Изменения: в поверхностных условиях в кислых средах карбонатизируется.

Диагностические признаки: от талька $Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2$, пирофиллита $Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2$ и гиббсита – $Al[OH]_3$ отличается по легкой растворимости в HCl.

Образование: часто в виде тонких жилок и примазок по трещинам в невыветрелых серпентинитах – продуктах гидротермального изменения богатых магнезией ультраосновных изверженных пород (дунитов, перидотитов) Урала, Кавказа и Сибири. Нередко в псевдоморфозах по нему, имеющих, гидротермальное происхождение. В низкотемпературных гидротермальных жилах, в серпентинитах, хлоритовых сланцах. При гидролизе растворённых соединений магния в резкощелочной среде. Иногда в метаморфизованных доломитах и известняках как продукт изменения периклаза. Немалит – известен в Баженовском месторождении (г. Асбест, к востоку от Екатеринбурга). В сильнощелочных почвах.

Применение: руда на магний.

МАНГАНИТ $Mn^{2+}Mn^{4+}O_2[OH]_2$,

или $MnO_2 \cdot Mn(OH)_2$ или $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ или γ-MnOOH

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы. Подкласс Гидроокислы

Синоним: коричневая руда

Примеси: SiO_2 до нескольких %, Fe_2O_3 до 1 %, незначительно Al_2O_3, CaO и др. **Гидроманганит** содержит H_2O. Избыточная часть воды – адсорбированная.

В природе существует в кристаллической и метаколлоидной модификациях.

Свойства:

цвет тёмно-серый, тёмно-бурый, коричневый, черный;
черта бурая, красновато-коричневая до чёрной;
блеск кристаллов полуметаллический, матовый в агрегатах;
прозрачность непрозрачный;
спайность совершенная по пинакоиду 010, несовершенная по 110 и 001;
твердость 4,0 (в землистых и рыхлых агрегатах падает до 1), *хрупкий;*
плотность (г/см^3) 4,3;
излом неровный.

Форма выделения кристаллов: Сингония моноклинная. Облик призматический, столбчатый по оси с. Грани {110} вертикально исштрихованы. Двойники по 011, 100.

Морфология агрегатов: зернистые, землистые, рыхлые, сыпучие; натёчные плотные сажисто-черные массы пачкающие руки; тонкокристаллические, оолиты, сферические конкреции, стяжения, корки; друзы.

Кристалл манганита

Форма агрегатов манганита

Минералы-спутники (парагенезис)**:** пиролюзит, псиломелан, барит, сидерит, браунит, кальцит.

Изменения: окисляясь превращается в скрытокристаллический, безводный MnO_2.

Диагностические признаки: у колломорфных богатых водой разностей цвет и черта бурые. В закрытой стеклянной трубке при нагревании выделяет воду. В концентрированной HCl растворяется с выделением хлора. От гетита отличается строением, от пиролюзита, псиломелана – цветом черты. От графита отличаются более высокой плотностью.

Образование: при недостатке кислорода в низкотемпературных гидротермальных месторождениях в виде друз кристаллов; иногда в отложениях горячих источников; чаще как экзогенный в осадочных месторождениях в виде оолитов и сплошных масс, между фациями пиролюзита и родохрозита. В остаточных глинах в виде желваков с радиально-лучистым строением.

Применение: руда на марганец. Сырье для получения ферромарганца и других сплавов с железом, употребляемых при выплавке сталей.

ПСИЛОМЕЛАН $mMnO \cdot nMnO_2 \cdot xH_2O$

Тип Кислородные соединения. Класс Окислы.

Подкласс Гидроокислы. Группа псиломелана

Название от греч. псилос – лысый, мелас – чёрный – «**черная стеклянная голова**».

Собирательное название для группы минералов марганца и их смесей – полиперманганатов (сложных гидратов) непостоянного состава, колломорфных и скрытокристаллических, обладающих высокой плотностью

Разновидности: **романешит** $(Ba,H_2O)_2(Mn^{4+},Mn^{3+})_5O_{10}$; **криптомелан** $K_2Mn_8O_{16}$; **голландит** $Ba_2Mn_8O_{16}$; **коронадит** $Pb_2Mn_8O_{16}$; **вад** – мягкие, землистые, порошковатые **разности** многих псиломеланов бурой или черной окраски.

Непостоянный состав характеризуется присутствием: H_2O 4-6 % (удаляется при температуре свыше 110°); BaO до нескольких %, K_2O, CaO, MgO, иногда PbO, ZnO, CoO, NiO, CuO, редко Li_2O, P_2O_5, As_2O_5, WO_3 (до 1, или до 5-8 % – **тунгомелан)**. В виде механических примесей: коллоидальные смеси гидроокислов марганца с гидроокислами SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 и органическими веществами.

Свойства:

цвет серовато-чёрный, буровато-черный, чёрный;
черта чёрная, иногда с сероватым оттенком;

блеск полуметаллический до алмазного, у рыхлых разностей матовый;
прозрачность непрозрачный;
спайность несовершенная отсутствует, совершенная по пинакоиду (010);
твёрдость 5,0-6,0 (в рыхлых агрегатах падает до 1); *хрупкий*;
плотность (г/см^3) 4,4-4,7;
излом раковистый.

Форма выделения кристаллов: Сингония моноклинная не однозначная, чаще ромбическая (?). Кристаллы редки.

Морфология агрегатов: землистые, рыхлые, сыпучие; концентрически-зональные почковидные (чёрная стеклянная голова), тонкокристаллические гроздевидные; конкреции концентрически-скорлуповатые; натёчные, плотные сажисто-черные массы пачкающие руки; оолиты, дендриты, дендритовидные налёты.

дендриты псиломелана в породе

Почковидный агрегат псиломелана – чёрная стеклянная голова

Изменения: окисляется, обезвоживается и образует пиролюзит.

Минералы-спутники (парагенезис): пиролюзит, манганит.

Диагностические признаки: точная диагностика с помощью химического анализа. От пиролюзита отличается менее жирной серо-чёрной чертой. От графита - более высокой плотностью. В соляной кислоте выделяет хлор.

Образование: Редко гидротермальное. Экзогенное, при окислении марганцевых руд (браунита, гаусманита), иногда силикатов и карбонатов марганца, при коагуляции гидроокислов марганца в виде натечных форм в пустотах и в виде плотных масс. Осадочное в виде прослоев плотных руд, оолитов, шарообразных конкреций. Вады, образуются в аккумулятивных восстановительных условиях, псиломеланы - в окислительных.

Применение: руда на марганец, для выплавки ферромарганца для сталей, чугунов.

Задание 4. Определение оксидов и гидроксидов

Оборудование и материалы. Набор минералов: кварц, халцедон, опал, гидрогетит, корунд, гематит, магнетит, пиролюзит. Шкалы твёрдости. Бисквиты. Предметные стёкла. Компас.

Содержание работы. Разделить минералы на две группы по блеску. Определите минералы внутри групп по другим свойствам.

1. С металлическим блеском (гематит, магнетит, пиролюзит). **Магнетит** на бисквите даёт чёрную черту и имеет магнитность. **Пиролюзит** имеет чёрную черту, но немагнитен. **Гематит** на бисквите оставляет вишнёво-красную черту.

2. С неметаллическим блеском (кварц, халцедон, опал, гидрогетит, корунд). **Гидрогетит** на бисквите даёт черту жёлтую или цвета охры. **Опал** не оставляет черты на бисквите, царапается ножом или кварцем, имеет восковой блеск и натёчные, аморфные агрегаты. **Корунд** царапает все минералы шкалы твёрдости с 1 по 8, легко оставляет царапину на ноже. **Кварц** и **халцедон** определяют по их высокой твёрдости, а друг от друга отличают по морфологии: кварц встречается в виде отдельных кристаллов, щёток, друз или мелкозернистых агрегатов, халцедон образует почковидные, корковидные и натёчные массы.

Описать минералы по форме таблицы 2 в рабочей тетради.

Соли кислородных кислот

Это самый большой раздел, включающий две трети всех минералов. В разделе преобладают силикаты, далее следуют сульфаты и фосфаты.

Соли бывают: **с водой** и без; **кислые** – содержат вместо одного металлического катиона протон H^{+1} (редкие в природе);
нормальные (**средние**): $Ca[CO_3]$ – кальцит, $Ca[SO_4]\bullet 2H_2O$ – гипс;
основные – с добавочными анионами: $[OH]^-$ – нейтрализует избыточный положительный заряд катионов, например, $Cu_2[CO_3][OH]_2$ – малахит; или $[OH]^-$, замещен: F^-, O^{2-} и Cl^- (с той же структурой);
двойные с разными ионами, изоморфно не замещающими или ограниченно замещающими друг друга. Например: $CaMg[CO_3]_2$ – доломит;
с **переменным составом** в них наблюдается как изовалентный, так и гетеровалентный изоморфизм, например: $(Mn,Fe)[CO_3]$ – Fe-родохрозит, $Ca_5[PO_4,SiO_4,SO_4]_3[F,OH]$ – силикосульфатный фторапатит (вилькеит).

В кристаллических решётках кислородные соли содержат **комплексные** анионы: $[NO_3]^{1-}$, $[CO_3]^{2-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, в которых катионы имеют малые радиусы, высокие заряды и ковалентно связаны с ионами кислорода. Связь ионов кислорода с центральными малыми катионами в комплексных анионах более прочная, чем с другими катионами, расположенными вне комплексных анионов. Поэтому комплексные ионы не распадаются при растворении солей. Анионы XO_4 ($[SO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[SiO_4]^{4-}$) тетраэдрические и близки к изометричным. Анионы XO_3 ($[NO_3]^{1-}$, $[CO_3]^{2-}$, BO_3) близки к плоским треугольникам, реже к тупым пирамидам (AsO_3), в которых ионы кислорода расположены в углах треугольника, а связывающий их катион – над его центром. Более сложные радикалы существуют у боратов и силикатов, т. е. у солей более слабых кислот.

Кристаллические решётки солей сильных кислот имеют ионные связи, в них роль простых анионов играют комплексные анионы. По физическим свойствам они близки к минералам – галогенидам.

Устойчивость кристаллических структур зависит от соотношения размеров катионов и комплексных анионов. Комплексные анионы $[SO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[SiO_4]^{4-}$ дают устойчивые соединения только с **крупными** катионами. Такие соединения являются труднорастворимыми, трудноплавкими и труднолетучими. Так, двухвалентный анион $[SO_4]^{2-}$ образует с крупными двухвалентными катионами устойчивые соединения (сульфаты): $BaSO_4$ – барит и $PbSO_4$ – англезит. В баритах возможна изоморфная примесь с подобными Ra^{2+}, Ba^{2+}.

Двухвалентные катионы с **малыми** радиусами, образуют только **водные сульфаты**, кристаллизующиеся при низких температурах в

последние стадии кристаллизации растворов. Часто водные соли содержат 2, 4, 6 и 7 молекул H_2O. В соединении $Ni[SO_4]•6H_2O$ катион Ni^{2+} окружен шестью электрически нейтральными молекулами воды. Это увеличивает объем катиона Ni^{2+}, и постройка соединения с участием крупных анионов $[SO_4]^{2-}$ становится возможной. Такие водные соли быстро растворяются и легко обезвоживаются, а кристаллические решётки их претерпевают перестройки или разрушаются.

Средний по размерам катион Ca^{2+} образует безводный сульфат $Ca[SO_4]$ (ангидрит), но в присутствии воды он даёт устойчивое водное соединение $Ca[SO_4]•2H_2O$ (гипс), который обладает слоистой структурой, где молекулы H_2O располагаются между листами, сложенными ионами Ca^{2+} и $[SO_4]^2$. Этим определяется весьма совершенная спайность кристаллов гипса в данном направлении.

Трёхвалентный анион $[PO_4]^{3-}$ образует устойчивые кристаллические структуры с **крупными** трёхвалентными катионами Ce и La – $(Ce,La...)[PO_4]$ (монацит). При разрушении горных пород монацит переходит в россыпи. Менее стойкий фосфат $Y[PO_4]$ (ксенотим) встречается реже.

Фосфаты **малых** трехвалентных катионов (Al, Fe^{3+}, Mn^{3+}) в природе представлены водными солями.

Для аниона $[SiO_4]^{4-}$ стойкими являются соединения с **крупными** четырехвалентными катионами (Zr^{4+}, Th^{4+} не редко с изоморфной примесью урана U^{4+}): циркон – $Zr[SiO_4]$ и торит – $(Th,U)[SiO_4]$.

Торит и его разновидности разрушаются только при радиоактивном распаде. Не радиоактивный стойкий циркон, широко встречается в виде окатанных зерен в россыпях и осадочных породах разных возрастов.

Значение. Минералы – соли кислородных кислот в почвах часто являются примесями к глинистым минералам и имеют большое диагностическое значение. Их количество, форма выделения, характер расположения и превращения отражают почвообразовательные процессы.

Соли кислородных кислот систематизируют по кислотным радикалам (по комплексным анионам). Выделяют следующие классы:

5. Нитраты.
6. Карбонаты.
7. Сульфаты.
8. Фосфаты и другие.
9. Силикаты и алюмосиликаты.
10. Хроматы и другие.
11. Бораты.

Класс 5. Нитраты

Класс нитраты – объединяет минералы производные солей азотной кислоты – HNO_3. За минералами этого класса закрепилось название «селитры».

Распространенность: В этом классе выделяют 9 минералов. Наиболее распространены нитраты щелочей калиевая (индийская) KNO_3 и натриевая (чилийская) $NaNO_3$ селитры. Реже встречаются нитраты аммония и щелочных земель – Mg, Ca и Ba. В пустынях в зонах окисления медных месторождений встречаются редкие нитраты Cu сложного состава. Например, ликазит $Cu_{16}(OH)_7[NO_3]_2$. Известны также соединения нитратов с гидратами и солями других кислот. Например, даранскит $Na_3(H_2O)[SO_4][NO_3]$.

Образование: В земной коре азот находится в виде комплексных ионов $[NO_3]^{1-}$, $[NH_4]^{1+}$, а в атмосфере в виде газа N_2. Нитраты из-за лёгкой растворимости в воде, в природе встречаются редко, только в очень сухом и жарком климате пустынь, например, в пустынях Чили. Образуются нитраты исключительно при экзогенных процессах. Установлено, что источником азота в нитратах является азот воздуха. Азот окисляется в основном биогенным путём с помощью бактерий в почвах, а также при разложении органического вещества. Также возможно его окисление до NO_2 благодаря грозовым разрядам атмосферного электричества (на высоких плоскогорьях).

Значение: Селитры являются ценными минеральными удобрениями, так как содержащийся в них калий и азот служат источником питания растений. В настоящее время существует промышленный способ получения азотистых соединений (аммиака и азотной кислоты) синтетическим путем из азота воздуха в присутствии катализаторов. В связи с этим добыча селитры в разных странах на экспорт резко сократилась. Но для удовлетворения нужд местной промышленности месторождения селитры достаточно актуальны.

НАТРИЕВАЯ СЕЛИТРА $Na[NO_3]$

Тип Кислородные соединения. Класс Нитраты.

Синоним: чилийская селитра; нитронатрит.

Свойства:

цвет бесцветный, белый, серый, красновато-бурый, лимонно-желтый;
черта белая (нет);
блеск стеклянный;
прозрачность прозрачный;
спайность совершенная по ромбоэдру {1011};

твёрдость 1,5-2,0; *хрупкая*;
плотность (г/см^3) 2,2-2,3;
излом раковистый;
вкус освежающий, солоноватый.

Форма выделения кристаллов: Сингония тригональная. Облик ромбоэдрический. Двойники по (0112), а также по (0001), (0221), (1011).

Морфология агрегатов: сплошные зернистые массы, корки, выцветы.

Агрегаты натриевой селитры

Изменения: легко растворяется в воде.

Минералы-спутники (парагенезис)**:** калиевая селитра, нитрокальцит, гипс, мирабилит (водный сульфат натрия), галит, изредка иодаты, эпсомит.

Диагностические признаки: легко плавится, окрашивая пламя в желтый цвет (Na). Легко растворяется в воде. Вкус слегка солоноватый, охлаждающий, освежающий.

Образование исключительно экзогенное: в сухом жарком климате пустынь, лишённых растительности, при биохимическом разложении (окислении) азотсодержащих органических веществ (продукты жизнедеятельности и отбросы птиц – гуано и животных) бактериями, а также за счёт микроводорослей, нитробактерий и пр. Редкие атмосферные осадки (дожди) смывают образовавшуюся селитру в ложбины, где со временем формируются селитряные солончаки или даже сплошные скопления селитры. Месторождения натриевой селитры находятся в пустыне с жарким сухим климатом (один дождь выпадает раз в 4-5 лет) на высокогорном плато в Чили у подножия горной цепи Кордильер.

Применение: лучшее азотное минеральное удобрение; сильный окислитель в металлургии при переработке никелевых руд; в стекольной промышленности для очистки стекла; в пищевой промышленности – при

консервировании рыбы, мяса; для изготовления черного пороха и различных взрывчатых веществ.

КАЛИЕВАЯ СЕЛИТРА KNO_3

Тип Кислородные соединения. Класс Нитраты.

Синоним: индийская селитра; нитрокалит.

Свойства:

цвет бесцветный, белый;
черта белая (нет);
блеск стеклянный;
прозрачность прозрачный;
спайность совершенная по 011 и 010;
твёрдость 2,0; *хрупкая*;
плотность (г/см^3) 2,0-2,1;
излом раковистый, неровный;
вкус солёный.

Форма выделения кристаллов: Сингония ромбическая. Облик игольчатый.

Морфология агрегатов: зернистые, землистые пучки, рыхлые белые корочки, выцветы.

Изменения: легко растворяется в воде.

Минералы-спутники (парагенезис**):** натриевая селитра, нитрокальцит, гипс, мирабилит (водный сульфат натрия), галит.

Диагностические признаки: Легко растворяется в воде. Вкус солёный.

Образование исключительно экзогенное: калиевая селитра более часто встречается, чем натриевая селитра. Раньше в больших объёмах разрабатывалась в Индии (месторождения выработаны). В засушливых районах виде выцветов и корок широко распространена на известковых почвах в связи с деятельностью некоторых бактерий. Небольшие месторождения, калиевой селитры, в виде пухлых селитряных солончаков на холмах и в ложбинах, распространены в Казахстане (Закаспий) и в Средней Азии. Корки и выцветы селитры появляются в засушливые месяцы при разложении и нитрификации отбросов древних городов и крепостей, а также тех микроводорослей и нитробактерий, которые развиваются на глинобитных стенах древних построек. В горных частях Алтая, Крыма и в других местах скопления селитры явно животного происхождения связаны с пастбищами и стойбищами скота.

Применение: лучшее азотное и калийное минеральное удобрение.

Класс 6. Карбонаты

Класс карбонаты объединяет минералы – соединения угольной кислоты H_2CO_3 с литофильными (Na, Ca, Mg, Sr, Ba), халькофильными (Zn, Cu, Pb, Bi) и сидерофильными (Fe, Mn) элементами. Главные катионы карбонатов могут иметь добавочные анионы $[OH]^{1-}$ и Cl^{1-}.

Двухвалентные катионы металлов со средними и большими радиусами: Mg, Ca, Sr, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Ba и другие, иногда с дополнительными анионами $[OH]^{1-}$ и Cl^{1-}, дают устойчивые соединения с анионом $[CO_3]^{2-}$.

Одновалентные катионы со средним и большим размером радиуса (Na, K, NH_4) образуют безводные кислые карбонаты, то есть в состав также входит катион H^{1+}. Водные карбонаты характерны для Mg^{2+}, склонного к гидратации в водных средах.

Трёхвалентные металлы редких земель образуют карбонаты с дополнительным анионом F^{1-}. Трёхвалентный катион Al^{3+} с малым радиусом в карбонатах редок и встречается в виде двойных водных солей в сочетании с двухвалентными металлами (Cu, Pb).

Шестивалентный уран дает редкий безводный карбонат с добавочным анионом O^{2-} – $UO_2(CO_3)$ (рёзерфордит). Остальные известные карбонаты урана являются водными.

Классификация. Класс Карбонаты делится на подклассы: безводные карбонаты и водные карбонаты. К безводным карбонатам относится:

Группа кальцита: минералы: ***кальцит***, ***сидерит***, ***магнезит***, ***доломит***, ***смитсонит***, которые часто образуют изоморфные смеси: Mg, Zn и Fe^{2+} замещают друг друга.

Группа арагонита: минералы ***арагонит*** и ***церуссит***.

Группа малахита: минералы ***малахит*** и ***азурит***.

К водным карбонатам относится: ***сода*** (натрон).

Распространенность. Карбонаты широко распространены в верхней части земной коры и составляют 1,5 % от её массы, известно около 100 минералов. Наиболее распространены карбонаты Ca, Mg, Fe, реже встречаются карбонаты, Zn, Pb, Mn и др. Кальцит $Ca[CO_3]$ и доломит $CaMg[CO_3]_2$ являются породообразующими минералами. Кальцит часто слагает мощные толщи известняков (нередко доломитизированные) осадочно-морского происхождения и мраморы метаморфического генезиса. Карбонаты – распространённые спутники рудных минералов, и сами являются рудами важных металлов, например, марганца (в виде родохрозита) и железа (в виде сидерита).

Образование: чаще экзогенное, осадочное биогенное и хемогенное (известняки, доломиты, сода); в корах выветривания (магнезит) и зонах

окисления полиметаллических месторождений (малахит, азурит, смитсонит, церуссит); реже эндогенное – магматическое (карбонатиты); гидротермальное (кальцит, сидерит, анкерит); метасоматическое и метаморфическое (магнезит, сидерит).

Особенности строения кристаллической решётки. Основа структуры карбонатов – плоский треугольник $[CO_3]^{2-}$, у которого углерод находится в тройной координации относительно атомов кислорода. Группы $[CO_3]^{2-}$ изолированы и соединяются через катионы или дополнительные анионы $(OH)^-$, F^-, Cl^-. Плоские группы $[CO_3]^{2-}$ расположены либо в виде взаимопараллельных слоёв и цепочек, либо в другом симметричном порядке.

Карбонаты двухвалентных металлов, в порядке возрастания ионных радиусов образуют морфотропный ряд: Mg 0,74; Zn 0,83; Fe^{2+} 0,80; Mn^{2+} 0,91; **Ca 1,04**; Sr 1,20; Pb 1,26; Ba 1,38.

Катионы с меньшим радиусом, чем Ca, образуют изоморфные ряды минералов, кристаллизующихся в **тригональной** сингонии, а катионы с большим радиусом, чем у Ca, образуют карбонаты **ромбической** сингонии. Сам же карбонат кальция – диморфный, то есть кристаллизуется в обоих сингониях (кальцит в тригональной, а арагонит в ромбической).

Для минералов группы кальцита характерны изоморфные смеси и двойные соли. Замещают друг друга Mg, Zn и Fe^{2+}, согласно близким размерам радиусов катионов. Непрерывный ряд изоморфных смесей образуют карбонаты Fe^{2+} и Mn^{2+}. Кальций и Mn^{2+} из-за большей величины ионного радиуса в отличие от предыдущих катионов образуют только двойные соли с ними. Кальцит $CaCO_3$, образует изоморфный ряд с $MnCO_3$ и неполные ряды с $FeCO_3$, $ZnCO_3$, $CoCO_3$, $MgCO_3$.

Ионы кальция и магния (или другие малые катионы) в решётках располагаются попеременно вдоль тройной оси. Поэтому симметрия двойных солей кальцитового ряда немного снижается, так как исчезают двойные оси, проходящие через центральный ион углерода и кислородные ионы, с ним связанные.

Физические свойства: безводные карбонаты имеют низкую твёрдость от 3 до 5; средняя плотность, совершенная спайность; кристаллизуются в тригональной, ромбической, реже в моноклинной сингониях. Карбонаты щелочей и бикарбонаты катионов с малыми радиусами (например, Mg^{2+}, Co^{2+}), или с очень большими размерами (например, Ba^{2+}) хорошо растворимы в воде. Большая часть карбонатов белые, бесцветные или слабо окрашены механическими примесями. Цвет ярких карбонатов зависит от хромофоров: Cu – зелёный, синий, Fe – желтовато-бурый, Mn – розовый; Карбонаты кальция бурно реагируют «вскипают» с разбавленной

10 % HCl соляной кислотой (в том числе в почвах): $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2CO_3$; H_2CO_3 разлагается на H_2O и CO_2

Значение в почвообразовании. «Вскипание» карбонатов – зональная особенность чернозёмов и каштановых почв. Глубина залегания карбонатов кальция – диагностический признак типа чернозёмов.

В таёжно-лесной зоне свободные карбонаты кальция и магния подавляют зональный подзолистый процесс почвообразования. Поэтому на карбонатных почвообразующих породах: элювии известняков и доломитов, мергелей, карбонатных пермских глинах, на карбонатных моренных отложениях формируются интразональные дерново-карбонатные почвы с повышенной гумусированностью.

Кислые болотные и дерново-подзолистые почвы, используемые в сельском хозяйстве, нейтрализуют внося известь содержащую кальцит.

Сода встречается в повышенных концентрациях в засолённых почвах степной, сухостепной зон, приводя к повышенной щёлочности почвенного раствора, резко ухудшающей условия роста растений.

КАЛЬЦИТ $Ca[CO_3]$

Тип Кислородные соединения.

Подкласс безводные Карбонаты. Группа кальцита

Название calx, род. пад. Calcic – известь.

Синоним: известковый шпат.

Примеси изоморфные: Mg, Fe, Mn до 8 %, реже Zn до 2 %, Sr.

Разновидности: исландский шпат – бесцветный, прозрачный; **атласный шпат** (жилковатый, асбестовидный кальцит) – волокна перпендикулярны стенкам трещин в породах, блеск шелковистый; **люблинит** войлокоподобный, типичен для почв.

Свойства:

цвет прозрачный (исландский шпат); белый, серый; с Ni – зеленый, с Co, Mn – розовый, Fe – желтоватый, буроватый; с включениями пирита – синеватый и зеленоватый цвет; хлорита и малахита – зеленый; углистого вещества – черный;

черта белая;

блеск стеклянный до перламутрового;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивающий;

спайность совершенная по ромбоэдру;

твёрдость 3,0, царапается иглой; *хрупкий*;

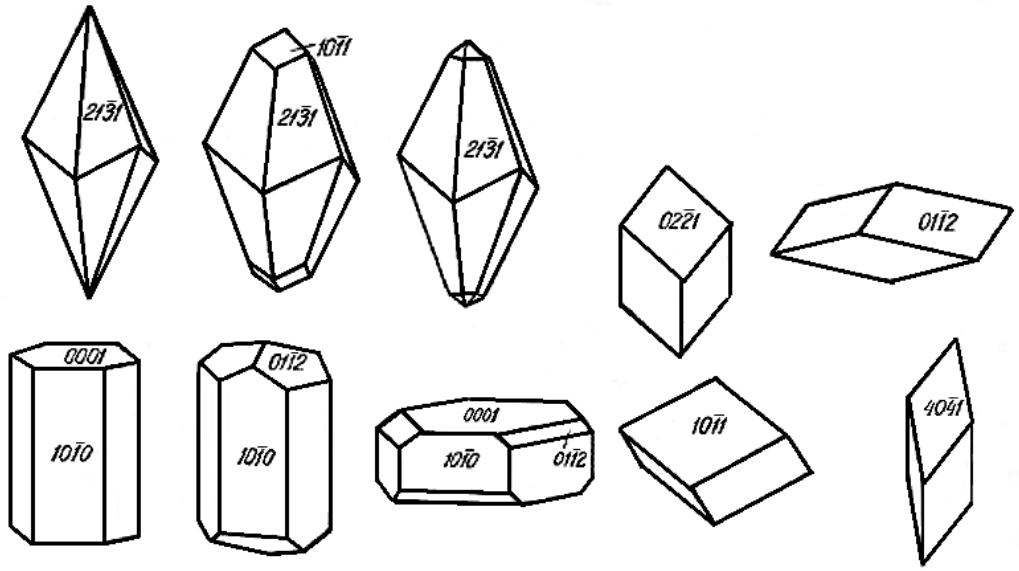
плотность (г/см^3) 2,7;

излом ступенчатый;

вскипает с 10% HCl.

Форма выделения кристаллов: $L_6^3 3L^2 3PC$. Сингония тригональная. Облик скаленоэдрический, ромбоэдрический (кристаллы чаще острые, чем тупые), реже таблитчатый, пластинчатый, столбчатый, призматический. Встречается несколько сотен простых форм граней, но чаще призмы 1010; ромбоэдров 1011 (спайный ромбоэдр), 0112, 0221, 4041; скаленоэдра 2131, пинакоида 0001 и др. Двойники по граням пинакоида 0001, по тупому ромбоэдру 0112 (полисинтетические двойники в мраморах и смятых известняках), реже по спайному ромбоэдру 1011. Деформационные двойники.

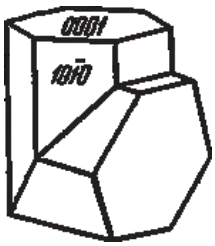
Габитус кристаллов кальцита:



скаленоэдрический

ромбоэдрический

таблитчатый



Двойник кальцита по 1011

Двойник кальцита по 0001

Морфология агрегатов: сплошные крупнозернистые массы (мрамор); плотные скрытокристаллические (известняки); рыхлые (мел); ноздреватые (известковый туф или травертин); оолитовые (икряной камень); натечные сталактиты и сталагмиты, друзы, щётки, корки, налёты, мучнистые, в почвах карбонатные стяжения (орляки, погремки, дутики, журавчики, белоглазка, псевдомицелий).

Друзы кальцита

Изменения: легко выщелачивается водами, богатыми углекислотой.

Диагностические признаки: спайность, низкая твердость, бурная реакция с HCl.

Образование: биогенно-, хемогенно-осадочное; гидротермальное; магматическое (карбонатиты); контактово-метасоматическое.

Применение: в сельском хозяйстве; химическая, и строительная промышленность, поделочный камень. Исландский шпат – для изготовления оптических приборов.

МАГНЕЗИТ $Mg[CO_3]$

Тип Кислородные соединения. Подкласс безводные Карбонаты.

Группа кальцита

Название по области Магнезиа в Фессалии, Греция.

Синоним: магнезиальный или магнезитовый шпат

Примеси изоморфные: Fe, иногда Mn, Ca.

Разновидности: Кристаллический – «рябчиковой» окраски зернистые агрегаты; **Аморфный** – скрытокристаллические, белые, фарфоровидные, мелоподобные сыпучие массы, похожие по форме на цветную капусту. Изоморфный ряд $Mg[CO_3]$ – $Fe[CO_3]$ члены ряда $(Mg,Fe)[CO_3]$: **брейнерит** $Fe[CO_3]$ до 30 %; **мезитит** 30-50 %; **пистомезит** 50-70 %. Неполные ряды $Mg[CO_3]$ – $Mn[CO_3]$ и $Mg[CO_3]$ – $Ca[CO_3]$.

Свойства:

цвет бесцветный; кристаллический – пёстрый: серо-белый; снежно-белый, жёлтый, серый, коричневый;

черта белая;

блеск в скрытокристаллических агрегатах – восковый, матовый, в других стеклянный;

прозрачность прозрачный и полупрозрачный;

спайность совершенная по ромбоэдру 1011;

твердость 3,5-4,5, *хрупок*;

плотность (г/см^3) 3,0;

излом раковистый у аморфных форм, ступенчатый у кристаллических;

излом раковистый, неровный, ступенчатый;

реакция с горячей HCl слабая в порошке.

Форма выделения кристаллов: $L^3{}_6L^2 3PC$. Сингония тригональная. Облик ромбоэдрический, редко призматический, таблитчатый, скаленоэдрический.

Морфология агрегатов: кристаллические крупнозернистые массы, фарфоровидные скрытокристаллические массы; землистые, грубоволокнистые, натёчные.

Кристаллическая и аморфная разновидности магнезита

Минералы-спутники: (парагенезис) опал, доломит, гидроокислы железа.

Диагностические признаки: спайность по ромбоэдру (кристаллические разности), пестрая окраска, **реакция с HCl только при нагревании в порошке**. От доломита, анкерита и других карбонатов отличим только с помощью оптических и химических исследований.

Образование: Аморфный магнезит при выветривании (окислении и гидролизе) магнезиальных силикатов ультраосновных пород (в зоне застоя грунтовых вод древней коры выветривания сильно выщелоченных

трещиноватых пористых серпентинитов). Месторождение Халиловское (Ю. Урал); Гидротермально-метасоматическим путём образуется кристаллический крупнозернистый магнезит при выщелачивании магнезии из доломитизированных толщ осадочного происхождения горячими щелочными растворами. Крупнозернистые агрегаты магнезита залегают в Саткинском месторождении на западном склоне Южного Урала (в 50 км к юго-западу от Златоуста). Редко осадочное, в соле- и гипсоносных осадочных толщах **гидромагнезит** $5MgO•4CO_2•5H_2O$.

Применение: производство огнеупорных кирпичей, абразивных точильных кругов, электроизоляторов, металлического магния; в строительстве, в фармацевтике, в бумажном, сахарном, резиновом производствах; в химической промышленности.

ДОЛОМИТ $CaMg[CO_3]_2$ или $CaCO_3•MgCO_3$

Тип Кислородные соединения.

Подкласс безводные Карбонаты. Группа кальцита

Название по фамилии Доломье.

Примеси изоморфные: Mg замещает: Fe^{2+}; Mn^{2+}, Zn, Ni, Pb, в красном доломите Co до 7,5 %; механические: включения битумов и др.

Разновидности: грейнерит содержит Mn 8-9 %; **броссит** богат Fe.

Свойства:

цвет бесцветный; белый, с тонами серого, желтого; примесь гидрооксидов Fe даёт бурую окраску, Mn - розовую, Cr – зелёную;

черта белая; *блеск* стеклянный, перламутровый;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает;

спайность совершенная по ромбоэдру 1011;

твёрдость 3,5-4,0, *хрупок*;

плотность (г/см^3) 1,8-2,9;

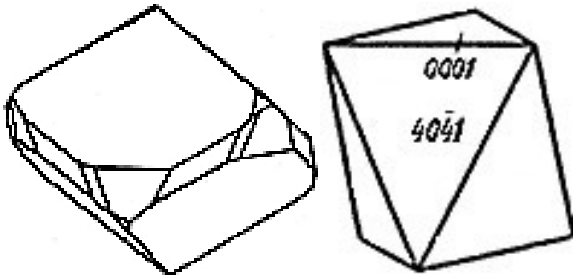
излом ступенчатый, раковистый;

с нагретой HCl реагирует в порошке, с холодной слабо.

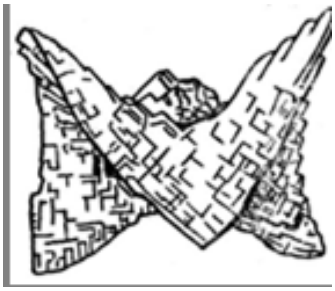
Форма выделения кристаллов: L^3_6C. Сингония тригональная. Облик призматический, таблитчатый, ромбоэдрический 1011 с седлообразно изогнутыми гранями за счёт деформации кристаллической решётки минерала из-за одновременного вхождения в состав Ca и Mg. Встречаются сферокристаллы с искривленными поверхностями спайности. Двойники прорастания 1010, 1120 и полисинтетические двойники по 1011, 0221.

Морфология агрегатов: кристаллически-зернистые, пористые, реже почковидные, ячеистые, волокнистые, шаровидные сферолиты.

Кристаллы доломита:



плоскогранные



расщепленные, седловидные

кристаллически-зернистый агрегат доломита

Изменения: выветриваясь медленно растворяется, разрушается и превращается в рыхлую тонкозернистую массу; если содержит Fe, то легко разлагается с образованием гидроокислов.

Минералы спутники (парагенезис): магнезит, кальцит, сульфиды, гипс, флюорит, барит, кварц.

Диагностические признаки: спайность по ромбоэдру, ромбоэдрический облик, с нагретой 10 % HCl реагирует только в порошке. Без химического анализа и измерения оптических констант отличить от анкерита и сидерита невозможно.

Образование: при переработке гидротермальными растворами доломитизированных известняков; путём метасоматического замещения известняков. В экзогенных условиях при выветривании ультраосновных пород серпентинитов; часто хемогенно-осадочное: в оторванных от моря бассейнах, сухом и жарком климате при повышенном содержании $MgCl_2$; доломитизация кальцита в бассейнах лагунного типа. Месторождения

вдоль западного и восточного склонов Урала, на берегах Волги, приурочены к карбонатным толщам докембрийского и пермского возраста.

Применение: в сельском хозяйстве; изготовление строительного камня, вяжущих веществ, термоизоляционного материала в смеси с асбестом; в металлургии в качестве огнеупорного материала и флюса; в химической и ряде других отраслей промышленности.

СИДЕРИТ $Fe[CO_3]$

Тип Кислородные соединения.

Подкласс безводные Карбонаты. Группа кальцита

Название от греч. сидерос – железо.

Синоним: железный шпат.

Примеси изоморфные: Mg, Mn, Ca и Co.

Разновидности: сферосидерит – шаровидные конкреции со скрытокристаллическим или радиально-лучистым строением. Члены изоморфного ряда $Fe[CO_3]$ – $Mn[CO_3]$ содержащие Mn – **манганосидерит** и **олигонит** $(Fe,Mn)CO_3$. Член изоморфного ряда $Fe[CO_3]$ – $Mg[CO_3]$ богатый Mg – **сидероплезит**. Член прерывистого изоморфного ряда $Fe[CO_3]$ – $Ca[CO_3]$ содержащий Ca – **сидеродот**. Члены прерывистого изоморфного ряда $Fe[CO_3]$ – $Co[CO_3]$ содержащие Co – **кобальтолигонит**, **кобальтсферосидерит**.

Свойства:

цвет в свежем состоянии сероватый, желтовато-, зеленовато-белый, с буроватым оттенком. Выветриваясь, быстро буреет до коричневого;

черта белая;

блеск граней стеклянный, до алмазного, у агрегатов тусклый;

прозрачность полупрозрачный просвечивает, просвечивает по краям, непрозрачный;

спайность совершенная по ромбоэдру 1011;

твёрдость 4,0-4,5; *хрупок*;

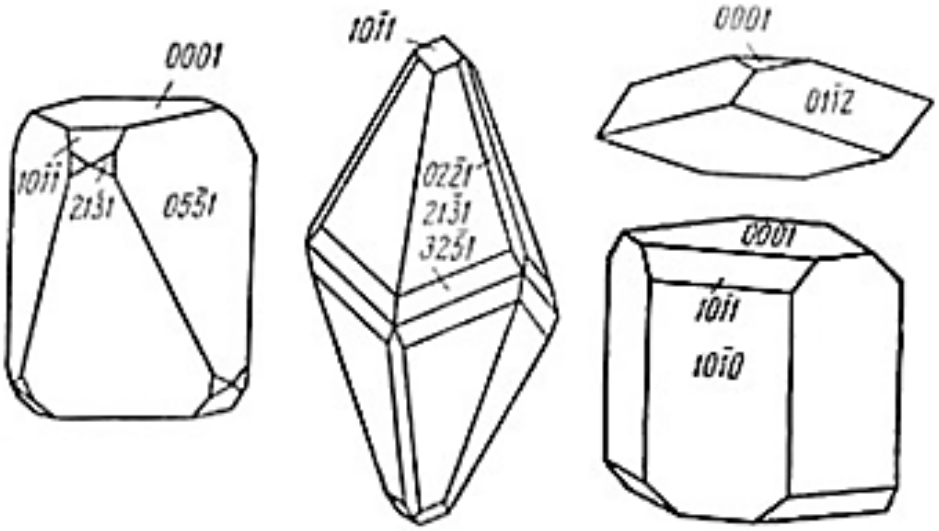
плотность (г/см^3) 3,9;

излом ступенчатый;

реагирует с горячей HCl в порошке оставляя желто-зеленое пятно солей железа.

Форма выделения кристаллов: $L_6^3L^23PC$. Сингония тригональная. Облик таблитчатый, призматический, скаленоэдрический, ромбоэдрический. Грани ромбоэдра {1011} часто искривлены, имеют чешуеобразную поверхность, и седловидные изгибы. Двойники по 0112 полисинтетические и по 0001.

Морфология агрегатов: кристаллически-зернистые; гроздевидные; шаровидные конкреции (сферосидерит) со скрытокристаллическим или радиально-лучистым строением; оолиты; натёчные, землистые массы.



Габитус кристаллов сидерита

Кристаллы сидерита ромбоэдрические и пластинчатые из взаимоперекрывающихся чешуек

шаровидные конкреции сидерита (сферосидерит) со скрытокристаллическим или радиально-лучистым строением

Изменения: При выветривании разлагается до бурого лимонита.

Минералы-спутники: магнетит, гематит, сульфиды: пирротин, халькопирит, пеннин.

Диагностические признаки: совершенная спайность по ромбоэдру; реакция в порошке с горячей HCl бурная с окрашиванием в зеленовато-желтый цвет за счёт образования $FeCl_3$; цвет выветрелых образцов буро-желтый за счёт железа; раствор красной кровяной соли 1 % $K_3Fe(CN)_6$, подкисленный каплями HCl, даёт на поверхности сидерита темно-синюю пленку турнбулевой сини.

Образование в восстановительных условиях: низкотемпературное гидротермальное, в жилах, в известняках – метасоматическим путём; хемогенно-осадочное в лагунах или заливах морских бассейнов, при разложении органики с образованием углекислоты и сероводорода за счет белковых веществ. В корах выветривания.

Применение: руда на железо.

МАЛАХИТ $Cu_2[CO_3](OH)_2$ или **$Cu[CO_3]•Cu[OH]_2$**

Тип Кислородные соединения.

Подкласс безводные Карбонаты. Группа Малахита

Название от греч. маляхэ – «мальва» – растение, по сходству цвета.

Примеси механические: незначительно CaO, Fe_2O_3, SiO_2 и др.

Свойства:

цвет ярко-зеленый, темно-зеленый, травяно-зеленый;

черта бледно-зеленая;

блеск кристаллов алмазный, стеклянный; волокнистых агрегатов – шелковистый, бархатный;

прозрачность полупрозрачный, просвечивает;

спайность совершенная по 201, 001, средняя по 010;

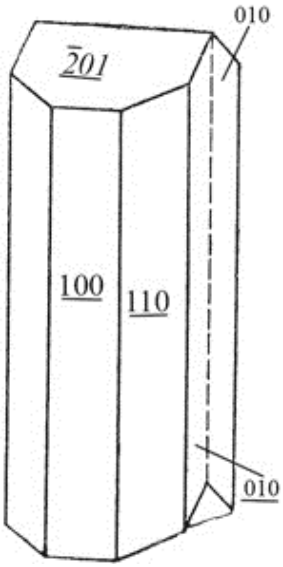
твёрдость 3,5-4,0; *хрупок*;

плотность (г/см^3) 4,0;

излом полураковистый, неровный;

реагирует с холодной HCl.

Форма выделения кристаллов: L_2PC. Сингония моноклинная. Кристаллы редки. Облик коротко- и длиннопризматический до игольчатого, псевдогексагональный. Призматические кристаллы часто сдвойникованы. Двойники по 100, часты прорастания, иногда полисинтетические.



Двойник призматических кристаллов малахита по 100

Морфология агрегатов: землистые (медная зелень), натёчные: гроздевидной, почковидной, округлой формы (стеклянные головы) с радиально-лучистым, волокнистым, концентрически-зональным строением; налёты, присыпки, примазки; за счёт двойникования игольчатых кристаллов розетки и пучки; псевдоморфозы.

Малахитовая почка

срез почки малахита

Минералы-спутники (парагенезис): кальцит, халькопирит, халькозин, азурит, куприт, тенорит, атакамит, самородная медь, лимонит, хризоколла.

Диагностические признаки: цвет; реакция с HCl; почковидные формы, радиально-лучистого строения. От хризоколлы (гидросиликата Cu),

псевдомалахита (фосфата Cu) отличим по реакции с HCl (бурно вскипает, выделяя углекислоту).

Образование: в зонах окисления медных сульфидных руд, залегающих в известняках; растворы сульфатов меди, в щелочной среде известняков гидролизуются, и реагируют с бикарбонатными растворами. При реакции раствора сульфата или гидрата меди с CO_2 воздуха. При выносе из зоны окисления отлагается в цементе медистых песчаников; из горячих источников (в виде цемента в конгломератах). Месторождения Урала (выработаны): Меднорудянское у Нижнего Тагила (колонны Исаакиевского собора в Санкт-Петербурге, малахитовый зал Зимнего дворца, столы Эрмитажа и др.), и Гумешевское к юго-западу от Екатеринбурга (глыба весом 1,5 т. в музее Санкт-Петербургского горного института).

Применение: поделочный камень, руда на медь, изготовление красок.

АЗУРИТ $Cu_3[CO_3]_2(OH)_2$ или **$2Cu[CO_3]\bullet Cu[OH]_2$**

Тип Кислородные соединения.

Подкласс безводные Карбонаты. Группа Малахита

Название от франц. l'azur - лазурный, голубой; от араб. lazaward – голубой камень.

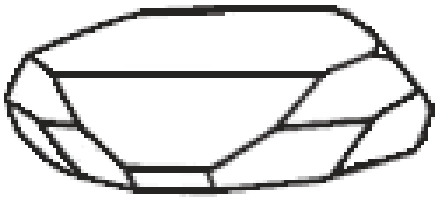
Синоним: медная лазурь.

Примеси: кристаллы химически чисты, редко чешуйки вторичного самородного золота (Березовское месторождение, Урал).

Свойства:

цвет лазурно-, индигово-, темно-, светло-синий, землистые массы голубые
черта голубая;
блеск стеклянный;
прозрачность прозрачный, просвечивает, непрозрачный;
спайность по 001 совершенная, по 100 средняя, по 110 несовершенная;
твёрдость 3,5-4,0; *хрупок*;
плотность (г/см^3) 3,8;
излом у плотных агрегатов полураковистый до неровного;
реагирует с холодной HCl.

Форма выделения кристаллов: L^2PC. Сингония моноклинная. Облик короткостолбчатый, короткопризматический, игольчатый, толстотаблитчатый, изометрический, псевдоромбоэдрический.



Кристалл азурита

Землистые агрегаты азурита

Морфология агрегатов: сплошные зернистые, землистые массы («медная синь»); налёты, присыпки, примазки, корки; радиально-лучистые агрегаты, друзы с мелкими кристаллами

Изменения: менее устойчив, и замещается малахитом (псевдоморфозы малахита исключительно скрытокристаллического по кристалликам азурита).

Минералы-спутники (парагенезис): кальцит, малахит, халькопирит, халькозин, куприт, тенорит, самородная медь, лимонит, хризоколла.

Диагностические признаки: синий цвет; реагирует с HCl; парагенезис.

Образование: в зонах окисления медьсодержащих руд замещает карбонатные породы; из зоны окисления может выноситься и отлагаться в цементе других пород (медистые песчаники); из горячих источников (в виде цемента в конгломератах).

Применение: изготовление синей краски, руда на медь.

СОДА $Na_2[CO_3]•10H_2O$

Тип Кислородные соединения. Подкласс водные Карбонаты

Название от итал. – soda, solidum – твёрдый, плотный.

Синоним натрон – назван по составу.

Примеси механические: легкорастворимые соли натрия.

Свойства:

цвет бесцветный, белый, серый;
черта бесцветная;
блеск стеклянный;
прозрачность непрозрачная;
спайность совершенная по 001, 100, несовершенная по 010;
твёрдость 1,0-1,5;
плотность (г/см^3) 1,42-1,48;

излом раковистый;
легко растворяется в воде, *вкус* щелочной.

Форма выделения кристаллов: L^2PC. Сингония моноклинная. Облик ромбоидальных таблиц, (искусственных кристаллов) таблитчатый. Двойники по 001.

Морфология агрегатов: кристаллические, зернистые, рыхлые, выцветы.

агрегаты соды

Минералы спутники (парагенезис): трона $Na_3[H(CO_3)_2]\times 2H_2O$, термонатрит $Na_2CO_3 * H_2O$, галит, мирабилит, гипс.

Диагностические признаки: Растворима в воде. Реагирует с 10 % HCl с бурным выделением углекислого газа. На воздухе быстро теряет воду и белеет. При слабом нагревании, плавится, вернее, растворяется в собственной кристаллизационной воде, выделяя термонатрит ($Na_2CO_3 \bullet H_2O$). Пламя окрашивается в желтый цвет (реакция на натрий).

Образование экзогенное: в соляных и содовых озёрах богатых Na, при избытке CO_2 в растворе. Сода образуется при реакции обменного разложения Na_2SO_4 с приносимым бикарбонатом кальция – $Ca[HCO_3]_2$. Биохимическим путём, сода формируется при восстановлении сульфатов микроорганизмами и последующем воздействии углекислоты с выделением H_2S по реакциям:

$$Na_2SO_4 \rightarrow Na_2S+O_4;$$
$$Na_2S + H_2O + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2S\uparrow.$$

Содовые озера распространены в Азиатской части России. В Доронинском содовом озере (Восточная Сибирь). Соду выделяют озера Кулундинской степи к югу от ст. Кулунда (Северный Казахстан): Петуховские и Михайловские озера. Садка соды в них начинается осенью, при понижении температуры (зимой она добывается со дна озер). В виде

снежно-белых выцветов и налетов сода выделяется на поверхности рыхлых горных пород и почв при сухом, жарком климате. Также часто наблюдают выцветы соды на лавах.

Применение: соду используют в: мыловаренной, стекольной, красильной, химической и металлургической промышленностях. Также соду получают искусственно из мирабилита и галита.

Задание 5. Определение карбонатов

Оборудование и материалы. Набор минералов: кальцит, арагонит, доломит, магнезит, малахит, сидерит. Шкалы твёрдости. Соляная кислота 10 %. Спиртовки. Пробирки. Колба с водой.

Содержание работы. Разделить минералы на три группы в зависимости от характера взаимодействия их с соляной кислотой. Определите минералы внутри каждой из групп по другим свойствам.

1. Бурно реагируют в ненарушенном состоянии (кальцит, арагонит, малахит). **Малахит** имеет характерный изумрудно-зелёный цвет. **Кальцит** отличается совершенной спайностью в трёх направлениях по ромбоэдру. **Арагониту** свойственны натёчные или радиально-лучистые агрегаты и отсутствие спайности.

2. Слабо реагируют в ненарушенном состоянии (доломит и магнезит). **Доломит** имеет светло-коричневый или серый цвет (кристаллическая разность), может встречаться в виде жёлтых или цвета охры мучнистых агрегатах. *Доломит хорошо реагирует в тонком порошке с холодной соляной кислотой*. **Магнезит** имеет две разновидности – кристаллическую серого или белого цвета и метаколлоидную фарфоровидного вида белого цвета. *Магнезит хорошо реагирует с горячей соляной кислотой, а с холодной – в тонком порошке и очень слабо.*

3. При взаимодействии с холодной соляной кислотой появляется канареечно-желтое пятно (**сидерит**). *Лучше реакция идёт в тонком порошке*.

Описать минералы по форме таблицы 2 в рабочей тетради.

Класс 7. Сульфаты

Класс сульфаты объединяет минералы – соли серной кислоты.

Наиболее часто встречаются сульфаты Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}: гипс $Ca[SO_4]\cdot 2H_2O$; ангидрит $CaSO_4$; барит $Ba[SO_4]$; целестин; ярозит $KFe_3(OH)_6[SO_4]_2$; мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; тенардит – Na_2SO_4.

Различают сульфаты безводные и водные, содержащие кроме анионного комплекса $[SO_4]^{2-}$ добавочные анионы $(OH)^-$.

Гипс входит в состав новообразований почв сухостепной, полупустынной зон. Глубина их появления служит диагностическим признаком южных чернозёмов, каштановых почв. Минерал **ярозит** определяет жёлтую окраску почвенных горизонтов.

Гипс и ангидрит используются как мелиоранты почв со щелочной реакцией, содержащих катион натрия в почвенном поглощающем комплексе в повышенных количествах.

Распространенность: составляют 0,1 % от массы земной коры, известно около 120 минералов.

Образование: концентрируются в зоне гипергенеза, хемогенно-осадочное, в лагунах и озерах (гипс, ангидрит); гидротермальное (барит); в зонах окисления (сульфаты Pb, Cu, U); как продукты фумарольной деятельности вулканов.

Общие свойства: низкая твердость (до 3,5), для водных сульфатов – не более 2; низкая плотность (кроме сульфатов Ba, Sr, Pb), совершенная спайность. Большая часть сульфатов прозрачные, белые, окрашены в светлые тона механическими примесями или из-за дефектов кристаллической решетки.

БАРИТ $Ba[SO_4]$

Класс СУЛЬФАТЫ. Группа барита

Название от греч. барос – тяжесть (тяжелый шпат).

Примеси: изоморфные Sr и Ca; посторонние Fe_2O_3, глинистые, органические и прочие вещества.

Разновидности: **баритоцелестин** – с высоким содержанием стронция; **хокутолит** богат Pb и Ra.

Свойства:

цвет белый, серый с различными оттенками (за счет механических примесей других минералов);

черта белая;

блеск стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый;

прозрачность прозрачный, просвечивающий;

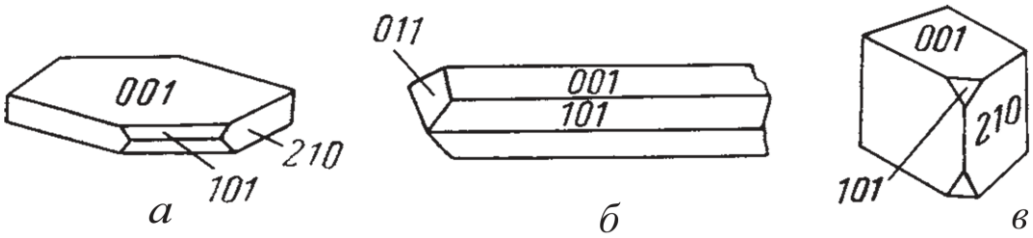
спайность совершенная;

твёрдость 3,0-3,5;

плотность (г/см^3) 4,3-4,5;

излом неровный.

Форма выделения кристаллов: $3L^23PC$ Сингония ромбическая. Облик таблитчатый, расщеплены, реже призматический, столбчатый.



Облик барита: а) таблитчатый б) призматический, столбчатый; в) изометрический

Друза пластинчатых расщеплённых кристаллов барита

расщеплённый кристалл барита

Морфология агрегатов: скрытокристаллические, зернистые, сплошные, плотные, землистые.

Минералы-спутники (парагенезис**):** гематит, сфалерит, пирит, халькопирит, сидерит, халькозин, малахит.

Диагностические признаки: высокая плотность (удельный вес) в отличие от других светлоокрашенных минералов с твердостью ниже 5, к примеру, карбонатов, пластинчатая форма кристаллов.

Образование: гидротермальное, осадочное, зона выветривания.

Применение: химическая, резиновая, бумажная, лакокрасочная промышленность, изготовление фотобумаги, выплавка стекол, утяжелитель глинистых растворов.

ГИПС $Ca[SO_4]•2H_2O$

Класс СУЛЬФАТЫ. Группа кизерита-полигалита-гипса

Разновидности: селенит – тонковолокнистые кристаллы гипса с шелковистым отливом; **марьино стекло** – прозрачные пластинки расслоенного монокристалла минерала гипса.

Свойства:

цвет прозрачный, белый, серый, из-за примесей желтоватый, голубоватый, розоватый, с бурым, чёрным оттенком;

черта белая;

блеск на {010} перламутровый, на других плоскостях стеклянный, у волокнистых агрегатов шелковистый;
прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает, непрозрачный;
спайность весьма совершенная по {010} и несовершенная по {100} и {011} с углами 66 и 114°;
твердость 2,0, царапается ногтем;
плотность (г/см^3) 2,8-3,0;
излом раковистый, ступенчатый, занозистый;
спайные чешуйки гибкие, но не упругие.

Форма выделения кристаллов: L_2PC. Сингония моноклинная. Облик таблитчатый (уплощённый), реже столбчатый, призматический. Встречаются двойники – ласточкин хвост.

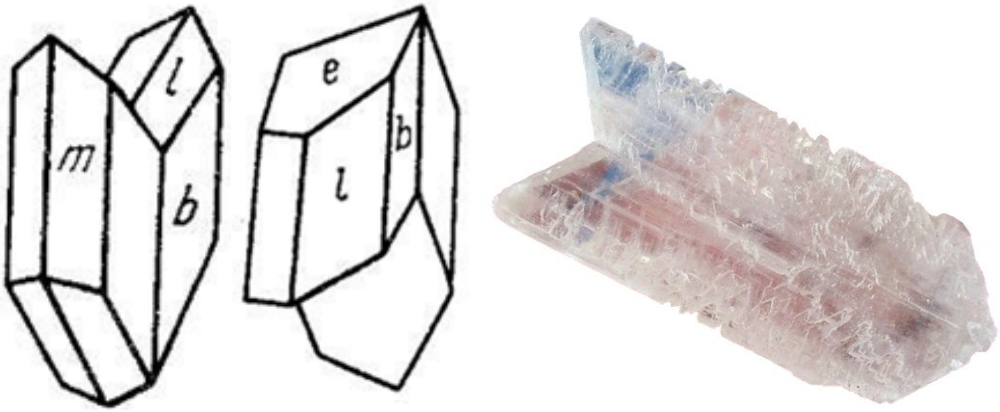
Морфология агрегатов: мелкозернистые сплошные массы.

Изменения: при метаморфизме переходит в ангидрит $Ca[SO_4]$; перерабатывается микроорганизмами с образованием S.

Минералы-спутники (парагенезис): ангидрит, пирит, халькопирит.

Диагностические признаки: низкая твердость, спайность, отсутствие реакции с HCl; от барита отличается меньшим удельным весом.

кристалл гипса



сростки кристаллов гипса в виде «ласточкиного хвоста»

селенит – параллельно-волокнистый (шестоватый) агрегат

друза пластинчатых кристаллов – гипсовая роза

гипс – марьино стекло

Образование: осадочное при выпаривании морской воды; при окислении сульфидов в осадочных породах и в зоне их окисления; отложения горячих источников и фумарол; редко гидротермальное в пустотах жил; при гидратации ангидрита и др.

Применение: производство красок, эмали, глазури, сельское хозяйство.

АНГИДРИТ $Ca[SO_4]$

Класс СУЛЬФАТЫ. Группа глауберита-ангидрита

Название от греческого an – отрицать и hydor – вода.

Разновидности: селенит – тонковолокнистые кристаллы гипса с шелковистым отливом; **марьино стекло** – прозрачные пластины гипса.

Свойства:

цвет серый, белый, бледно-синий, кобальтово-синий, фиолетовый, бледно-красный;

черта белая, серо-белая;

блеск стеклянный, жирный, перламутровый;

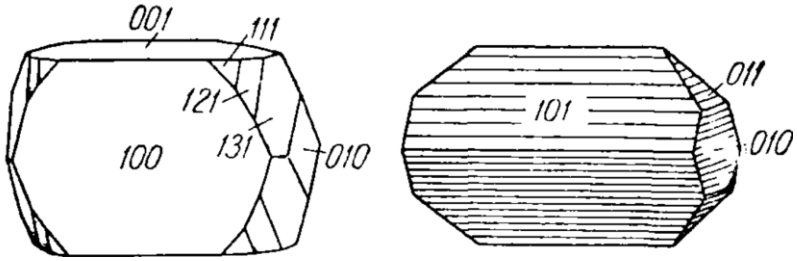
прозрачность прозрачный, полупрозрачный, мутный;

спайность совершенная по {010} и совершенная по {100};

твердость 3,0-3,5; *хрупкий*;

плотность (г/см^3) 2,9-3,0;
излом ступенчатый.

Форма выделения кристаллов: L_2PC. Сингония ромбическая. Призматические, шестоватые, толстостолбчатые кристаллы.



габитус кристаллов ангидрита

Морфология агрегатов: мраморовидные мелкозернистые сплошные массы.

Изменения: поглощая воду, превращается в гипс.

Минералы-спутники (парагенезис): гипс, галит, сильвин, кальцит.

Диагностические признаки: Узнаётся по цвету и прямоугольным выколкам по спайности. Напоминает мрамор, кальцит, магнезит, однако не реагирует с соляной кислотой. От гипса отличается большей твердостью (не царапается ногтем).

агрегат кристаллов ангидрита с серой

мелкозернистые сплошные массы ангидрита

Образование: образуется при более высоких температурах, чем гипс. Возможно образование в результате гидротермального низкотемпературного процесса минералообразования в жильных и скарновых месторождениях. Осаждается в пересыхающих соленых водоемах, например, близ Ганновера, в Южном Гарце (Германия).

Применение: для декоративной отделки внутренних помещений; как поделочный камень в ювелирном деле; применяется в цементной промышленности; для изготовления серной кислоты.

Задание 7. Определение сульфатов

Оборудование и материалы. Набор минералов: селенит, Марьино стекло, ангидрит, барит. Шкалы твёрдости.

Содержание работы.

1. Определить гипс – у всех разновидностей гипса одна и та же твёрдость – 2 (царапается ногтем).

2. Определить барит по значительной плотности (4,3-4,7 – в два раза тяжелее гипса).

3. Определить ангидрит по большей твёрдости по сравнению с гипсом (твёрдость 3,5 – ногтем не царапается) и меньшей плотности по сравнению с баритом (плотность ангидрита – 2,9-3,0).

4. Описать по форме таблицы 2 в рабочей тетради минералы с указанием их характерных свойств.

Класс 8. Фосфаты

В класс фосфаты входят минералы - соли фосфорной кислоты.

Распространенность: вместе с аналогами составляют 0,7 % от массы литосферы; в природе известно около 200 минеральных видов фосфатов, но преобладают не более нескольких десятков. Часто встречаются фосфаты Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, UO_2^{2+}.

Типичные представители класса минералы – апатит; фосфорит (осадочного происхождения) $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$; вивианит $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (вторичный минерал). Вивианит окрашивает оглеенные (гидроморфные) почвы. В восстановительной среде при низких значениях ОВП вивианит имеет белый, светло-серый цвет, в окислительной – синий.

Фосфаты являются источником важного макроэлемента питания растений - фосфора.

Ниже перечисляются вторичные фосфаты почв, в той или иной степени доступные растениям.

Название минерала	Химическая формула	Доступность растениям P_2O_5
Брушит	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	растворимы, участвуют в питании растений
Монетит	$CaHPO_4$	
Ортокальций фосфат	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	
Гидроксилапатит	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	
Варисцит	$Al\ PO_4 \cdot 2H_2O$	поддерживают концентрацию P_2O_5 в почвенных растворах
Стренгит	$FePO_4 \cdot 2H_2O$	
Вавеллит	$Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$	
Эвансит	$Al_3(PO_4)(OH)_6 \cdot nH_2O$	
Азовскит	$Fe_3(PO_4)(OH)_6 \cdot nH_2O$	
Плюмбогуммит	$PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$	
Таранакит аммония	$H_6(NH_4)_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$	не растворимы
Таранакит калия	$H_6K_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$	

Образование: магматическое в щелочных породах и карбонатитах (апатит); контактово-метасоматическое; зоны окисления; осадочное (фосфориты); реже гидротермальное.

Физические свойства фосфатов сильно различаются в зависимости от типа катиона и структуры минерала. Многие из них имеют низкую и среднюю твердость (редко 6-6,5); часто отличаются яркой окраской; плотность в зависимости от состава колеблется от низкой до высокой.

АПАТИТ $Ca_5[PO_4]_3(F, OH)_2$ или $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$

Класс ФОСФАТЫ

Разновидности: Фосфориты – конкреционные формы скопления апатита, содержащие многочисленные включения песчинок посторонних минералов (кварца, кальцита).

Свойства:

цвет желто-зеленый, синий, голубой, сине-зеленый, розовый, фиолетовый, дымчатый, прозрачный, белый;

черта белая;

блеск стеклянный до жирного;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает;

спайность несовершенная в одном направлении;

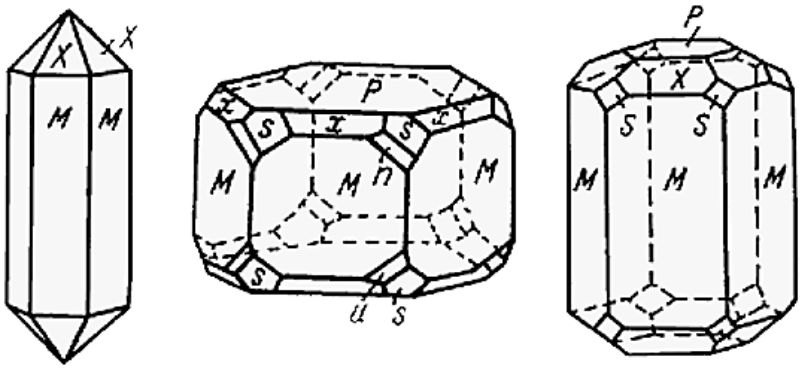
твердость 5,0;

плотность (г/см^3) 3,2;

излом неровный, раковистого.

Форма выделения кристаллов: L_6PC. Сингония гексагональная. Облик дипирамидально-призматический. Кристаллы, хорошо образованные в виде шестигранных призм, или короткостолбчатых, таблитчатых форм.

Морфология агрегатов: тонкокристаллические радиально-лучистые, шестоватые, зернистые, сахаровидные, плотные.



габитус кристаллов апатита

дипирамидально-призматический кристалл апатита. Хорошо видны трещины несовершенной спайности

сахаровидный апатит

Изменения: в поверхностных условиях устойчив

Минералы-спутники (парагенезис): кальцит; нефелин, эгирин, сфен, альбит.

Диагностические признаки: голубовато-зелёный цвет, шестигранный призматический облик, сглаженные растворенные ребра кристаллов. От корунда и берилла отличается низкой твердостью; от флюорита отсутствием спайных выколок под углом 60°.

Образование: (первичный минерал) магматическое в кислых и щелочных породах; щелочные пегматиты; карбонатиты; контактово-метасоматическое; гидротермальное, осадочное.

Применение: производство фосфорных удобрений, фосфорной кислоты, фосфора.

ФОСФОРИТ $3Ca_3[PO_4]_2 \cdot CaCO_3 \cdot Ca(F, OH)_2$

Класс ФОСФАТЫ

Примеси: кальцит, доломит, опал, халцедон, кварц, глауконит, пирит, глинистые минералы, органические остатки.

Разновидности: минеральные смеси или горная порода, состоящая из аморфного апатита, кальцита, гипса и других примесей.

Свойства:

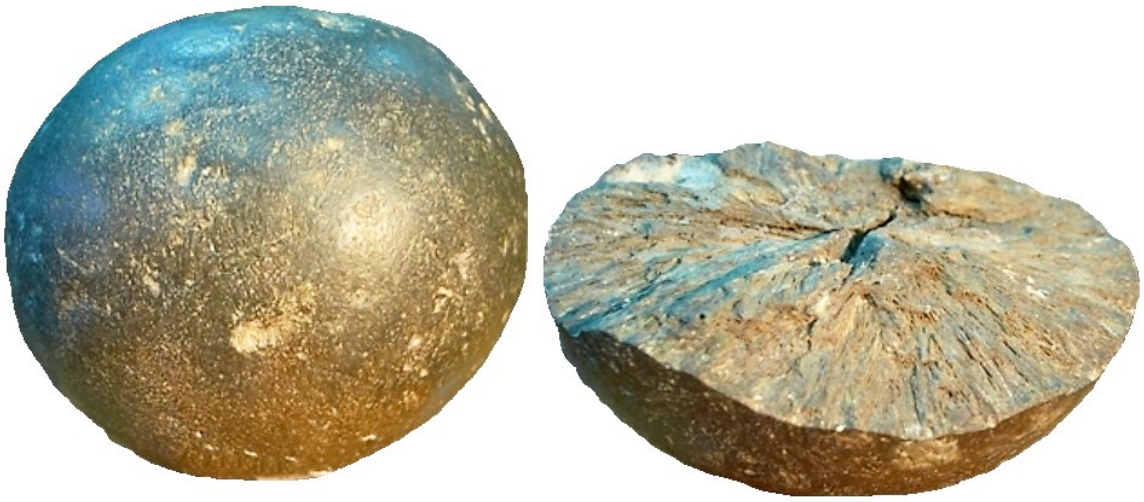
цвет от зеленовато-серого до темно-серого, почти черного;
черта неясная зеленовато-сероватая;
блеск матовый, жирный, непрозрачен;
прозрачность непрозрачный;
спайность отсутствует;
твердость от средней до высокой;
плотность (г/см^3) 3,0;
излом неровный, в конкрециях занозистый;
запах жженой кости.

Морфология агрегатов: массы сплошные (пласты), оолитовые, конгломераты, конкреции. Частички фосфорита аморфные или зернистые (0,2-1 мм).

Форма залегания фосфорита:

пластовый фосфорит

фосфорит оолитовый



Желваки (конкреции) фосфорита с радиально-лучистым строением

Диагностические признаки: Фосфориту типичен неметаллический блеск, темно-серый, черный цвет, шарообразная форма конкреций. При трении одного куска о другой, фосфорит издает запах жженой кости. Фосфориты отличают от сходных с ними песчано-глинистых пород, химическим испытанием на фосфор. Для этого необходимо иметь пузырек с 10 %-ным раствором HNO_3 и пакетик или стеклянную капсулу с порошком молибденовокислого аммония $(NH_4)_2MoO_4$. На испытуемый образец кладется несколько крупинок этого белого порошка, и затем наносятся 2-3 капли кислоты. При наличии в породе 1,5 % и более P_2O_5 через 1-2 минуты появляется ярко-желтый осадок фосфорно-молибденовокислого аммония $(NH_4)_3PO_4 \times 12MoO_3$.

Образование: происхождение биолитическое, морской органогенно-химический осадок.

Применение: производство фосфорных удобрений.

ВИВИАНИТ $Fe^{2+}_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$

Класс ФОСФАТЫ

Название в честь Дж. Г. Вивиана (1785-1855), английского политика и минералога.

Примеси: Mn, Mg, Ca.

Разновидности: окисленный вивианит, альфа-керченит, бета-керченит, оксикерченит.

Свойства:

цвет в неизмененном виде – светлых оттенков и даже бесцветный, при окислении на воздухе – серовато-синий, серовато-зеленый, темно-синий до черно-синего;

черта белая, переходящая в голубовато-белый, быстро темнеет до тёмно-синего или коричневого;
блеск стеклянный, перламутровый, тусклый;
прозрачность прозрачный, просвечивает, непрозрачный;
спайность совершенная по {010}, несовершенная по {100};
твердость 1,5-2,0;
плотность (г/см^3) 2,69;
излом ступенчатый, занозистый.

Форма выделения кристаллов: сингония моноклинная. Уплощённые призматические кристаллы (крупные кристаллы редки, могут достигать 1,3 метров в длину), часто бывают скругленными или корродированными; радиально-лучистые, почковидные, глобулярные агрегаты; конкреции, корки, землистые массы; пластинчатые двойники.

кристаллы и друзы вивианита

Морфология агрегатов: кристаллы призматические, до 1,3 см; уплощенные по граням [100] или [010], несколько удлиненные вдоль [100], много дополнительных форм с доминирующими гранями {100}, {010}, могут быть округленными или корродированными; звездчатые группы, корки, в виде конкреций, землистый, порошковатый. Двойникование: Трансляционное скольжение T(010), t[001].

Изменения: вспучивается, становится серым, участками краснеет.

Минералы-спутники (парагенезис): сидерит, гётит, лимонит, гипс, родохрозит, барит.

Диагностические признаки: пластинки отличаются гибкостью, хрупкие. В воде не растворяются, только в азотной и соляной кислоте.

Частично окисленные разности вивианита легко узнаются по зеленовато-синей или синей окраске, цвету черты и низкой твердости. Весьма характерны также лучисто-игольчатые, шестоватые, звездчатые и землистые агрегаты, довольно часто наблюдаемые в полостях скоплений гидроокислов железа, ископаемых костей животных и раковин.

Образование: продукт выветривания в гидротермальных и пегматитовых месторождениях. В значительных количествах образуется в восстановительных условиях лимонитовой зоны осадочных сидеритовых месторождений железа и в торфяниках, округлые порошковатые скопления вивианита обычны в низинных торфяных болотах.

Применение: используется как декоративно - коллекционный материал и как минеральный пигмент для приготовления синей краски. Используется в качестве удобрения в сельском хозяйстве на подзолистых бедных почвах.

Задание 8. Определение фосфатов

Оборудование и материалы. Набор минералов: крупнокристаллические разности апатита разного цвета, мелкокристаллические образцы хибинских апатитов, фосфориты (желваки, псевдоморфозы по различным организмам, конкреции). Шкалы твёрдости.

Содержание работы.

1. Выделить кристаллические разности – мелкозернистые (сахаровидные агрегаты), крупнокристаллические (апатиты) и аморфные разности (фосфориты).

2. Определить кристаллические разности с помощью характерных диагностических признаков: зеленоватые или голубоватые тона (могут быть и другие оттенки), светлая (бесцветная) черта, стеклянный блеск (на изломе - жирный), несовершенная спайность.

3. Описать минералы по форме таблицы 2 в рабочей тетради с указанием их характерных свойств.

Класс 9. Силикаты и их аналоги

Класс силикаты объединяет минералы – соли кремниевых кислот (H_4SiO_4, $H_4Si_2O_6$ …).

Наиболее часто встречаются минералы, в состав которых входят самые распространенные химические элементы – кислород, кремний и алюминий. Поэтому весовое содержание в земной коре кислородосодержащих минералов достигает 98 %, из них около 75-85 % приходится на силикаты и алюмосиликаты.

Распространенность. Класс минералов силикаты и алюмосиликаты широко распространён в литосфере, составляет 85% от массы земной коры или 1/3 от всех известных минералов; известно около 800 минеральных видов.

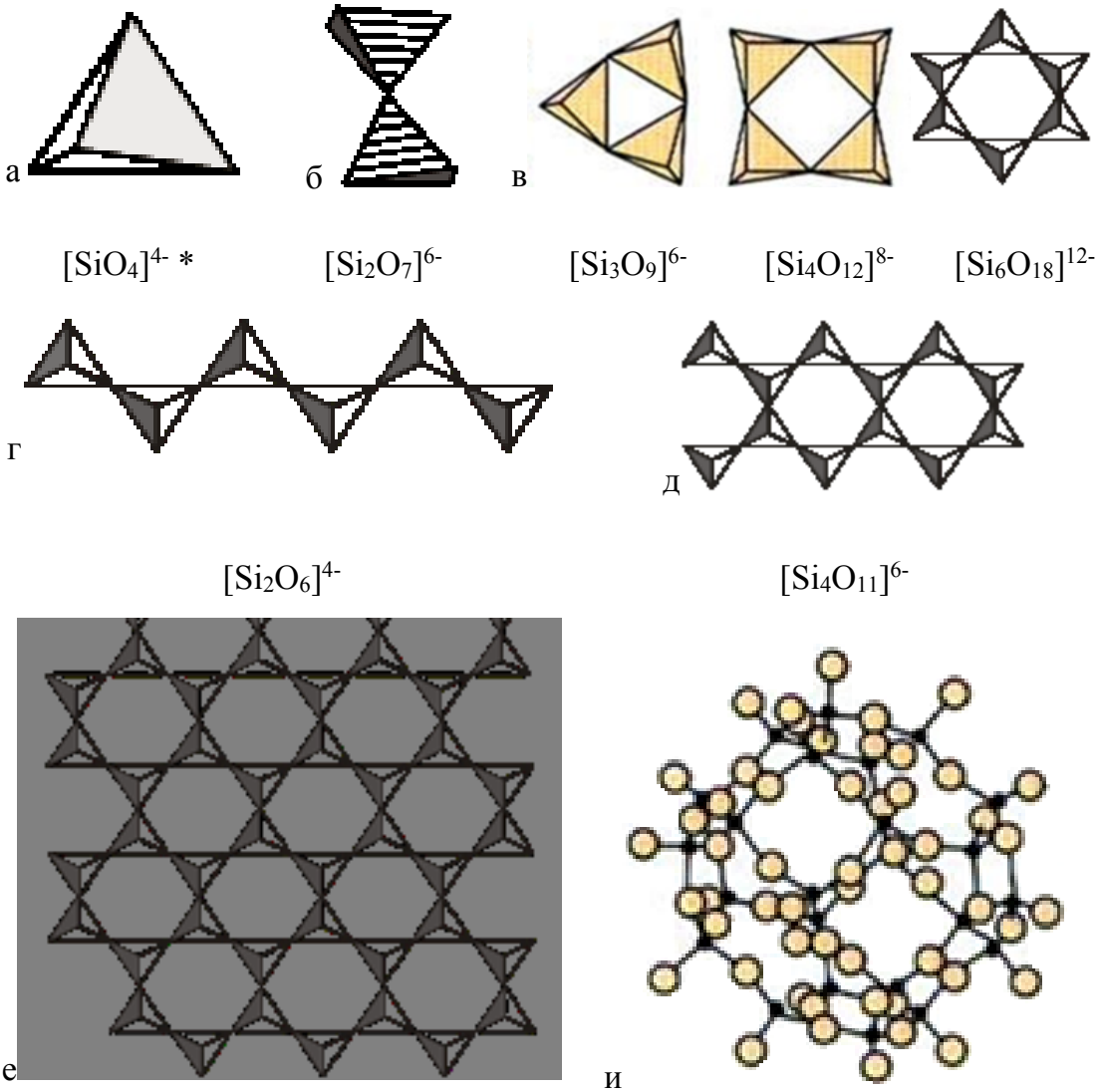
Образование: большинство алюмосиликатов – это первичные минералы, которые образовались в основном магматическим путём; некоторые силикаты и алюмосиликаты имеют метаморфическое происхождение (все виды метаморфизма); также им типично метасоматическое, реже высокотемпературное гидротермальное образование; глинистые минералы часто встречаются в корах выветривания.

Общие физические свойства: средняя плотность; стеклянный блеск; белая или слабоокрашенная черта.

Главными составными элементами класса силикаты и алюмосиликаты являются кремний и алюминий. Кристаллохимической особенностью силикатов является тетраэдрическая координация кремния, в связи с наличием у него 4 зарядов, это определяет разнообразие соединений данного класса. Каждый ион кремния Si^{4+} в структуре силикатов находится в окружении четырех ионов кислорода O^{2-}, что может быть представлено в виде тетраэдра, в центре которого находится Si^{4+}, а в вершинах – O^{2-}. Кремнекислородные тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$ могут быть одиночными, соединяясь в общей структуре минерала через катион, а также могут полимеризоваться, образуя различные сложные анионные группировки – конечные и бесконечные радикалы. Характеры комплексных анионных радикалов, определяют все разнообразие минеральных соединений силикатов и алюмосиликатов.

Силикаты отличаются сложностью и непостоянством химического состава, определяющего способность к образованию изоморфных смесей. Алюминий способен замещать кремний в кристаллической решётке, даёт соединения с ним, а также с кислородом, т.е. обладает свойствами катиона и аниона. Образовавшийся в результате замещения алюмокислородный тетраэдр имеет форму $[AlO_4]^{5-}$. Катионами в составе силикатов также являются следующие химические элементы: K, Na, Ca, Mg, Ti, Mn, Fe, Li, Zr, Cr, Li, Be. Присоединение кристаллической решёткой различных катионов необходимо для компенсации избыточных зарядов алюмо- и кремнекислородных тетраэдров. Связи кремния с кислородом смешанные ионно-ковалентные, с разной степенью ионности в минералах разной структуры и с разными катионами.

В основу систематики силикатов положена структура. **Класс силикатов разделен на подклассы** с учетом степени полимеризации кремнекислородных тетраэдров. В зависимости от типа группировки SiO_4 тетраэдров выделяют следующие подклассы: **островные (изолированные)**, **кольцевые**, **цепочечные**, **ленточные**, **слоевые** и **каркасные** силикаты (рис. 1).



$[SiO_4]^{4-}$ * $[Si_2O_7]^{6-}$ $[Si_3O_9]^{6-}$ $[Si_4O_{12}]^{8-}$ $[Si_6O_{18}]^{12-}$

$[Si_2O_6]^{4-}$ $[Si_4O_{11}]^{6-}$

$[Si_4O_{10}]^{4-}$ $[SiO_2]^0$ или $[Al_mSi_nO_{2\ (m+n)}]^{m-}$

Рисунок 1 – Типы соединения кремнекислородных тетраэдров в силикатах: а, б – островные (изолированные): а – ортосиликаты, б – диортосиликаты; в – кольцевые; г – цепочечные; д – ленточные; е – слоевые; и – каркасные.

Примечание. * - формула анионного радикала (элементарной ячейки) кристаллической решётки.

Подкласс 9.1 Островные силикаты (изолированные)

Островные силикаты по типу кристаллической решетки делят на две группы.

Ортосиликаты – кремнекислородные тетраэдры одиночные, изолированные друг от друга, не имеют общих атомов кислорода. Анионный радикал $[SiO_4]^{4-}$ (рис. 2). Тетраэдры соединяются между собой катионами Fe, Mg, Be, Zn, Mn, Ca, Cr, Sr.

Диортосиликаты – в структуре имеют обособленные пары кремнекислородных тетраэдров, имеющих по одному общему кислороду (рис. 3). Анионный радикал $[Si_2O_7]^{6-}$.

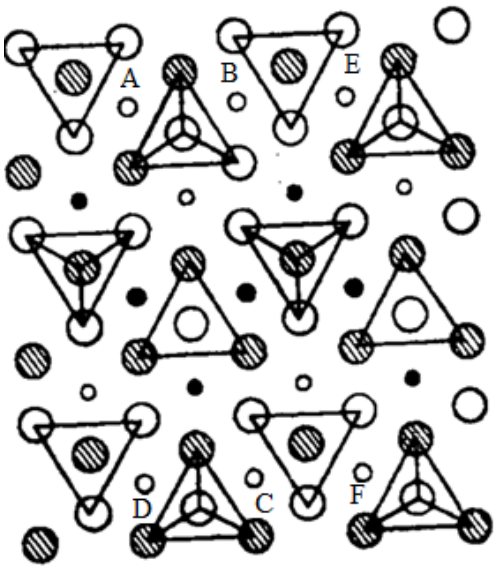


Рисунок 2 – Структура ортосиликатов из одиночных кремнекислородных тетраэдров,
где A, B, C, D, E, F – катионы Fe, Mg, Be, Zn, Mn, Ca, Cr, Sr

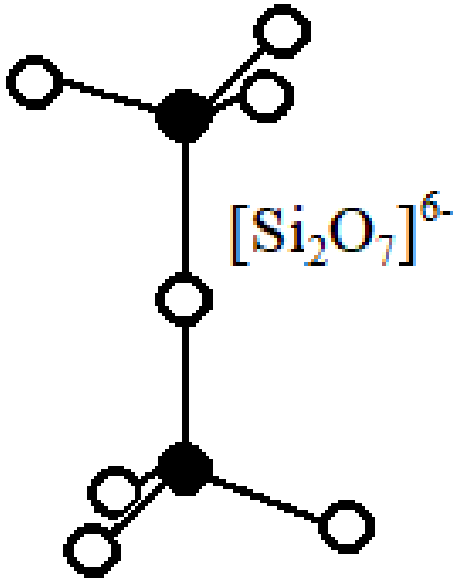


Рисунок 3 – Структура диортосиликатов из обособленных пар кремнекислородных тетраэдров

Компактность и простота структур островных силикатов, многозарядность анионных комплексов и значительная сила связей катионов в их составе определяют большую силу кристаллизации. Поэтому их кристаллы хорошо сформированы.

Общие физические свойства: характерна высокая твердость 6,5-7,5 и повышенная хрупкость (оливин) за счет островной структуры; большая плотность; форма минералов близка к изометричной. Островные силикаты часто бесцветны, или слабо окрашены, интенсивная окраска отмечается у минералов, содержащих элементы-хромофоры (Fe, Mn, Ti, Cr). Наиболее

главными островными железо-магнезиальными силикатами являются: **оливин**, **циркон**, **топаз**, **дистен**, **ставролит**, **сфен**, **эпидот**, **гранаты**.

Образование. Островные силикаты являются первичными минералами. В ультраосновных магматических породах встречается породообразующий минерал ***оливин***. В основных, средних и кислых породах присутствуют акцессорные минералы (редкие, слагающие до 10 % от общего объема пород) ***циркон***, ***сфен*** и некоторые ***гранаты***; В гранитных пегматитах распространён ***топаз***. В регионально-метаморфизованных породах встречаются: гранаты алюминиевого ряда, ***ставролит***, ***дистен***, ***эпидот***. Контактово-метасоматическим путем образуются гранаты кальциевого ряда (***гроссуляр***, ***андрадит***), ***эпидот*** (скарны); ***топаз*** (грейзены).

В магматических породах содержание железо-магнезиальных силикатов составляет 17 %. Эти минералы легко выветриваются, и поэтому распространены в молодых почвах на элювии основных, ультраосновных пород. Исчезают в латеритах, красноземах, сформированных на древних корах выветривания. В условиях гумидного климата характерны для аллювиальных почв, сформированных на водно-ледниковых отложениях.

Значение их заключается в том, что эти минералы являются первоисточником большого количества микроэлементов. При их выветривании образуются монтмориллонитовые глины, хлориты.

ОЛИВИН (перидот) $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$

Подкласс Островные силикаты

Примеси: незначительно Mn, Ni и ещё меньше Co, Ca, Zn, Ti.

Разновидности: непрерывная изоморфная серия от **Форстерита** $(Mg)_2[SiO_4]$ (0-10% Fe^{2+}) до **Фаялита** $(Fe)_2[SiO_4]$ (91-100% Fe^{2+}); **Хризолит** – прозрачная оливково-желтая разновидность оливина.

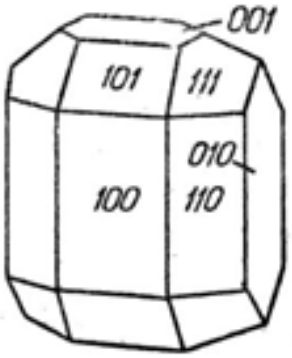
Свойства:

цвет прозрачно-оливково-зеленый, желто-зеленый;
черта отсутствует (белая);
блеск стеклянный;
прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает;
спайность несовершенная;
твердость 6,5; *хрупок*;
плотность (г/см^3) 4,0;
излом раковистый, ступенчатый.

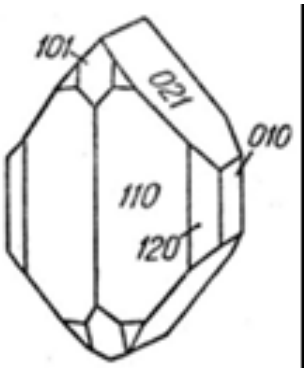
Форма выделения кристаллов: $3L_23PC$ Сингония ромбическая. Облик изометричный, короткостолбчатый, призматический, уплощенный.

Морфология агрегатов: зернистые массы, вкрапленники зерен.

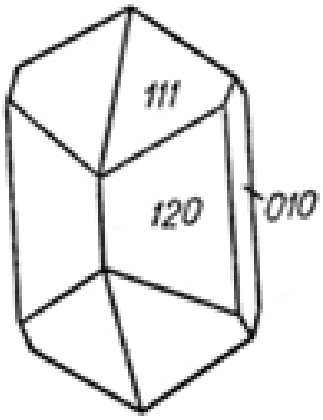
Габитус кристаллов оливина:



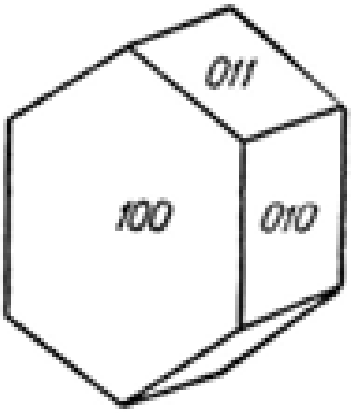
обычная форма



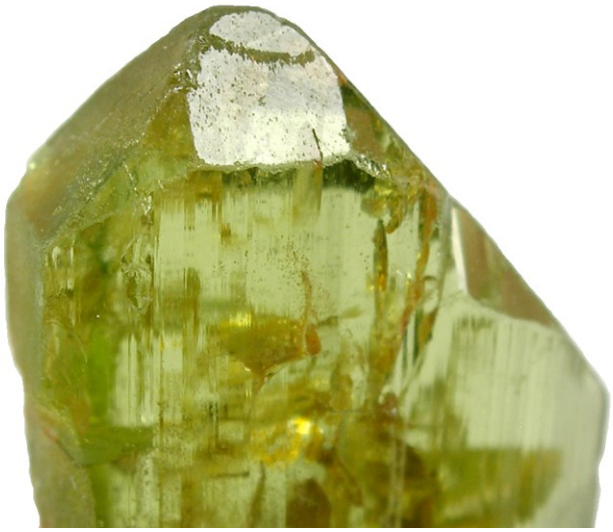
кристалл, типичный для основных изверженных пород



кристалл пневматолитового происхождения



из контактовых пород



Изометричная короткостолбчатая форма кристаллов оливина

зернистые массы оливина

Изменения: оливин выветривается до талька, серпентина, хлорита.

Минералы-спутники (парагенезис): серпентин, тёмные ранние магматические хромшпинелиды, пироксены, основные плагиоклазы; не встречается с поздними минералами: кварцем, калиевыми полевыми шпатами, слюдами и другими.

Диагностические признаки: зеленые вкрапленники в тёмных ультроосновных породах. От зеленых: эпидота, диопсида отличается формой, раковистым изломом, прозрачностью, отсутствием спайности. От зеленых гранатов: гроссуляра, демантоида - отсутствием зональности и штриховки.

Образование: магматическое (первый фракционируется из магмы в ультроосновных и основных породах); карбонатиты, контактово-метасоматическое (форстерит).

Применение: огнеупорное сырье, хризолит в ювелирном деле.

ЦИРКОН $Zr[SiO_4]$

Подкласс Островные силикаты

Примеси: Hf, Th, U, Tr Ca, Na.

Разновидности: Драгоценные: соломенно-жёлтый **жаргон**; прозрачный, тёмно-красный **гиацинт**. Колломорфная **аршиновит**; Морфологическая **ауэрбахит**; Коллоидная **гельциркон**. Содержат примеси: **оямалит** – P; **хагаталит** – Tr; **циртолит** – Th, U, Hf; **малакон** радиоактивная – Th, U, Hf; **ямагутилит** – P, Tr, Th и U; **альвит** до 16 % HfO_2; **наэгит** до 4 % HfO_2.

Свойства:

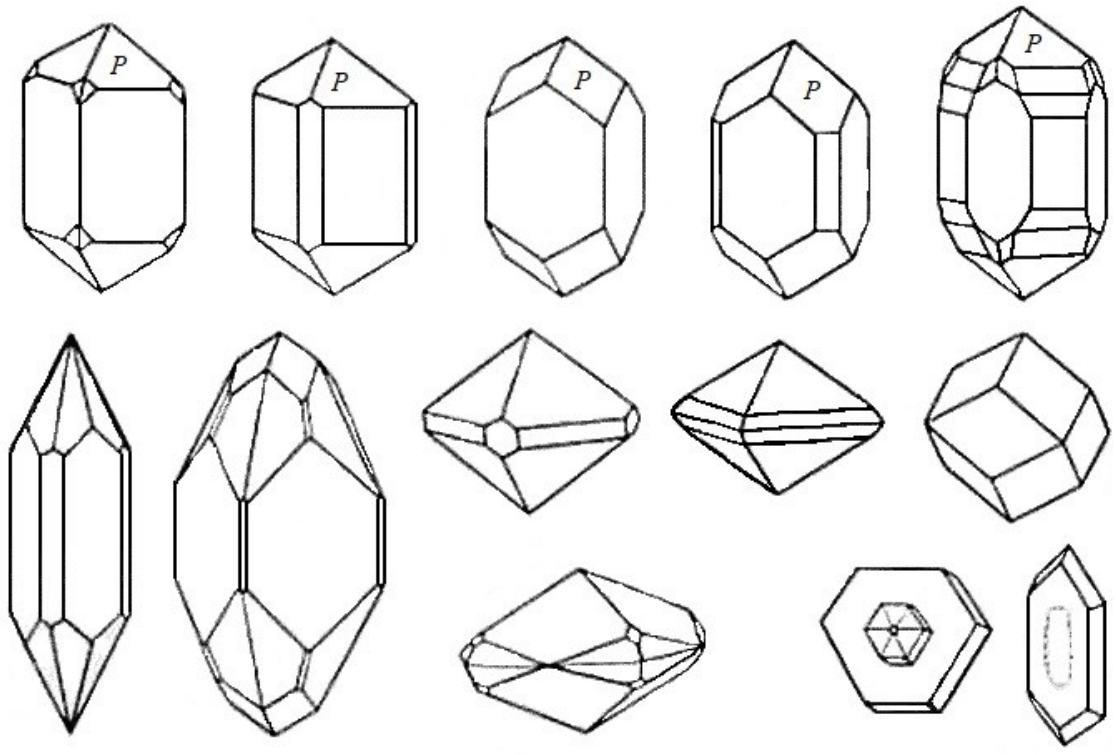
цвет бесцветный, медово-желтый, оранжевый, коричневый, темно-бурый;
черта отсутствует (белая);
блеск алмазный, в изломе жирный;
прозрачность прозрачный, просвечивает;
спайность средняя;
твердость 6,5-8,0 высокая;
плотность (г/см^3) 4,1-5,1;
излом раковистый, неровный.

Форма выделения кристаллов: Сингония тетрагональная Квадратное сечение. Облик короткостолбчатый, изометричный, реже дипирамидальный. Кристаллы идиоморфные с правильными очертаниями пирамидального габитуса.

Морфология агрегатов: вкрапленники кристаллов; зернистые, колломорфные выделения.

Минералы-спутники (парагенезис): альбит, калиевые полевые шпаты, нефелин, апатит, биотит, лепидомелан (слюда повышенной железистости).

Диагностические признаки: от рутила отличается формой кристаллов, твердостью; от сфена – формой кристаллов, твердостью, блеском.



Морфология кристаллов циркона

кристаллы циркона

Образование: минерал акцессорный (слагает до 1 % от объема пород) в щелочных и гранитных пегматитах, альбититах, карбонатитах, в россыпях.

Применение: огнеупорное сырье; руда циркония, попутно гафния; для определения абсолютного возраста свинцовым методом.

ТОПАЗ $Al_2[SiO_4](F,OH)_2$

Подкласс Островные силикаты

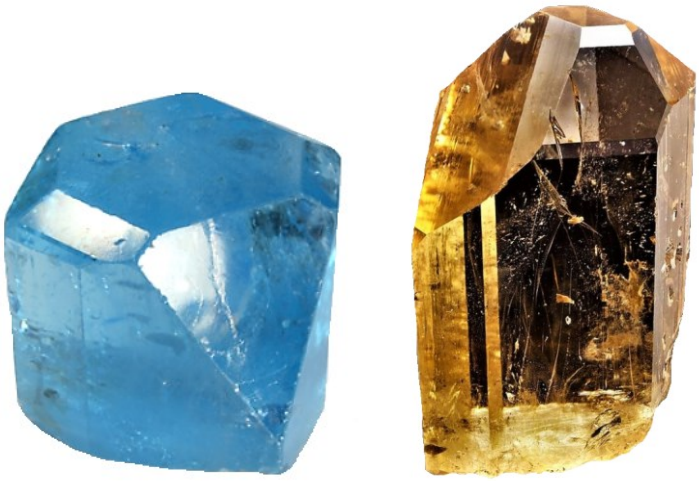
Разновидности: пикнит – столбчатый, **физалит** (**пирофизалит**) – полупрозрачный от обильных включений.

Свойства:

цвет прозрачный, голубой, розовый, чайно-, винно-желтый;
черта отсутствует (белая);
блеск сильный стеклянный;
прозрачность прозрачный, просвечивает, непрозрачный;
спайность совершенная;
твердость 8,0 высокая;
плотность (г/см^3) 3,5;
излом раковистый ступенчатый.

Форма выделения кристаллов: Сингония ромбическая Облик призматический. Кристаллы крупные. Окраска нестойкая – аллохроматическая (связана с дырочными структурными дефектами).

Морфология агрегатов: вкрапленники кристаллов, зернистые, друзы.



Короткостолбчатые призматические кристаллы топаза

Минералы-спутники (парагенезис): кварц, турмалин, флюорит, берилл, касситерит, вольфрамит, сульфиды.

Диагностические признаки: от кварца отличается формой кристаллов, твёрдостью, плотностью, спайностью, штриховкой продольной, а не поперечной (у кварца); от берилла – поперечным сечением, спайностью.

Образование: пневматолитическое: в гранитах, гранитных пегматитах, реже в реолитах, обычен в грейзенах, иногда в роговиках, вторичных кварцитах гидротермальное высокотемпературное.

Применение: ювелирное дело. В технических целях из-за высокой твёрдости.

ДИСТЕН (кианит - синий) $Al_2O[SiO_4]$

Подкласс Островные силикаты

Название отражает направления сопротивлений внешнему механическому воздействию или твердости. Дословно: «ди» – два, «стен» – сопротивление. Однако, дистен имеет три направления твердости.

Примеси: Fe, Cr.

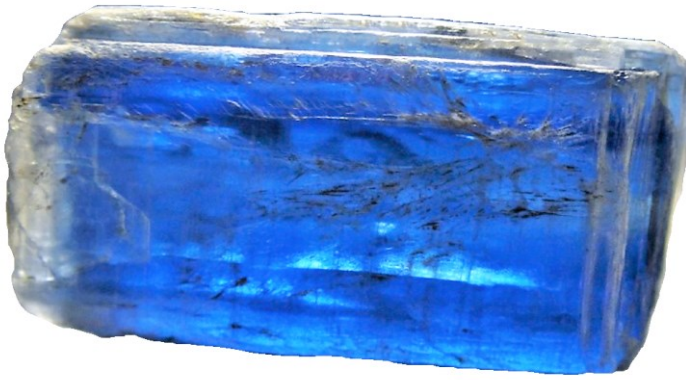
Разновидности: хромкианит, манганкианит.

Свойства:

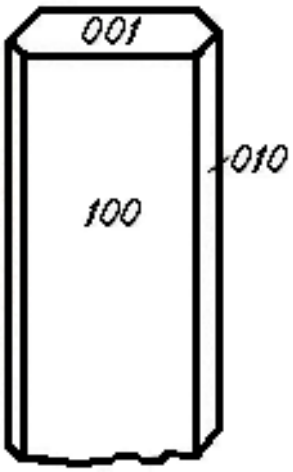
цвет голубовато-серый, синий с неравномерной окраской;
черта отсутствует (белая);
блеск стеклянный с перламутровым отливом;
прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает;
спайность совершенная по пинакоиду;

твердость 4,5 по первому пинакоиду, по второму 6,5, по третьему 7,5; *хрупок*;
плотность (г/см^3) 3,6;
излом неровный ступенчатый занозистый волокнистый.

Форма выделения кристаллов: Сингония триклинная Облик столбчатый, уплощенный, дощатый, досковидный, что связано с комбинацией нескольких пинакоидов. По каждому пинакоиду дистен имеет разные величины твёрдости. Кристаллы могут быть смяты, деформированы, изогнуты.



Дощатые кристаллы дистена голубовато-синего цвета



Уплощенная (дощатая) форма кристаллов дистена

Морфология агрегатов: вкрапленники кристаллов зернистые, лучистые, друзы.

Изменения: переходит в мусковит, пирофиллит, силлиманит, андалузит.

Минералы-спутники (парагенезис): слюды, ставролит, турмалин, альмандин.

Диагностические признаки: генезис в слюдяных сланцах, цветовой дихроизм и анизотропия твердости, голубовато-серая и синяя окраска. От корунда отличается по твердости и по форме кристаллов.

Образование: регионально-метаморфическое в высокоглинозёмистых породах.

Применение: высокоглиноземистое сырье, огнеупоры, щелоче- и кислотоупорные изделия, ювелирное дело.

ЭПИДОТ $Ca_2(Fe,Al)_3[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$

Подкласс Островные силикаты

Обычно Al замещается Fe^{3+}, Mn^{3+}, Cr, а Ca на Na, Y, Ce, Th, U.

Разновидности: ганкокит содержит Pb, Sr, Mn; **пушкинит** – Na, Li; **тавмавит** – Cr; и другие.

Свойства:

цвет фисташково-зеленый, оттенки от темно-зеленого в кристаллах до светло-зеленого в зернистых массах, жёлтый, серый (зависит от содержания Fe);

черта белая до светло-фисташковой;

блеск сильный стеклянный;

прозрачность прозрачный, непрозрачный;

спайность совершенная по {001};

твердость 6,5-7 высокая;

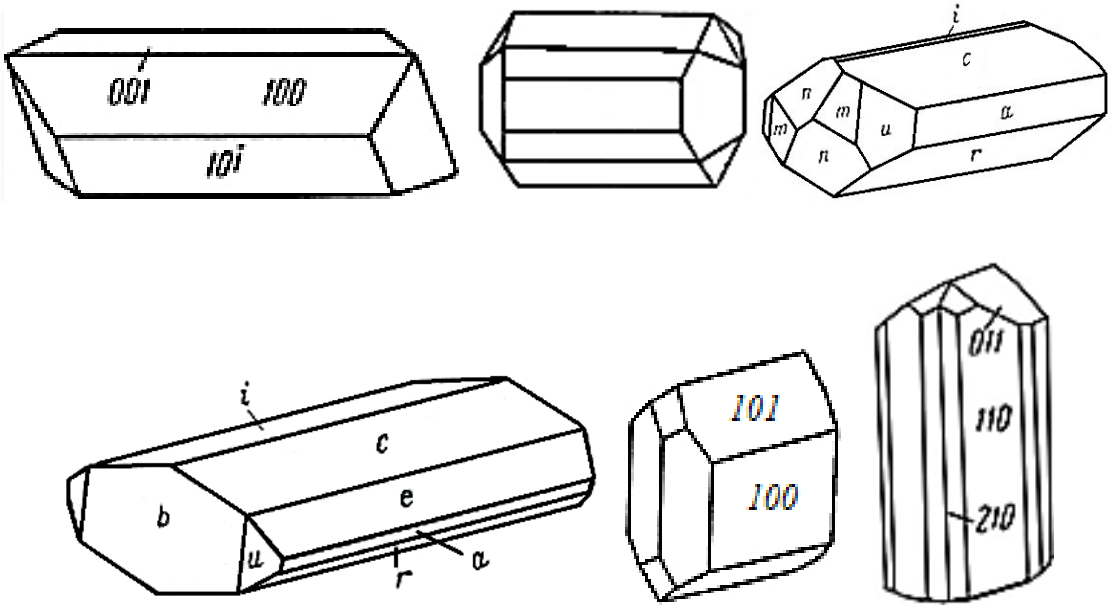
плотность (г/см^3) 3,2-3,5;

излом неровный, ступенчатый.

Форма выделения кристаллов: L_2PC. Сингония моноклинная. Облик игольчатый, призматический, уплощенный, таблитчатый, изометричный.

Морфология агрегатов: радиально-лучистые, шестоватые, вкрапленники кристаллов, зернистые массы.

Изменения: в поверхностных условиях устойчив.



Кристаллы эпидота со штриховкой по длине: a - 100, c - 001, m - 110, e - 101, o - 111, r - 101, n - 111, l – 201

призматические кристаллы эпидота

радиально-лучистый агрегат эпидота

Минералы-спутники (парагенезис): (скарны) кальцит, диопсид, роговая обманка, андрадит; кварц (гидротермальный); роговая обманка (метаморфический).

Диагностические признаки: цвет, облик, твердость. Отличается от диопсида по твердости, цвету, спайности, блеску; от гранатов (гроссуляра) – по спайности и форме кристаллов; от турмалина – по форме поперечного сечения; от оливина – по форме кристаллов.

Образование: гидротермальное; регионально-метаморфическое; скарны; контактово-метасоматическое, осадочное.

ГРУППА ГРАНАТЫ общая формула $R_3^{2+}R_2^{3+}[SiO_4]_3$

Подкласс Островные силикаты

Разновидности андрадита: шорломит (меланит) чёрный, содержит Ti; **демантоид** драгоценный, прозрачный, зелёный, содержит 1,5 % Cr_2O_3.

Свойства:

цвет: серия пиральспиты Al изоморфный ряд $(Fe,Mn,Mg)_2Al_3[SiO_4]_3$:

пироп $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ темно-*красный*;

альмандин $Fe_3^{2+}Al_2[SiO_4]_3$ вишнево-*красный* до черного;

спессартин $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$ чёрный, *красный* до оранжевого.

серия уграндиты Ca - изоморфный ряд $Ca_3(Al,Fe,Cr)_2[SiO_4]_3$:

уваровит $Ca_3Cr_2^{3+}[SiO_4]_3$ ярко-, изумрудно-*зеленый*;

гроссуляр $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ светло-*зеленый*, желтый, бесцветный;

андрадит $Ca_3Fe_2^{3+}[SiO_4]_3$ *зеленый*, желтый, бурый, коричневый;

черта и спайность отсутствует;

блеск стеклянный, жирный, смолистый, иногда близкий к алмазному;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает;

спайность отсутствует;

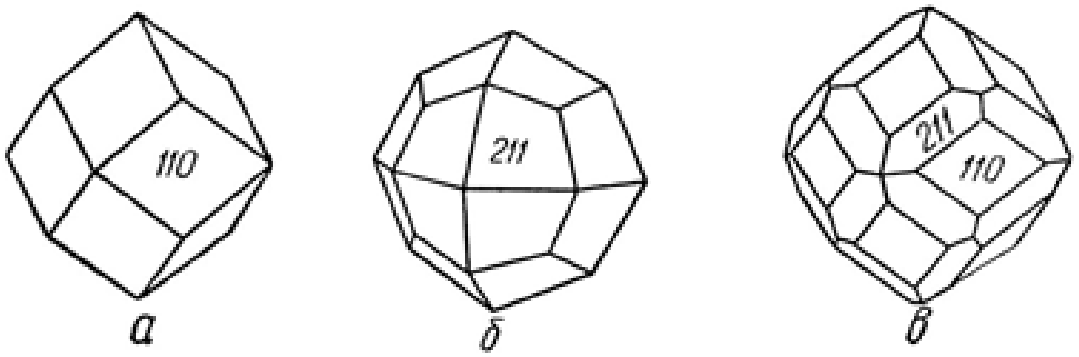
плотность (г/см^3) 3,5-4,3;

твердость 6,5-7,5 высокая.

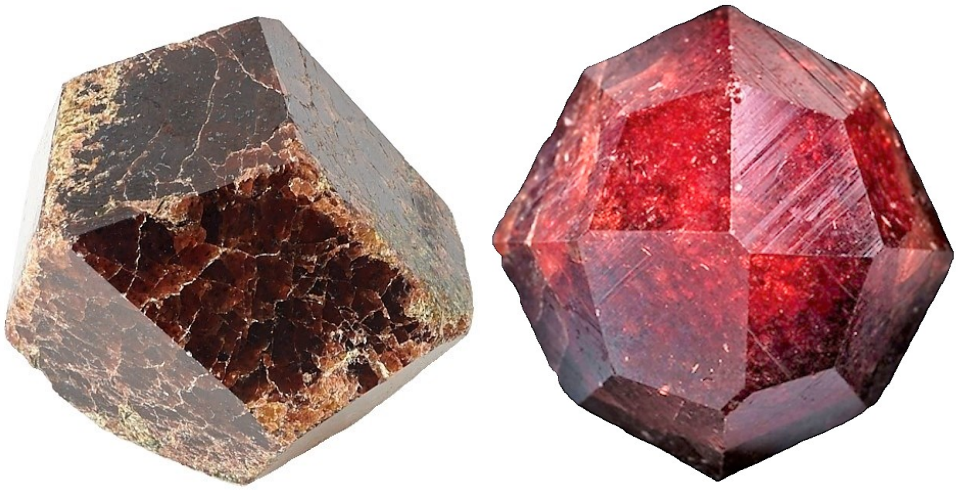
излом раковистый, скорлуповатый.

Форма выделения кристаллов: $3L_44L_36L_29PC$. Сингония кубическая. Облик изометричный, формы ромбододекаэдра, тетрагонтриоктаэдра и их комбинации, грани исштрихованы, имеют ростовую зональность.

Морфология агрегатов: Al-ряд образует только вкрапленники кристаллов, а Ca-ряд сплошные зернистые массы и отдельные вкрапленники.



Формы кристаллов граната: *а*) ромбододекаэдр; *б*) тетрагонтриоктаэдр; *в)* комбинация тетрагон-триоктаэдра и ромбододекаэдра



кристаллы альмандина ромбододекаэдрического и тетрагонтриоктаэдрического габитуса

кристалл уваровита с габитусом комбинации тетрагон-триоктаэдра и ромбододекаэдра

Изменения: в поверхностных условиях устойчив.

Минералы-спутники (парагенезис): *гроссуляр, андрадит* с диопсидом, эпидотом, хлоритами, магнетитом; *альмандин* со слюдой, хлоритами, роговой обманкой, альбитом; *спессартин* с кварцем, альбитом, мусковитом; пироп с алмазом, оливином.

Диагностические признаки: форма кристаллов, штриховка, высокая твердость; между собой отличаются по агрегатам и парагенезису; от оливина отличает характер ассоциации.

Образование регионально-метаморфическое (альмандин, спессартин); контактово-метасоматическое (гроссуляр, андрадит); ультраосновное-магматическое: пироп; гранитные пегматиты: альмандин.

Применение: ювелирное дело, абразив (альмандин), приборостроение.

Подкласс 9.2 Кольцевые силикаты (с плоскими кольцами тетраэдров)

Минералы подкласса кольцевые силикаты имеют кристаллические решетки, в которых кремнекислородные тетраэдры образуют комплексные анионы – замкнутые кольца, в их вершинах располагаются атомы Si. Выделяют кольца из трёх $[Si_3O_9]^{6-}$, четырёх $[Si_4O_{12}]^{8-}$, и шести $[Si_6O_{18}]^{12-}$ кремнекислородных тетраэдров (рис. 4), а также сдвоенных четверных и шестерных колец тетраэдров.

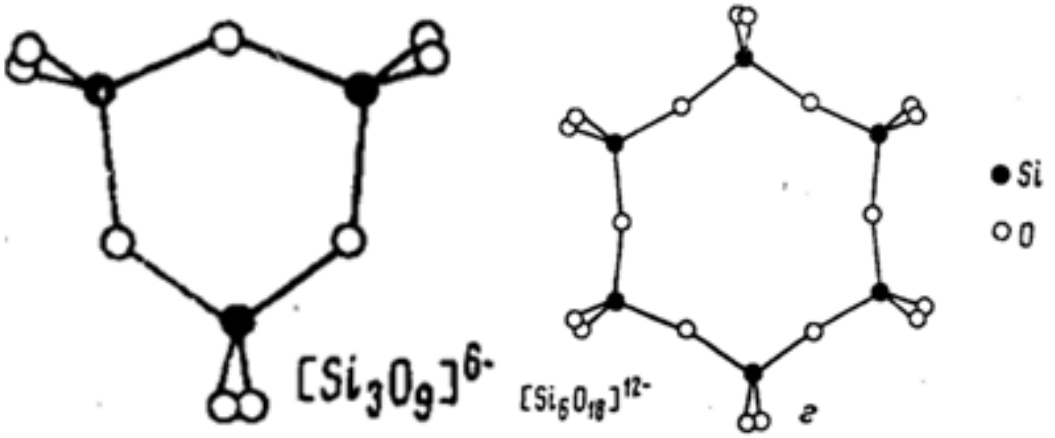


Рисунок 4 – Кристаллическая решетка кольцевых силикатов

К этому подклассу среди прочих относятся **минералы групп берилла**, **турмалина** с радикалом $[Si_6O_{18}]^{12-}$ и **группа пироксеноиды** (**волластонит**, **родонит**) с радикалом $[Si_3O_9]^{6-}$.

Кристаллическая структура проявляется в габитусе кристаллов берилла и турмалина. В поперечном сечение берилла располагается гексагон, у турмалина – дитригон (сферический треугольник).

Значение этих минералы заключается в том, что они являются первоисточником большого количества микроэлементов. При их выветривании образуются монтмориллонитовые глины, хлориты.

БЕРИЛЛ $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$

Подкласс Кольцевые силикаты, группа берилла

Обычно содержит до 5-7 % Na, Li, K и реже Rb, Cs, (OH).

Разновидности: Драгоценные: **изумруд** – травяно-зелёный, содержит Cr^{3+}; **аквамарин** – голубой; **гошеит** – белый; **гелиодор** – прозрачный, жёлтый, содержит Fe^{3+}; **баццит** – содержит Sc, **воробьевит** (морганит) – Mn^{2+}, Sc до 3%, **ростерит** – Li, Cs.

Свойства:

цвет белый, зеленовато-желтый, голубовато-, светло-зеленый;

черта отсутствует;
блеск стеклянный;
прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает;
спайность несовершенная;
твердость 7,5-8 высокая;
плотность (г/см^3) 2,8;
излом неровный, раковистый.

Форма выделения кристаллов: Сингония гексагональная. Облик столбчатый, призматический, грани имеют вертикальную штриховку. Кристаллы хорошо образованные, объемные, вытянутые вдоль единичной оси высшего порядка.

призматические кристаллы берилла (изумруда и аквамарина)

Морфология агрегатов: вкрапленники кристаллов, редко сплошные шестоватые зернистые массы, друзы.

Минералы-спутники (парагенезис): полевые шпаты, кварц, слюда, топаз, турмалин, флюорит, вольфрамит, сульфиды.

Диагностические признаки: поперечное сечение в виде гексагона, высокая твердость, призматический облик кристаллов, от апатита отличается твердостью, от кварца – цветом и формой кристаллов.

Образование: в пустотах гранита и гранитных пегматитах, в кварц-мусковитовых жилах, в плагиоклазах, в грейзенах.

Применение: ювелирное дело, руда бериллия.

ТУРМАЛИН

$(Na,Ca,K)_3\,(Li,Mg,Mn,Fe,Al)_3\,(Mg,Fe,Al)_6\,[Si_6O_{18}](BO_3)_3(O,OH)$

Подкласс Кольцевые силикаты группа турмалина
сложный алюмоборосиликат Na, Mg, Al, Fe

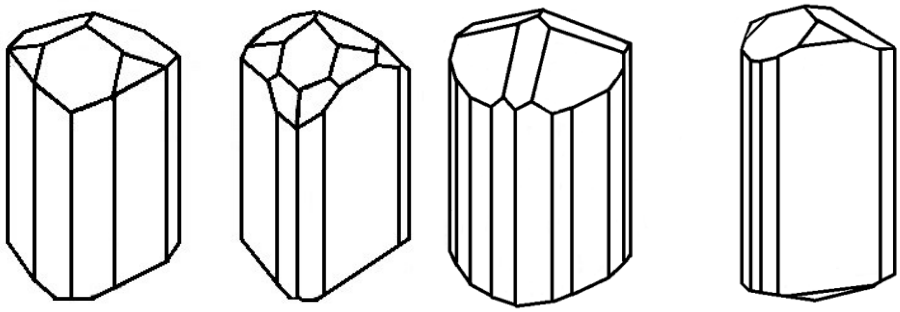
Примеси: K, Fe^{3+}, Cr, Ti, V, Rb, Cs, Be, F и др.

Разновидности: дравит – бурый содержит Mg; **шерл** – черный с Fe^{2+}; **эльбаит** – полихромный с Li, Al; **тсилаизит** с Mn; **увит** при замещениях Na, Al на Ca, Mg. Разновидности эльбаита: **рубеллит** – розовый; **верделит** – зеленый; **индиголит** – синий. **Ахроит** – почти бесцветный.

Свойства:

цвет прозрачный, зелёный, бурый, розовый, чёрный, часто полихромный;
черта отсутствует, иногда слабая серовато-синяя;
блеск стеклянный;
прозрачность прозрачный, просвечивает, непрозрачный;
спайность несовершенная;
твердость 7,0 высокая;
плотность (г/см^3) 3,0-3,25;
излом неровный, раковистый.

Форма выделения кристаллов: Сингония тригональная. Облик столбчатый, призматический, игольчатый, грани, закруглённые и с вертикальной штриховкой. В поперечном сечении сферический треугольник. Кристаллы оформлены, объемные, вытянутые.



форма кристаллов турмалина

призматические кристаллы турмалина (шерл и эльбаит)

Морфология агрегатов: вкрапленники кристаллов, волокнистые, шестоватые, радиально-лучистые, зернистые массы.

Минералы-спутники (парагенезис): кварц, полевые шпаты, слюда, топаз, берилл, флюорит, вольфрамит, сульфиды.

Диагностические признаки: поперечное сечение в виде сферического треугольника, грубая продольная штриховка, высокая твердость, призматический облик, отсутствие спайности и черты. От роговой обманки и эгирина отличается твердостью, цветом черты, парагенезисом.

Образование: в гранитах, гранодиоритах, пегматитах (эльбаит), грейзены.

Применение: ювелирное дело, оптические приборы, радиотехника.

РОДОНИТ $(Mn,Fe,Ca)_5[Si_5O_{15}]$

Подкласс Кольцевые силикаты группа пироксеноиды

Fe^{2+} иногда замещается Zn

Разновидности: фаулерит содержит Zn, **сихутсунит** – Mg.

Свойства:

цвет розовый, до буро-красного за счет Mn, жёлтый, серый;
черта белая;
блеск стеклянный, до матового;
прозрачность прозрачный, полупрозрачный;
спайность совершенная в нескольких направлениях;
твердость 5,5-6,5;
плотность (г/см^3) 3,7;
излом раковистый, неровный.

Форма выделения кристаллов: Сингония триклинная. Облик толстотаблитчатый. Кристаллы редки.

Морфология агрегатов: плотные, мелкозернистые, мономинеральные скопления с полосчатой, ориентированной структурой.

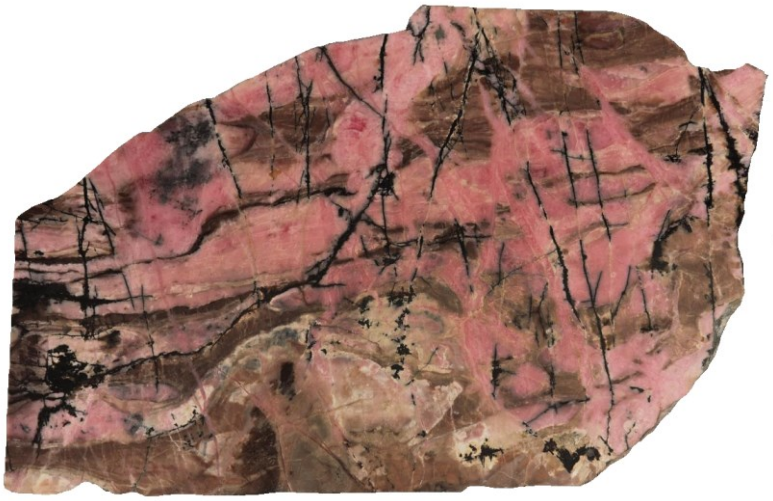
Изменения: гидратизируется и карбонатизируется, преобразуясь в пиролюзит и родохрозит.

Минералы-спутники (парагенезис): псиломелан, родохрозит.

Диагностические признаки: розовый цвет, характер спайности, прожилки черного псиломелана.

Образование: контактово-метасоматическое, низкотемпературный контактовый и региональный метаморфизм осадочных Mn руд за счёт окислов и карбонатов Mn. Продукт метасоматоза в Mn рудах.

Применение: поделочный камень.



родонит с прожилками псиломелана

Подкласс 9.3 Цепочечные силикаты (пироксены)

Структуры этих силикатов представляют собой обособленные бесконечные цепочки, в которых у каждого тетраэдра по два общих атома кислорода (рис. 5). Широко распространена пироксеновая цепочка с радикалом структуры $[Si_2O_6]^{4-}$, состоящая из параллельно ориентированных диортогрупп, с периодом повторяемости в два тетраэдра.

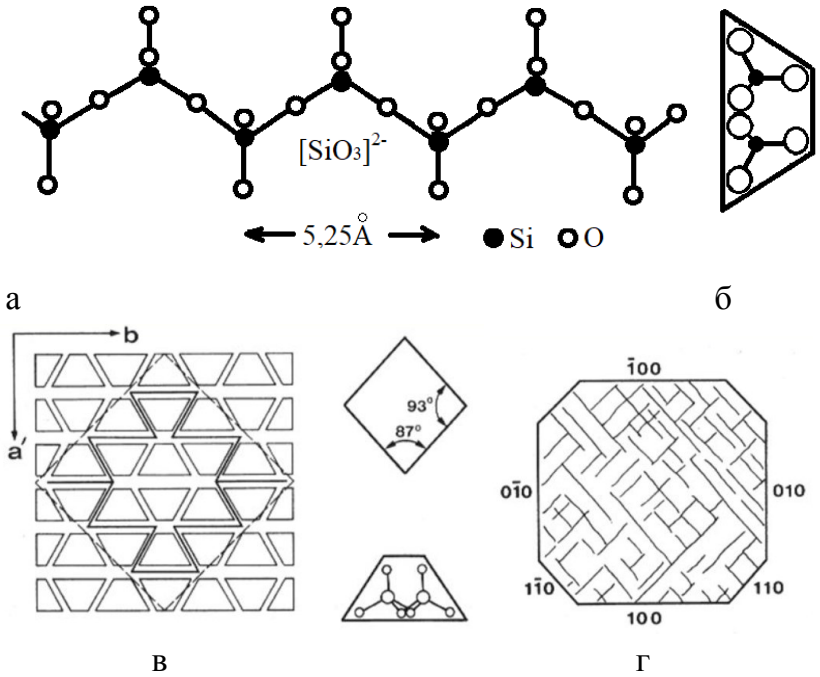


Рисунок 5 – Схема кремнекислородных цепочек пироксенов в продольном а) и поперечном б) сечениях; в) – их укладка в структуре (проекция на {001}) и возникновение спайности (пунктирная линия между цепочками); г) – поперечное сечение и проявление в нем спайности

Общие физические свойства пироксенов: облик кристаллов, удлинённый в одном направлении – короткопризматический, таблитчатый; Поперечные срез: квадрат; спайность совершенная по удлинению (по призме) угол призматической спайности 87°; заметный перламутровый отлив на гранях; парагенезис с тальком; наличие отдельности; твёрдость не выше 5-6. Это силикаты Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, в которых присутствуют Al^{3+}, (Cr), Ti^{4+}, (Mn), Na^{1+}, (K), Li^{1+}. Для пироксенов характерно широкое изоморфное замещение одних катионов другими.

К подклассу Цепочечные силикаты относят **ромбические** и **моноклинные** пироксены. Это важные породообразующие минералы.

Ромбические пироксены образуют бесконечный непрерывный ряд: **энстатит** $Mg_2[Si_2O_6]$, **бронзит** $(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$, **гиперстен** $Fe_2[Si_2O_6]$.

Моноклинные пироксены представлены наиболее известными минералами: **авгит**, **диопсид**, **геденбергит**, **эгирин**, **сподумен**.

Ромбические пироксены образуются в основных и ультраосновных ранних магматических породах.

Значение этих минералов заключается в том, что они являются первоисточником большого количества микроэлементов. При их выветривании образуются монтмориллонитовые глины, хлориты.

АВГИТ (авгэ - блеск) (Ca, Mg) (Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al) [(Al, Si)$_2$ O_6]

Подкласс Цепочечные силикаты (моноклинные пироксены)

Возможна **примесь** Ti, Fe^{3+}, Na, Cr и др.

Разновидности: базальтический авгит содержит Ti и Mn. Встречается в вулканических породах.

Свойства:

цвет чёрный, зеленовато- чёрный, реже тёмно-зелёный;

черта серая, зеленовато-серая;

блеск стеклянный, матовый;

прозрачность просвечивает, непрозрачный;

спайность средняя, по призме, под углом 87°;

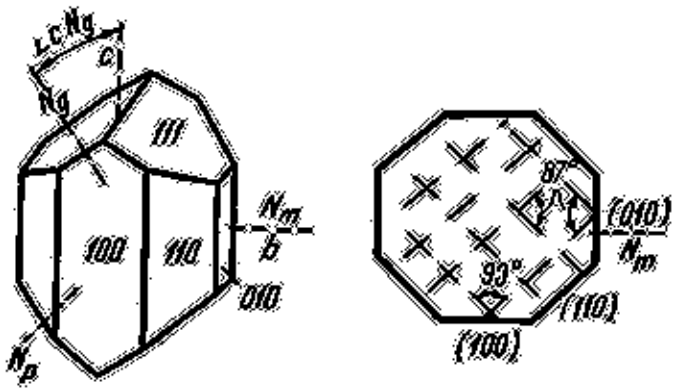
твердость 5,0-6,0;

плотность (г/см^3) 3,3-3,6;

излом раковистый, неровный.

Форма выделения кристаллов: L_2PC. Сингония моноклинная. Облик короткопризматический. Кристаллы вросшие в породу плоские.

Морфология агрегатов: вкрапления в глубинных магматических породах.



Облик кристаллов авгита

Призматические кристаллы авгита

Изменения: не устойчив и в результате химического выветривания переходит в тальк, каолинит, хлорит, лимонит. Под действием термальных растворов переходит в роговую обманку (уралит).

Минералы-спутники (парагенезис): оливин, магнетит, нефелин, тальк, каолинит, хлорит, серпентин, лимонит, роговая обманка.

Диагностические признаки: тёмно-зеленый цвет, призматические кристаллы.

Образование: авгит первичный породообразующий минерал основных (габбро, диабазы, базальты), и реже средних глубинных (диориты) и излившихся (андезиты) магматических горных пород. Встречается в вулканических туфах и пеплах. Образуется в зоне контакта магнезиально-железисто-глинозёмистых магм с известняками. Встречается в гнейсах и в кристаллических сланцах, как продукт метаморфизма.

ДИОПСИД $CaMg[Si_2O_6]$

Подкласс Цепочечные силикаты (моноклинные пироксены)

Si замещается Al, возможна примесь Cr, Ti, Mn

Разновидности: виолан – мелкозернистый, голубого цвета; **хромдиопсид** – изумрудно-зеленый, прозрачный разновидность обогащен хромом, редок. **лавровит** – ярко-зелёный содержит V; **антохроит** – светло-розовая содержит Mn.

Свойства:

цвет грязно-зеленый бледных и серых оттенков;

черта белая (отсутствует);

блеск стеклянный;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает, просвечивает по краям, непрозрачный;

твердость 5,5-6,0;

плотность (г/см^3) 3,3;

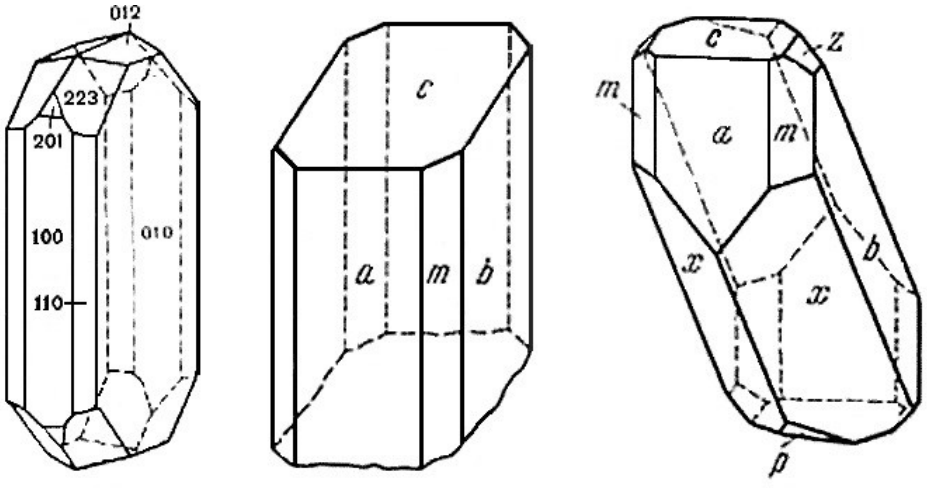
спайность средняя под углом 87°;

излом раковистый, неровный, ступенчатый.

Форма выделения кристаллов: L_2PC. Сингония моноклинная. Облик короткопризматический, короткостолбчатый с преимущественным развитием пинакоидов.

Морфология агрегатов: сплошные зернистые массы, иногда шестоватые агрегаты.

Минералы-спутники (парагенезис): кальцит, роговая обманка, гранаты кальциевого ряда – андрадит, эпидот (скарны); кварц (гидротермальный); роговая обманка (метаморфический), флогопит (Mg-слюда), актинолит.



Облик кристаллов диопсида

Призматические кристаллы диопсида

Диагностические признаки: грязно-зеленый цвет, призматические кристаллы

Образование: в пироксен-роговиковой и эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма; в скарнах; магматическое (пироксениты, перидотиты, габбро).

Применение: хромдиопсид в ювелирном деле.

Подкласс 9.4 Ленточные силикаты (амфиболы)

Это силикаты, кристаллическая структура которых представлена в виде сдвоенных кремнекислородных пироксеновых цепочек – лент (рис. 6). Наиболее распространён амфиболовый анионный радикал $[Si_4O_{11}]^{6-}$. Отрицательный заряд нейтрализован Ca^{2+}, Mg^{2+}.

Амфиболы образуют непрерывный бесконечный изоморфный ряд. Кремний значительно замещен алюминием и железом, иногда: Mg^{2+}, (Mn), Ca^{2+}, Na^{1+}, (K), Li^{1+}, (Cr), Ti^{4+}.

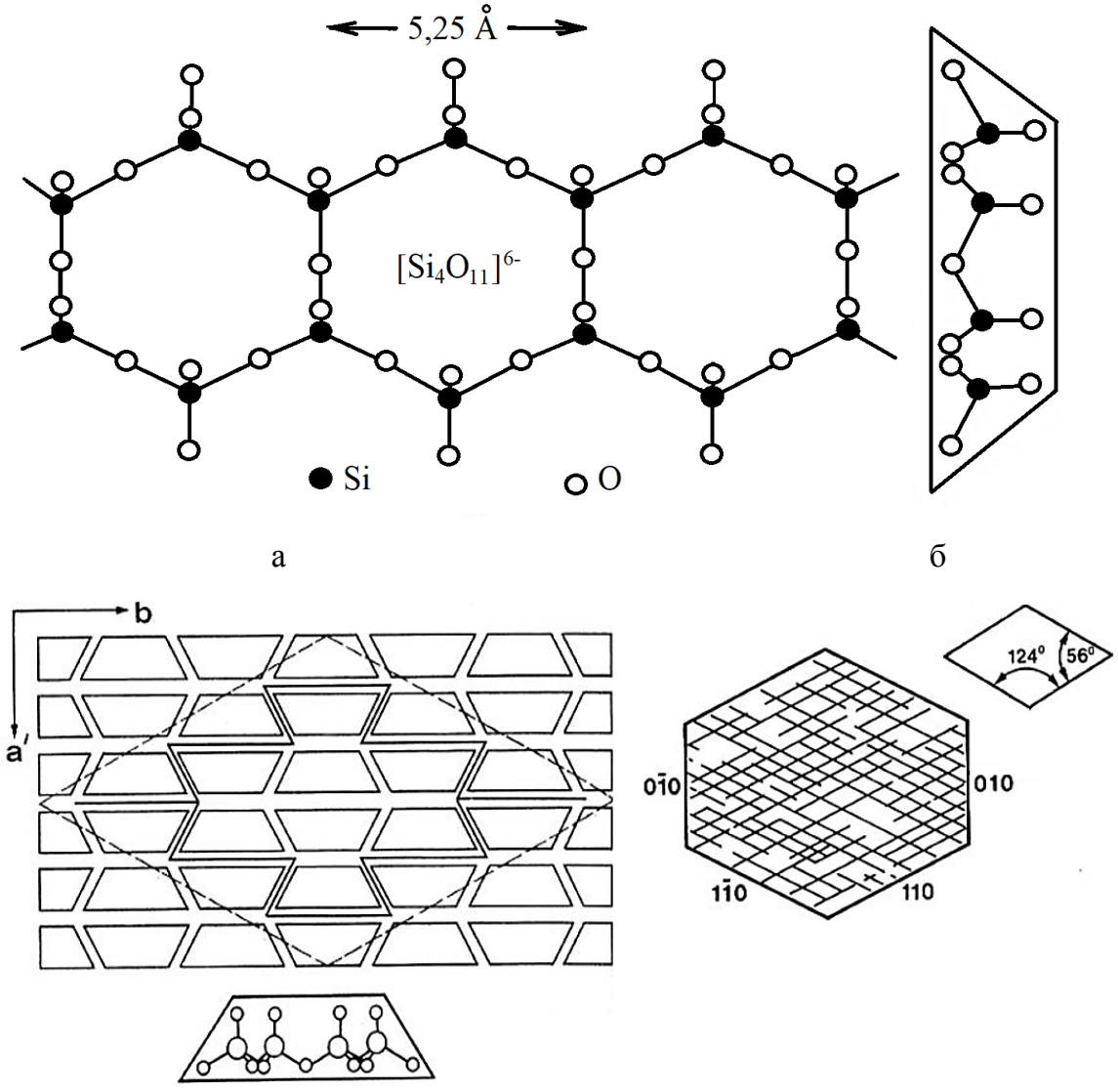
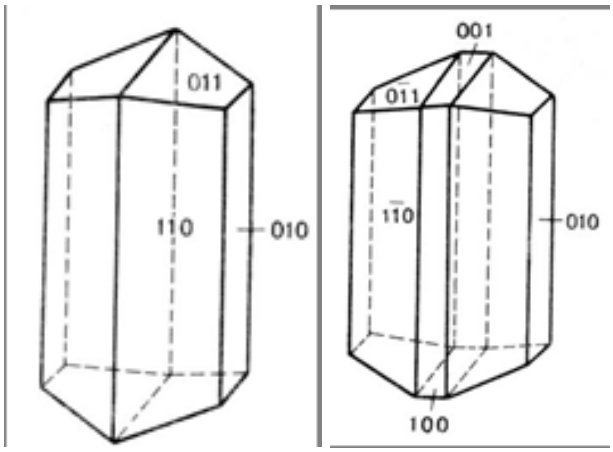


Рисунок 6 – Схема кремнекислородных амфиболовых лент в продольном а) и поперечном б) сечениях; в) – их укладка в структуре (проекция на грань{001}) и возникновение спайности (пунктирная линия между лентами); г) – поперечное сечение и проявление в нем спайности

Общие физические свойства: облик вытянутый, игольчатый, волокнистый; агрегаты радиально-лучистые; поперечный срез – ромб; излом занозистый; спайность, совершенная по призме, угол призматической спайности 124°; твёрдость 5-6; плотность 3; черта бледно окрашенная; отлив шелковистый. Наличие конституционной воды в виде гидроксильной группы $(OH)^-$. Амфиболы часто образуются по пироксенам.

Силикаты ленточной структуры (амфиболы) – это большая группа породообразующих и почвообразующих минералов: **тремолит**, **актинолит**, **роговая обманка**, **арфведсонит**, **глаукофан**.



Удлиненные призматические кристаллы моноклинных амфиболов

Минералы амфиболы являются первоисточником большого количества микроэлементов. При их выветривании образуются монтмориллонитовые глины, хлориты.

Палыгорскит и сепиолит

Кристаллическая решётка блочная, образует трёхслойный пакет 2:1 с полыми каналами. Между двумя лентами тетраэдров, находится лента октаэдров. В общей ленте тетраэдры и октаэдры, соединяются через кислороды, находящиеся в их общих вершинах. В пакетах периодически меняется полярность кислородных вершин тетраэдров поэтому октаэдрический слой каждый раз «рвётся» и вслед за вершинами тетраэдров «перемещается» на другую сторону тетраэдрической сетки (рис. 7).

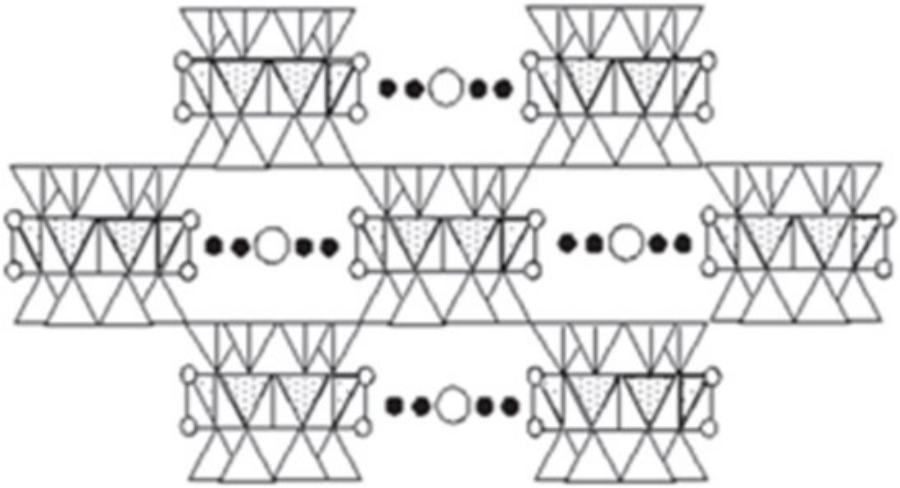


Рисунок 7 – Решётка палыгорскита. В каналах – включения: катионы – крупные шары, цеолитная вода – чёрные шарики и кристаллизационная вода – белые шарики

Отдельные ленты соединяются друг с другом также через общие вершины рядов тетраэдров, занимающих в лентах краевые позиции. Поэтому в структуре образуются полосы-каналы, вытянутые параллельно лентам, и формируется внутренняя поверхность. Сепиолит отличается от палыгорскита большей шириной лент (рис. 8)

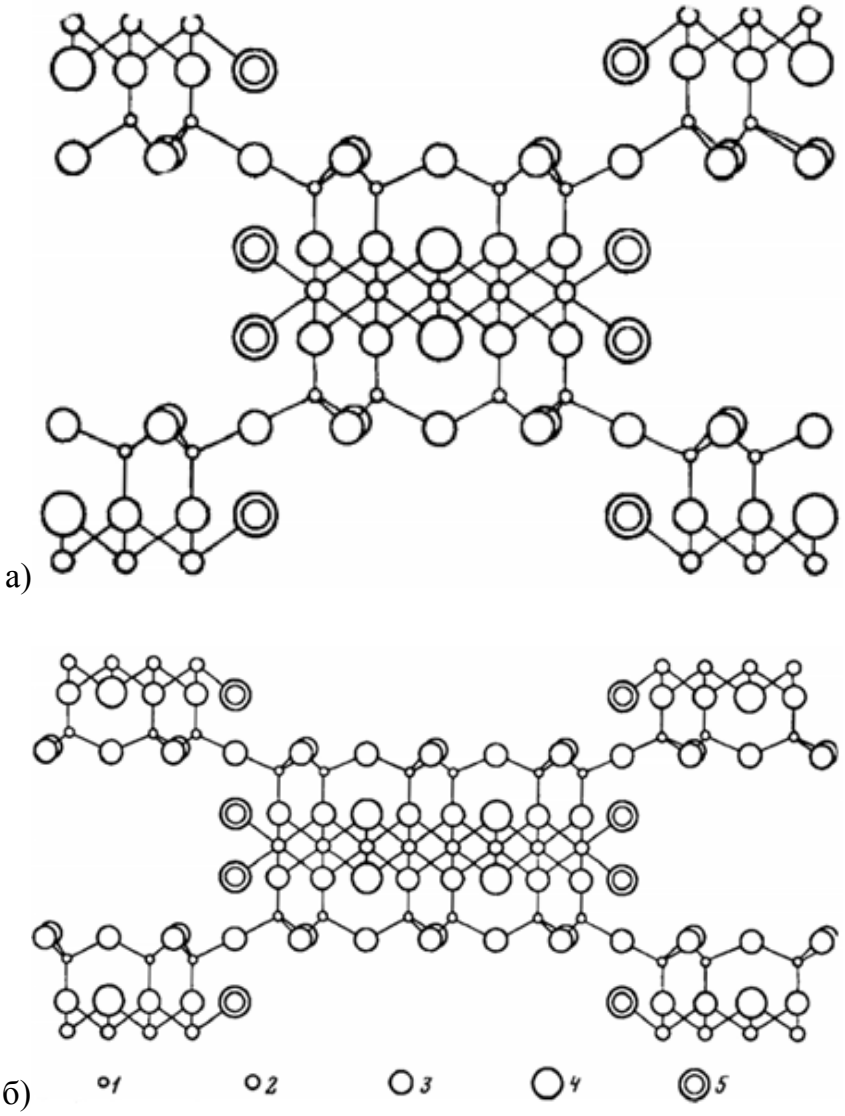


Рисунок 8 – Схема палыгорскита а) и сепиолита б) 1 – кремний; 2 – магний или алюминий; 3 – кислород; 4 – гидроксилы; 5 – связанная вода

Участки лент октаэдров, попеременно зажатых сетками из пар тетраэдров, создают блоки. На краях рядов октаэдров (бруситовом слое), роль кислорода выполняет кристаллизационная вода (рис. 8). Блочное строение и непрерывность сетки тетраэдров повышает прочность решётки, и придает структуре ленточно-трубчатый характер. Отрицательный заряд блоков из-за пропусков некоторых октаэдров в октаэдрическом слое, компенсируется ионами кальция, находящимися в каналах структуры.

В сепиолите и палыгорските в тетраэдрах находится Si. Сепиолиты это триоктаэдрические минералы, так как у них в октаэдрах преобладает Mg. Иногда встречаются железистые разновидности сепиолита, в которых не только октаэдрические, но и часть тетраэдрических позиций занята Fe. Среди палыгорскитов встречаются диоктаэдрические разновидности с Al в октаэдрах.

Распространение. Палыгорскиты и сепиолиты преобладают в пустынных, полупустынных, засолённых почвах, где составляют более 50 % массы ила. В гумидных регионах неустойчивы.

Сорбционные характеристики возникают благодаря изоморфному замещению в тетраэдрах. Ёмкость катионного обмена сепиолитов – 20-45 мг-экв/100 г, палыгорскита – 5-30 мг-экв/100 г.

Наличие в структурах минералов внутренних поверхностей определяет высокие значения удельной поверхности.

Происхождение сепиолита и палыгорскита в почвах и почвообразующих породах гипергенное. В условиях аридного климата эти минералы формируются при почвообразовании. Также эти минералы могут образовываться гидротермальным путём.

В домеловой и меловой периоды мезозойской эры палыгорскит формировался при выветривании богатых магнием пироксенов и амфиболов. Минералы также образуются при осаждении из растворов в солёных озерах и в периферических частях мелководных морских бассейнов с высокой концентрацией Si и Mg в условиях щелочной реакции.

Влияние на свойства почв. Сепиолит и палыгорскит устойчивы в почвах только при щелочной реакции среды и достаточно высокой концентрации Si и Mg в почвенном растворе. В кислой среде эти минералы довольно быстро растворяются и могут быть источником доступных для растений соединений Mg и некоторых микроэлементов.

АКТИНОЛИТ (лучистый камень) $Ca_2(Mg,Fe^{2+})_5[Si_4O_{11}]_2(OH,F)_2$

Подкласс Ленточные силикаты (семейство амфиболы)

Название от греческого: актис – луч и литос – камень.

Разновидности: нефрит – светло-, темно-зелёный, спутано-волокнистый; **амфибол-асбест** – волокнистый, кислотостойкий; **уралит (**назван по месторождениям на Урале) – волокнистый, сине-зелёный; **амозит** – асбестовидный актинолит.

Свойства:

цвет бутылочно-зеленый, грязно-зеленый различных оттенков;

черта белая;

блеск стеклянный, на плоскостях спайности с шелковистым отливом;

прозрачность полупрозрачный, просвечивает, непрозрачный;
спайность совершенная под углом 124° и 56°;
твёрдость 5,5-6,0, хрупок;
плотность (г/см^3) 3,3;
излом занозистый.

Форма выделения кристаллов: Сингония моноклинная. Облик длиннопризматический, игольчатый, вытянутый.

Вытянутые кристаллы актинолита

Срез нефрита

Амфибол-асбест

Морфология агрегатов: зернистые, тонколучистые, волокнистые, войлокоподобные, шестоватые, лучистые, волосовидные.

Минералы-спутники (парагенезис): диопсид, тальк.

Диагностические признаки: грязно-зеленая окраска, кристаллы игольчатые.

Образование: эпимагматический минерал изверженных пород, образующийся по кальциево-магнезиальным пироксенам: диопсиду; метаморфический (кристаллические сланцы); в скарнах.

Применение: в качестве тепло- и звукоизолирующих материалов, поделочный материал.

РОГОВАЯ ОБМАНКА

$(Ca,Na,K)_{2-3}(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Al)_5[Si_4O_{11}]_2(OH,F,Cl)_2$

Подкласс Ленточные силикаты (семейство амфиболы)

Подгруппа кальциевые амфиболы

Свойства:

цвет темно-зеленый, темно-бурый до черного, синий;

черта белая, бледно-зеленоватая разных оттенков;

блеск стеклянный, на плоскостях спайности шелковистый отлив;

прозрачность просвечивает, непрозрачный;

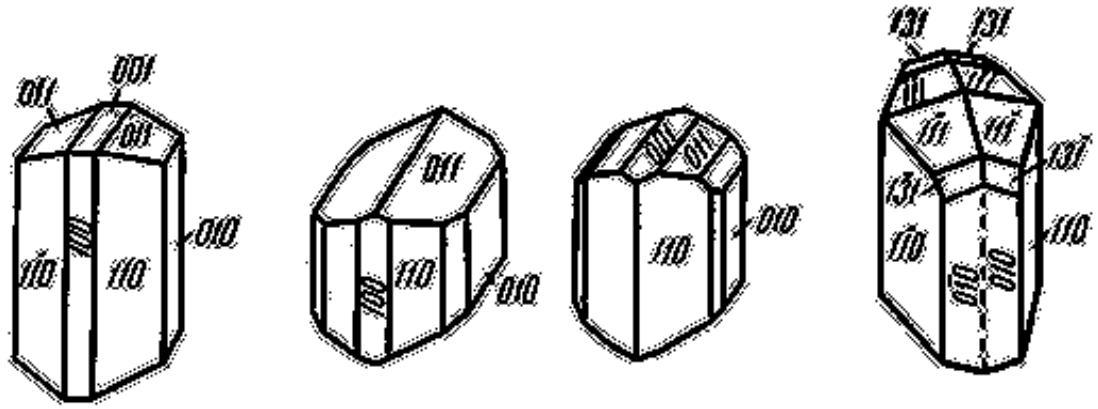
спайность совершенная в двух направлениях с углами 56°; 124°;

твёрдость 5,5-6,0, *хрупок*;

плотность (г/см^3) 3,1-3,3;

излом неровный, занозистый, ступенчатый.

Форма выделения кристаллов: L_2PC. Сингония моноклинная. Облик длиннопризматический, столбчатый.



Форма кристаллов роговой обманки

Форма агрегата роговой обманки

Морфология агрегатов: вкрапленники кристаллов, сплошные, шестоватые, тонколучистые, зернистые массы.

Изменения: в поверхностных условиях выветриваются с образованием глинистых минералов, карбонатов, лимонита с опалом; гидротермальное изменение – биотит, хлориты, серпентин, эпидот, кальцит, кварц.

Минералы-спутники (парагенезис): разнообразный, замещается хлоритом, эпидотом, кальцитом.

Диагностические признаки: грязно-зеленая окраска, игольчатая уплощённая форма кристаллов; от пироксенов (эгирина) отличается по углу спайности и шестиугольному (ромбическому) поперечному сечению. У эгирина сечение квадратное. В поперечных срезах у роговой обманки видны острые или тупые углы между плоскостями спайности.

Образование: магматический минерал изверженных и интрузивных пород средней основности (гранитоиды, габброиды); метаморфическое; контактово-метасоматическое скарны.

Подкласс 9.5 Слоевые (листовые) силикаты и алюмосиликаты (филлосиликаты)

Кристаллическая решётка минералов подкласса слоевых силикатов и алюмосиликатов представлена в виде плоских непрерывных псевдогексагональных сеток или слоев (листов) из гексагональных колец кремнекислородных $[Si_4O_{10}]^{4-}$ или алюмокремнекислородных тетраэдров $[AlSi_3O_{10}]^{4-}$, в которых тетраэдры соединяются тремя общими вершинами, а последняя четвёртая остаётся свободной (рис. 9). Анионный радикал $[Si_2O_5]^{2-}$.

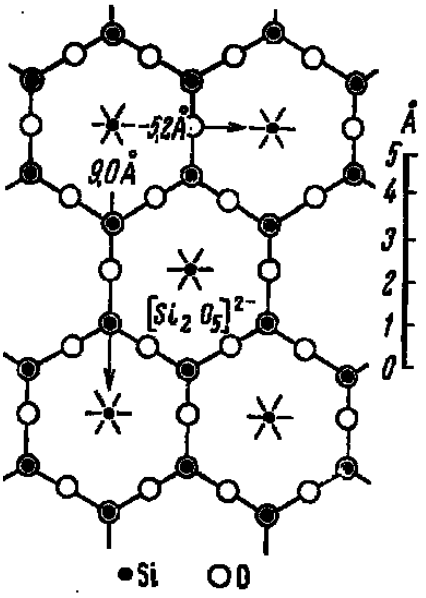


Рисунок 9 – Лист кремнекислородных тетраэдров

Слои соединены катионами Mg, Ca, K, Na, Al, которые находятся в межпакетном пространстве (рис. 10).

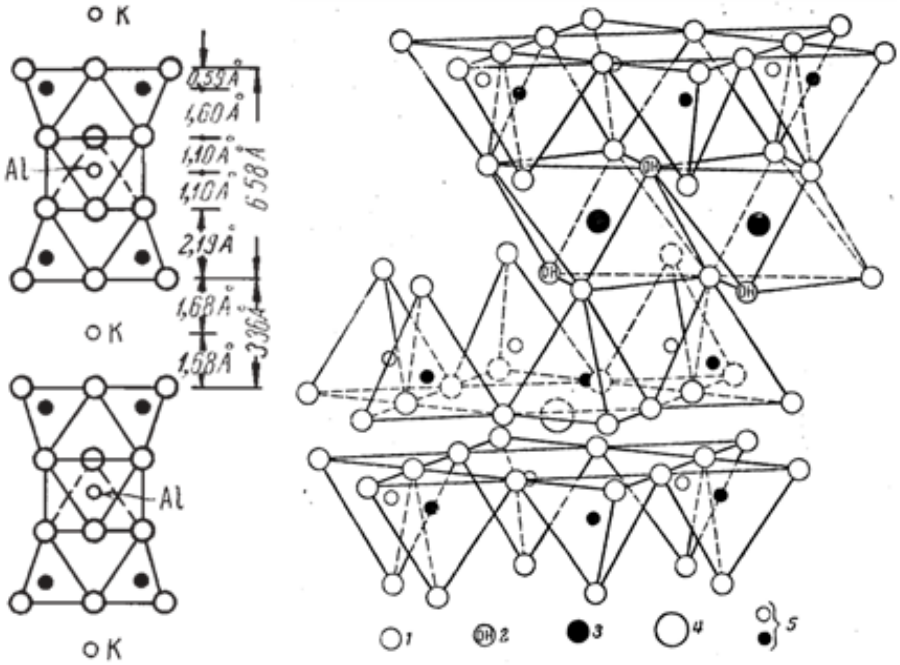


Рисунок 10 – Схема кристаллической решётки мусковита 1 – кислород; 2 – гидроксилы; 3 – алюминий; 4 – калий; 5 – кремний (на ¼ замещён Al)

Слои располагаются параллельно друг другу и чередуются с плоскими сетками другого состава, образуя **пакеты** слоёв. Все слоистые силикаты и алюмосиликаты имеют свои структурные разновидности за счет разного смещения (сдвига) и разворота пакетов друг относительно друга, что легко осуществляется из-за малых сил связей между пакетами. Слабые силы связи между слоями накладывает отпечаток на механические свойства минералов этого подкласса, значимо понижая их твёрдость < 3.

Общие физические свойства: низкая твердость (1-3,5); весьма совершенная спайность в одном направлении; уплощенные зёрна. Слюды имеют перламутровый отлив на плоскостях, не смотря на низкую твердость 2-2,5, они упруги и восстанавливаются после внешнего воздействия. Облик слюд за счёт моноклинной сингонии псевдогексагональный.

В подкласс слоевые силикаты и алюмосиликаты (современное название **филлосиликаты**) входят **первичные** минералы групп: слюд, талька, серпентина, и **вторичные** глинистые минералы групп: каолинита, монтмориллонита, гидрослюд, вермикулита, хлоритов, почвенных хлоритов, смешаннослойные минералы.

Минералы **группы слюд** в соответствии с особенностями химического состава подразделяются на следующие подгруппы:

1) Подгруппа **биотита** включает триоктаэдрические ***магнезиально-железистые слюды***: крайние члены ряда **флогопит** и **аннит**. Твердые растворы между ними называются **биотитом**;

2) Подгруппа **мусковита** содержит диоктаэдрические ***алюминиевые слюды***: **мусковит** и редкий парагонит. Здесь катионы $3(Mg,Fe)^{2+}$ заменены на $2Al^{3+}$, как в группе талька;

3) К подгруппе **лепидолита** (литиевые слюды) относят **лепидолит** и циннвальдит.

В магматических породах, и в кристаллических слюдяных сланцах, содержание слюд составляет 4 %, причём в кислых породах и развитых на них почвах преобладает мусковитовая слюда, в основных породах – биотитовая. Количество первичных слюд в почвах определено биоклиматическими условиями выветривания и сортировки компонентов осадочных и горных пород. Слюды преобладают в почвах пустынь, в аллювиальных почвах, ирригационных наносах. Меньше слюд в почвах влажных субтропиков, тропиков. Кристаллы слюд вследствие совершенной спайности встречаются во всех гранулометрических фракциях, в том числе коллоидной и предколлоидной.

Пакеты слюд из бруситовых или гиббситовых слоев с покрывающими их кремнекислородными тетраэдрическими сетками, не являются электрически нейтральными. Поэтому слюды в межслоевое пространство принимают крупные катионы, которые усиливают связи между несущими отрицательный заряд пакетами. Наличие в пакетах слюд бруситовых и гиббситовых слоёв, позволяет их делить соответственно на три и диоктаэдрические.

Слюды часто меняют одни катионы на другие:

$$\mathbf{R^{+}R_3^{2+}[AlSi_3O_{10}][OH]_2 \text{ или } R^{+}R_2^{3+}[AlSi_3O_{10}][OH]_2,}$$

где: $\mathbf{R^{+}}$ = K; $\mathbf{R^{2+}}$ = Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Li^{+1}; $\mathbf{R^{3+}}$ = Al, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Ti^{4+}; и др. Гидроксил замещается F в магниевых и литиевых слюдах.

Таким образом, слюдам типичны изоморфные смеси, в которых, с одной стороны Mg^{2+} заменяется Fe^{2+}, Al^{3+} – Fe^{3+}, а с другой, существуют гетеровалентные изоморфные замещения $Mg^{2+}(Fe^{2+})$-$Al(Fe^{3+})$ и др.

Слюды кристаллизуется в моноклинной сингонии, причём формы кристаллов близки к гексагональным благодаря строению тетраэдрических и октаэдрических сеток структуры.

Кристаллические структуры слюд являются слоистыми, поэтому существуют политипы отличающиеся тем, что между положениями иона гидроксила с нижней и верхней сторон бруситовых или гиббситовых октаэдрических слоев всегда существует сдвиг. Различные комбинации сдвигов приводят к появлению политипов с различным числом слоёв.

Ячейки разных политипов отличаются наклоном оси *c* и её ориентацией. В некоторых случаях симметрия всей структуры повышается в сравнении с моноклинной симметрией одного слюдяного пакета до ромбической (политип 2O), тригональной (3T) и даже гексагональной (6H), но наибольшим распространением пользуются моноклинные политипы 1M, $2M_1$ и $2M_2$ (рис. 11). Подобные явления характерны практически для всех слоистых силикатов.

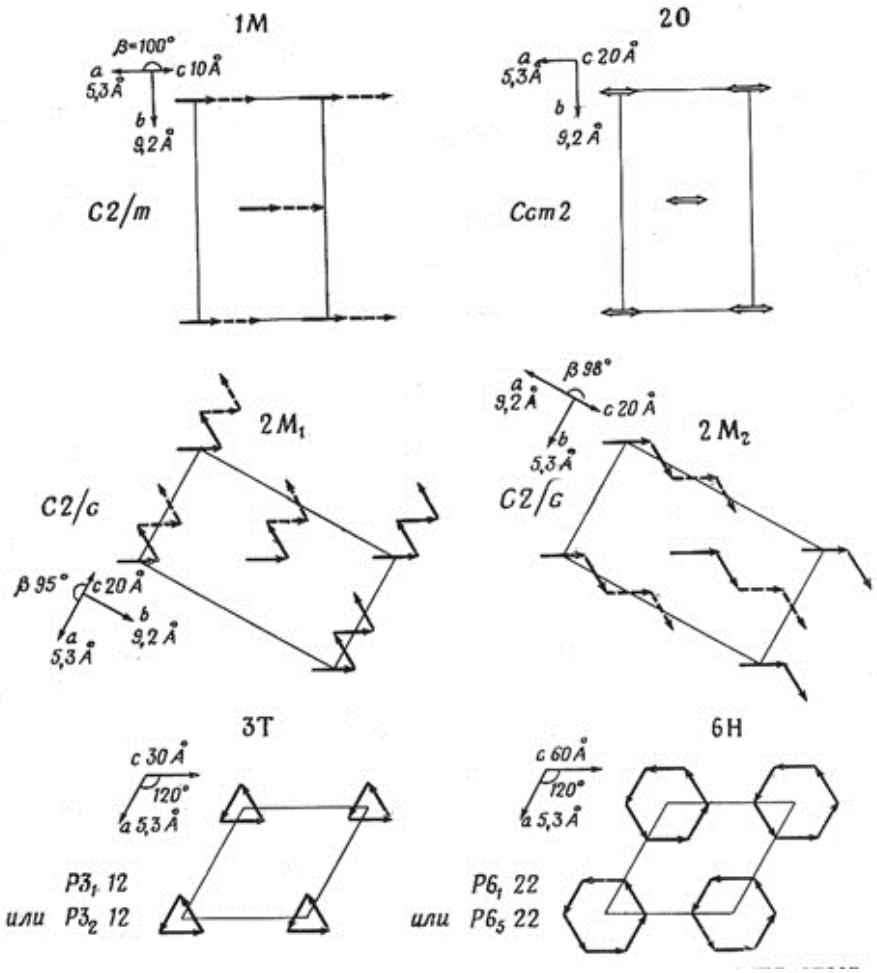


Рисунок 11 – Политипные модификации слюд (по Дж. Смиту и Н. Йодеру, 1956). Стрелки показывают сдвиги основания элементарной ячейки при наложении следующего слюдяного пакета на предыдущий. Контуром показаны горизонтальные ребра ячейки

Значение первичных слюд. Крупнозернистые слюды улучшают физические свойства почв, увеличивая их водо- и воздухопроницаемость. Слюды, особенно мусковитовая, являются источником калийного питания растений, так как содержащийся в них калий является доступным. Слюды, по мнению С.А. Шобы (1972), служат источником образования гидрослюд, смешаннослойных и других глинистых минералов.

МУСКОВИТ $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$

Подкласс Слоевые силикаты и алюмосиликаты. Группа слюд

Название: «московское стекло» от старо-итальянского Муска – Москва. Раньше оконные стёкла делали из больших листов мусковита; калийная слюда.

Калий замещается Na, Rb, Cs, Ga, Ba; Al^{6+} – V, Mg, Fe, Mn, Li, Cr, Ti.

Разновидности: серицит (в переводе шелковистый) – тонкочешуйчатый; **эллахерит** содержит BaO до 10%; **фуксит** изумрудно-зелёный, содержит от 1 до 6 % Cr_2O_3; **фенгит**, **марипозит** содержит Cr.

Свойства:

цвет в тонких листочках прозрачный, белый с оттенком желтовато-серым, зеленоватым и красноватым;

черта белая (нет);

блеск стеклянный до перламутрового на плоскостях спайности;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный;

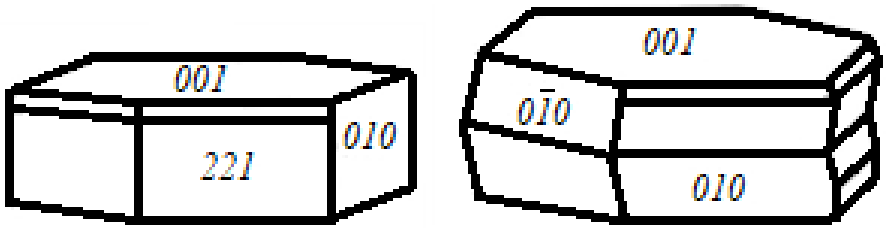
спайность весьма совершенная по {001} расщепляются на листочки, несовершенная по {010};

твердость мягкая, средняя 2,0-3,0;

плотность (г/см^3) 2,9;

излом слюдоподобный.

Форма выделения кристаллов: L_2PC. Сингония моноклинная. Облик таблитчатый, пластинчатый, псевдогексагональный, иногда столбчатый.



Кристаллы слюд короткостолбчатые, таблитчатые ромбического или псевдогексагонального сечения. Справа – двойник.

Боковые грани имеют штриховку в горизонтальных направлениях.

Морфология агрегатов: сплошные, чешуйчатые, листовато-зернистые.

Изменения: устойчив, но может разрушаться до глинистых минералов: гидромусковит, иллит, затем в монтмориллонит и, наконец в каолинит.

Минералы-спутники (парагенезис)**:** кварц, полевые шпаты, альбит, берилл (пегматиты), роговая обманка, дистен (регионально-метаморфический).

Сросток пластинчатых кристаллов мусковита псевдогексагонального облика

Диагностические признаки: светлая окраска, перламутровый блеск на плоскостях спайности, расщепляется на гибкие и упругие при сгибании листочки; мягкий - не царапает стекло, от флогопита отличается парагенезисом; от биотита – цветом; от талька – упругостью листочков. Кислотами не разлагается. Вода выделяется при температуре выше 850°С.

Образование: регионально-метаморфическое (низкие ступени); магматическое, пегматиты; гидротермальное и метасоматическое.

Применение: керамическая, электротехническая (изоляционный материал, конденсаторы, радиодетали), резиновая промышленность.

БИОТИТ $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$

Подкласс Слоевые силикаты и алюмосиликаты. Группа слюд

Название по фамилии Био; железо-магнезиальная слюда.

Биотитом называют группу, содержащую члены ряда флогопит – аннит. Биотитом называют бурую или черную триоктаэдрическую слюду.

Калий замещается Na; Fe^{2+} – Mn; Al – Li.

Примеси: TiO_2, Na_2O, V_2O_3, Li_2O, MnO, BaO, SrO, Cs_2O и др.

Разновидности: лепидомелан – богат Fe^{2+} и Fe^{3+}; **тетраферрибиотит** (монрепит) содержит Fe^{3+} в тетраэдрической координации, **воданит** содержит Ti до 12 %.

Свойства:

цвет зависит от примесей: красновато-бурый (Ti), зелёный (Fe^{3+}), черный ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$);

черта белая (нет), светло-коричневая;

блеск стеклянный, на плоскостях спайности – перламутровый;

прозрачность прозрачный, просвечивает, непрозрачный;

спайность весьма совершенная по {001}, и несовершенная по {110} и {010};

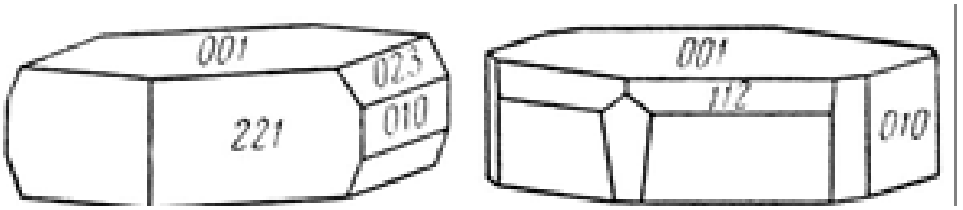
твердость мягкая и средняя: 2,5-3,0, пластинки упруги расщепляются на листочки;

плотность (г/см^3) 2,7-3,3;

излом минерал эластичен.

Форма выделения кристаллов: L_2PC. Сингония моноклинная. Облик таблитчатый, пластинчатый, псевдогексагональный, столбчатый. Двойники по слюдяному закону.

Морфология агрегатов: сплошные, чешуйчатые, листоватые массы, друзы.



Кристаллы слюд таблитчатые короткостолбчатые с ромбическим или псевдогексагональным сечением

Псевдогексагональный кристалл биотита (таблитчатого габитуса)

Изменения: стойкий, но при гидротермальном изменении переходит в хлорит, при выветривании в вермикулит, мусковит, каолинит, гидробиотит, монтмориллонит.

Минералы-спутники (парагенезис): кварц, полевые шпаты (пегматиты), роговая обманка, альмандин (регионально-метаморфический).

Диагностические признаки: темная окраска, перламутровый блеск на плоскостях спайности, весьма совершенная спайность, мягкий (стекло не царапает); от флогопита отличается парагенезисом; от мусковита отличается цветом; от хлоритов – по упругости листочков (не упруги).

Образование: магматическое в породах кислого и среднего состава; в пегматитовых жилах; контактовый и региональный метаморфизм; гидротермальное и метасоматическое.

Применение: электротехническая, резиновая промышленность.

ФЛОГОПИТ $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$

Подкласс Слоевые силикаты и алюмосиликаты. Группа слюд

Название от греческого флогопос – огнеподобный по красноватому оттенку; магнезиальная слюда

Обычно содержит Fe^{2+}, **примеси** Na, замещающего K, Mn, Ti.

Разновидности: манганофиллит содержит MnO до 18 %; **тетраферрифлогопит** содержит Fe^{3+} в тетраэдрической координации.

Свойства:

цвет бесцветный до красновато-бурого и зелёного, иногда с оранжевым, золотистым оттенком;

черта белая (нет);

блеск стеклянный, на плоскостях спайности – перламутровый;

прозрачность прозрачный, просвечивает;

спайность весьма совершенная по {001}, кристаллы расщепляются на листочки;

твердость мягкая и средняя: 2,0-3,0, пластинки упругие, гибкие;

плотность (г/см^3) 2,8-3,1;

излом минерал эластичен.

Форма выделения кристаллов: L^2PC. Сингония моноклинная. Облик таблитчатый, пластинчатый, псевдогексагональный. Часты двойники.

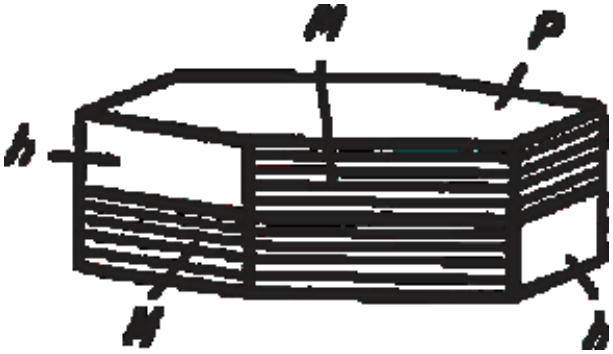
Морфология агрегатов: сплошные, чешуйчатые, листоватые массы.

Изменения: при гидротермальном изменении переходит в хлорит, при выветривании в вермикулит, мусковит, каолинит, гидробиотит, монтмориллонит.

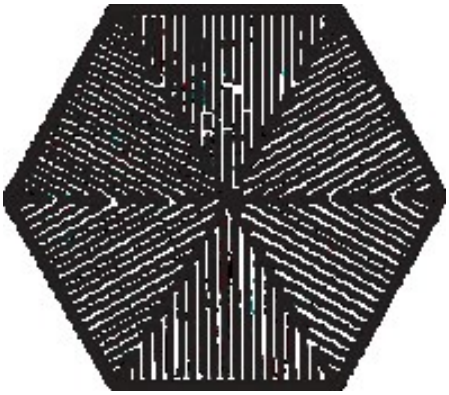
Минералы-спутники (парагенезис): в магнезиальных скарнах ассоциирует с диопсидом, кальцитом, доломитом (контактово-метасоматический).

Диагностические признаки: бурый, перламутровый блеск на плоскостях спайности, весьма совершенная спайность, мягкий (стекло не

царапает), от биотита отличается парагенезисом, от других слюд золотистым оттенком. В кислотах разлагается, особенно в H_2SO_4.



Двойник по слюдяному закону двойниковая. Срастание в плоскости (001)



Тройник прорастания по слюдяному закону. Наблюдается перистое строение относительно двойниковых швов

Таблитчатый кристалл флогопита

Образование: магматическое, контактово-метасоматическое, в пегматитовых жилах секущих доломитизированные известняки.

Применение: керамическая, электротехническая, резиновая промышленность.

ЛЕПИДОЛИТ $KLi_{1,5}Al_{1,5}[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$

Подкласс Слоевые силикаты и алюмосиликаты. Группа слюд

Название от греч. лепидос, лепис – чешуя

Синоним: литионит. Редкий.

Содержит **примеси** Na, Rb, Cs, замещающих K.

Свойства:

цвет белый, розовый, сиреневый, бледно-фиолетовый;

черта белая;

блеск стеклянный, на плоскостях спайности – перламутровый;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает;

спайность совершенная по {001}, расщепляется на листочки несовершенная по {110} и {010};

твердость 2,5-4,0, пластинки гибки, упруги;

плотность (г/см^3) 2,9;

излом минерал эластичен.

Форма выделения кристаллов: L^2PC. Сингония моноклинная. Облик таблитчатый, пластинчатый, псевдогексагональный. Хорошо образованных кристаллов не наблюдается.

Морфология агрегатов: листовато-пластинчатые, тонкочешуйчатые, изредка в виде друз.

кристалл лепидолита

листовато-пластинчатый агрегат лепидолита

тонкочешуйчатый агрегат лепидолита

Минералы-спутники (парагенезис): полевые шпаты, кварц, мусковит клевеландит, сподумен, рубеллит, флюорит, топаз, касситеритом.

Изменения: устойчив, но может разрушаться до глинистых минералов: гидромусковит, иллит, затем в монтмориллонит и, наконец в каолинит.

Диагностические признаки: розовая, фиолетовая окраска.

Образование: в пневматолитически изменённых гранитах – грейзенах, пегматитах редкометальной Li-специализации, гидротермальных жилах.

Применение: руда лития, Rb, Cs. Используется для: изготовления щелочных аккумуляторов; получения специальных оптических стекол; в пиротехнике (яркий красный свет); определения абсолютного возраста рубидий-стронциевым, аргоновым и стронциевым методами.

Минералы **группы талька** представлены двумя минералами **тальком** и пирофиллитом. Кристаллическая структура талька и слюд похожи, но в кристаллической решётке триоктаэдрического талька между двумя гексагонально-сетчатыми слоями $[Si_4O_{10}]$ находятся катионы Mg^{2+} и заполняют все шестикоординационные места, а в структуре диоктаэдрического пирофиллита катионы Al^{3+} занимают только две трети этих мест (рис. 12).

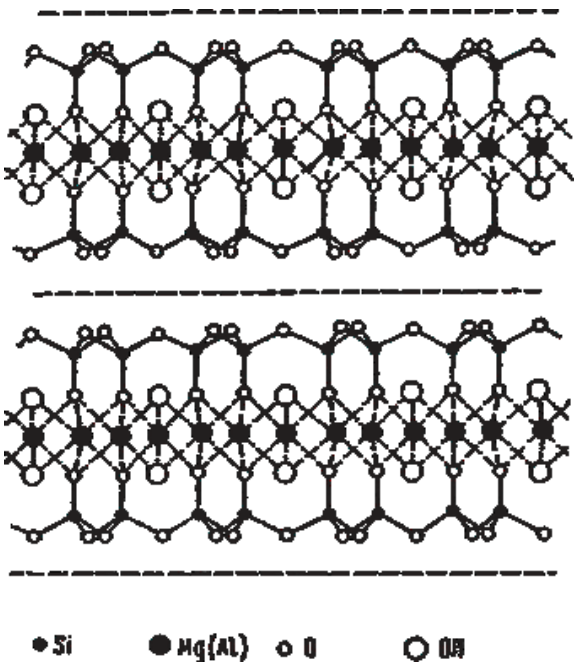


Рисунок 12 – Кристаллическая структура талька (или пирофиллита)

Изоморфное замещение Mg^{2+} на Fe^{2+} и Ni^{2+}, а также Al^{3+} на Fe^{3+} в ряду тальк-пирофиллит находится в узких пределах.

ТАЛЬК $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$

Подкласс Слоевые силикаты и алюмосиликаты. Группа талька

Название от арабского – жирный, мыльный камень.

Примеси: Mg^{2+} замещён Fe^{2+} (до 2-5 %), Al^{3+} (до 2 %), NiO (до 0,5%).

Разновидности: благородный тальк – прозрачные кристаллы; **жировик** (стеатит) – сплошной, плотный, зернистый тальк; **талькохлорит**, **горшочный камень** – смесь талька с хлоритом и слюдой. Плотный.

Свойства:

цвет белый, бледно-зеленый, зеленовато-серый, желтоватый, буроватый;
черта белая;
блеск стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый, в агрегатах жирный, тусклый;
прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает, непрозрачный;
спайность весьма совершенная по {001};
твёрдость 1,0 мягкий, царапается ногтем;
плотность (г/см^3) 2,7-2,9;
излом неровный занозистый слюдоподобный;
жирный на ощупь, листочки гибки, но не упруги.

Форма выделения кристаллов: L_2PC. Сингония моноклинная. Облик таблитчатый, пластинчатый. Прозрачные кристаллы талька редки.

Морфология агрегатов: листоватые, чешуйчатые, зернистые, сплошные плотные скрытокристаллические массы, радиально-лучистые сростки.

пластинчатый агрегат талька

плотный мелкочешуйчатый агрегат талька

Минералы-спутники (парагенезис): энстатит тремолит, хлорит, серпентин; магнетит, магнезит, гематит, хромит, кальцит, доломит.

Изменения: устойчив.

Диагностические признаки: неметаллический блеск, низкая твердость; жирный на ощупь; отличается от хлорита – по низкой твердости.

Образование: гидротермальное изменение ультраосновных магнезиальных пород (гидролиз оливина, пироксенов) и доломита;

$$4(Mg,Fe)_2SiO_4 + H_2O + 3CO_2 \rightarrow Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2 + 3MgCO_3 + Fe_2O_3$$

оливин тальк магнезит гематит

при *метаморфизме* кремнистых доломитов, оливина, пироксенов, амфиболов, серпентина, слюды, хлоритов образуются тальковые сланцы; *контактово-метасоматическое* изменение доломитов на границе с интрузивами в стадию гидротерм ведёт к образованию чистого талька:

$$3CaMg[CO_3]_2 + 4SiO_2 + H_2O \rightarrow Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2 + 3CaCO_3 + 3CO_2.$$

доломит тальк кальцит

Применение: бумага и текстиль (отбеливание), кондитерские изделия, косметика и медицина (пасты, пудры, мази, порошки), резина (наполнитель и опудриватель), свето- и огнеупорная краска, цветные карандаши. Огнеупор не плавится до 1300-1400 °С.

Глинистые минералы (коллоидно-дисперсные вторичные водные силикаты и алюмосиликаты)

Размер кристаллов глинистых минералов менее 0,0001 мм. Поэтому их изучают специальными методами: термическим, рентгеновского фазового анализа, электронно-микроскопическим.

В почвах содержание глинистых минералов варьирует от нескольких процентов в песчаных, супесчаных до 20-40 % в тяжелосуглинистых, глинистых.

Значение глинистых минералов в почвах следующее:

1. Глинистые минералы определяют динамику, эволюцию и саморегулируемость почв как важнейшего компонента биосферы.

Процессы образования, разрушения, перемещения, трансформации глинистых минералов формируют профиль почв. Изучение этих процессов важно при решении генетических проблем почвоведения.

2. Глинистые минералы определяют физико-химическую поглотительную способность почв и условия минерального питания растений.

3. Глинистые минералы обусловливают выполнение почвой глобальных экологических функций – биоэнергетической («запасают» солнечную энергию в кристаллических решётках), контактно-регуляторной, гидрологической, газовой, санитарной.

4. От количества и состава глинистых минералов зависят водно-физические и физико-механические свойства почв – их водоудерживающая

способность, липкость, пластичность, способность к структурообразованию, удельное сопротивление обработке и т.д.

5. На поверхности глинистых минералов сорбируются микроорганизмы почв, а продукты их жизнедеятельности вступают с минералами в химические реакции.

6. Глинистые минералы почв влияют на процессы гумификации и минерализации растительных остатков, а также на образование глинисто-гумусовых комплексов.

7. Глинистые минералы химически активны, так как на поверхности имеют ионы кислорода и (или) гидроксильные группы, дающие водородные связи. Кристаллическая решётка глинистых минералов имеет отрицательный заряд, который нейтрализуется положительно заряженными катионами.

Вокруг находящихся на поверхности глинистых минералов катионов формируется сильное электрическое поле, которое способствует проявлению их каталитических свойств. Существует гипотеза, объясняющая образование месторождений нефти благодаря каталитическим функциям глинистых минералов, способствующих превращению органических остатков в углеводороды. Существует также гипотеза, что глинистые минералы могли играть определённую роль в возникновении жизни на Земле, способствуя превращению аминокислот в протеины.

Строение кристаллической решётки глинистых минералов

Глинистые минералы имеют кристаллическую решётку слоистого типа, в которой закономерно сочетаются два типа координационных многогранников – тетраэдров и октаэдров (рис. 13, 14).

Тетраэдры являются четырёхгранниками с четырьмя вершинами, формула $[SiO_4]^{4-}$. В вершинах тетраэдров располагаются ионы кислорода, в центре ионы кремния. Грани тетраэдров по форме близки к равносторонним треугольникам. Сочленяясь в пространстве через общие вершины, тетраэдры образуют двумерную гексагональную тетраэдрическую сетку (слой). Она называется гексагональной, так как имеет правильную форму шестиугольников (рис. 13).

Октаэдры являются восьмигранниками, имеющими 6 вершин (рис. 14). Грани октаэдров также аналогичны равносторонним треугольникам. В вершинах октаэдров находятся гидроксильные группы OH^- и (или) ионы кислорода, в центре различные катионы. Чаще это Al, и тогда октаэдры называются гиббситовыми (гидраргиллитовыми) и имеют формулу $[Al(OH)_6]^{3-}$. Если в центре располагается катион магния, окраэдры

бруситового типа, формула $[Mg(OH)_6]^{4-}$. Октаэдры, сочленяясь в пространстве через две общие вершины, т.е. через общие рёбра, также образуют двумерную структуру – гексагональную октаэдрическую сетку (рис 15, 16).

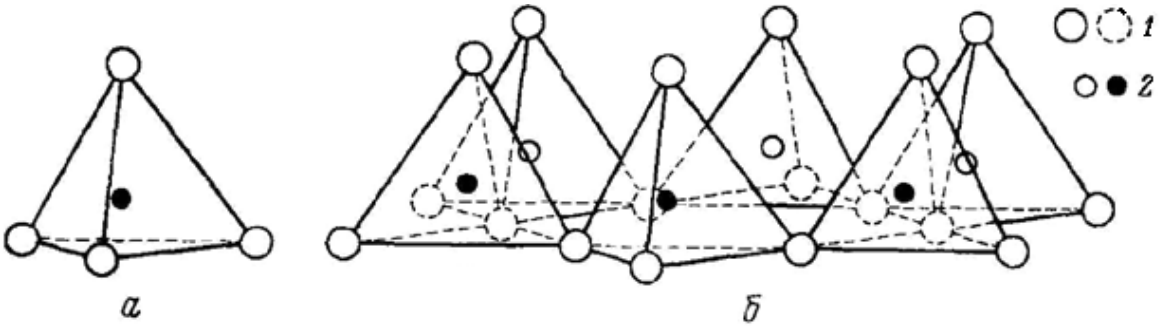


Рисунок 13 – Схема кремнекислородного тетраэдра (а) и сетки тетраэдров, образованных по гексагональному мотиву (б); 1 - кислород; 2- кремний

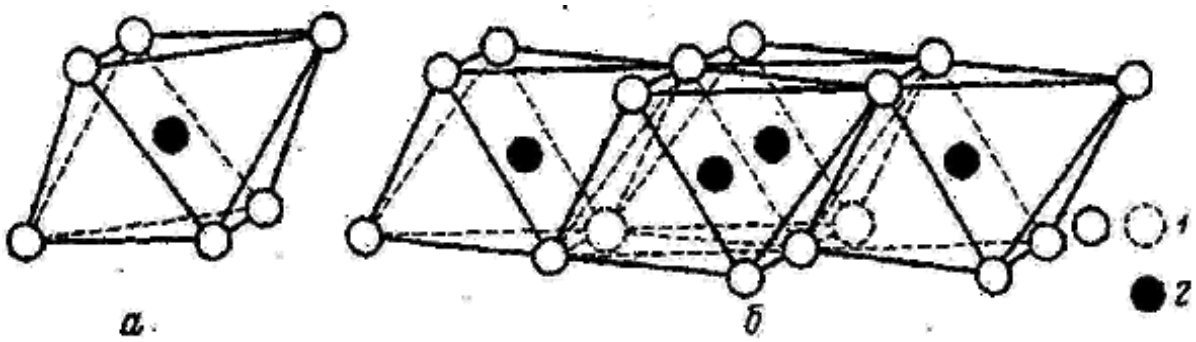


Рисунок 14 – Схема октаэдра (а) и октаэдрической сетки (б)
1 - гидроксилы; 2 - алюминий, магний и т. д.

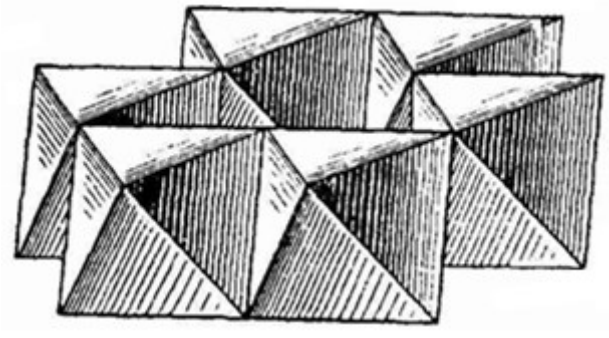


Рисунок 15 – Гексагональное кольцо из октаэдров

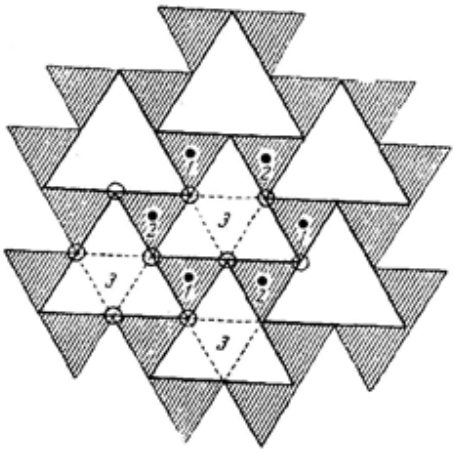


Рисунок 16 – Октаэдрическая сетка (проекция на плоскость). Чёрные кружки – атомы алюминия, белые OH^-

Диагностические признаки глинистых минералов

Группы глинистых минералов отличаются по признакам:

1. По способу соединения тетраэдрических и октаэдрических слоёв (сеток) в пакеты глинистые минералы бывают:

двухслойными – (двухэтажными) типа 1:1. Пакет состоит из одного тетраэдрического и одного октаэдрического слоя. Например, группа каолинита.

ттттттттттттт двухслойный пакет
ооооооооооо

трёхслойными – (трёхэтажными) типа 2:1. Пакет состоит из одного октаэдрического и двух тетраэдрических слоёв. Например, минералы группы монтмориллонита и гидрослюд.

ттттттттттттт
ооооооооооо трёхслойный пакет
ттттттттттттт

четырёхслойными – (четырёхэтажными) типа 2:2 или точнее 2:1:1. Трёхслойные пакеты чередуются с ещё одним добавочным октаэдрическим слоем.

смешаннослойными – кристаллическая решётка состоит из слоёв и пакетов индивидуальных глинистых минералов.

2. Наличие изоморфных гетеровалентных замещений. В тетраэдрах кремний может замещаться алюминием, при этом образуются алюмокислородный тетраэдр $[AlO_4]^{5-}$.

В октаэдрах алюминий замещается двухвалентными Fe^{2+}, Mg^{2+}. Изоморфные замещения повышают отрицательный заряд пакета.

3. Степень «заселения» (заполнения) октаэдров катионами.

По этому признаку все слоистые силикаты делятся на диоктаэдрические и триоктаэдрические. В **диоктаэдрических** структурах заполнены катионами только 2/3 всех октаэдрических пустот, причём в центре октаэдров находятся преимущественно катионы Al^{3+}. Это минералы монтмориллонит, бейделлит, нонтронит, иллит.

В **триоктаэдрических** слоистых силикатах все октаэдрические позиции заполнены катионами, причём в центре октаэдров находятся двухвалентные катионы, преимущественно Mg^{2+}, в изоморфной смеси с Fe^{2+} (гидробиотит, вермикулит, хлорит).

4. Размеры межпакетного пространства. Они могут быть разными – от 7,2 Å в каолините до 17 Å в монтмориллоните.

5. Способность сорбировать воду и органические соединения в межпакетном пространстве.

6. Подвижность или неподвижность кристаллической решётки, постоянство или изменчивость межпакетного пространства (базального интервала, базального расстояния).

Когда два пакета соединяются так, что соприкасаются тетраэдрический и октаэдрический слои, как в минералах типа 1:1, возникает сила, являющаяся результатом водородных связей между кислородом кремнекислородного тетраэдра в одном пакете и гидроксилом алюмо(магний)гидроксильного октаэдра другого пакета. Это обеспечивает стабильность, «жёсткость» кристаллической решётки минерала (табл. 3).

Таблица 3

Принципы кристаллохимической классификации слоистых силикатов

Соотношение тетраэдрических и октаэдрических сеток в пакете (тип пакета)	Тип заполнения октаэдрического слоя	
	Диоктаэдрический	Триоктаэдрический
1:1 двухслойный пакет	Группа каолинита Группа галлуазита	Группа серпентина
2:1 трёхслойный пакет	Группа диоктаэдрического монтмориллонита	Группа сапонита
	Группа диоктаэдрического вермикулита	Группа триоктаэдрического вермикулита
	Группа диоктаэдрических слюд и иллитов	Группа триоктаэдрических слюд и иллитов
2:1:1 четырёхслойный пакет	Группа диоктаэдрических хлоритов	Группа триоктаэдрических хлоритов

Когда соединяются пакеты кристаллической решётки типа 2:1, смыкающиеся тетраэдрические слои не имеют атомов водорода для образования таких связей, и структура решётки кристаллов удерживается

электростатическими силами. В этом случае кристаллическая решётка более подвижна, межпакетные пространства могут то увеличиваться, то уменьшаться.

Величина и положение заряда учитываются при кристаллохимической классификации минералов.

7. Различная ёмкость катионного обмена (ЕКО). Кристаллические решётки глинистых минералов несут отрицательный заряд, который компенсируется катионами Ca, Mg, K, Na, H, Al, NH_4, находящимися в межпакетных позициях. Большая часть этих катионов способна к физико-химическим реакциям обмена с катионами почвенного раствора, а их суммарное содержание называется ёмкостью катионного обмена.

Минералы **группы каолинита** (двухслойные слоистые гидросиликаты алюминия) представлены: **каолинитом** – имеет кристаллы вытянутой формы; **диккитом** – кристаллы в виде тонких листочков, **накритом** – является крупнокристаллической модификацией каолинита; **галлуазит** – гидратированная разновидность каолинита $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]\cdot 4H_2O$.

Кристаллическая решётка минералов группы каолинита двухслойная тип пакета 1:1 (рис. 17, 18). Молекулярное отношение $SiO_2:Al_2O_3 \approx 2$. Минералы являются диоктаэдрическими, так как две трети октаэдрических позиций в них заняты Al. Изоморфизм каолинитам не типичен, но иногда небольшое количество Al^{3+} в октаэдрах может замещаться Fe^{3+}. В минералах этой группы 75 % гидроксильных групп октаэдров находятся на одной из базальных граней, а остальные 25 % занимают позиции внутри кристаллической решётки.

Тетраэдрическая (кремнекислородная) и диоктаэдрическая (гиббситовая) сетки в пакете сочленяются друг с другом через общие вершины, в которых находятся ионы кислорода, таким образом, что ионы Si не расположены непосредственно над или под ионами Al. Это позволяет избежать сил отталкивания между одноимённо заряженными поливалентными катионами.

В двухслойных пакетах общий отрицательный заряд комплексного аниона и гидроксильных анионов компенсируется почти полностью положительным зарядом катионов Al.

На контакте каждого слоистого пакета со следующим, с одной стороны, располагаются гидроксильные группы, а с другой – ионы кислорода следующего тетраэдрического слоя. Гидроксильные группы принимают участие в формировании водородных связей между двухслойными пакетами.

Подобным строением кристаллов каолинита просто объясняются весьма совершенная базальная спайность и легкая расщепляемость на тонкие пластинки минералов этой группы.

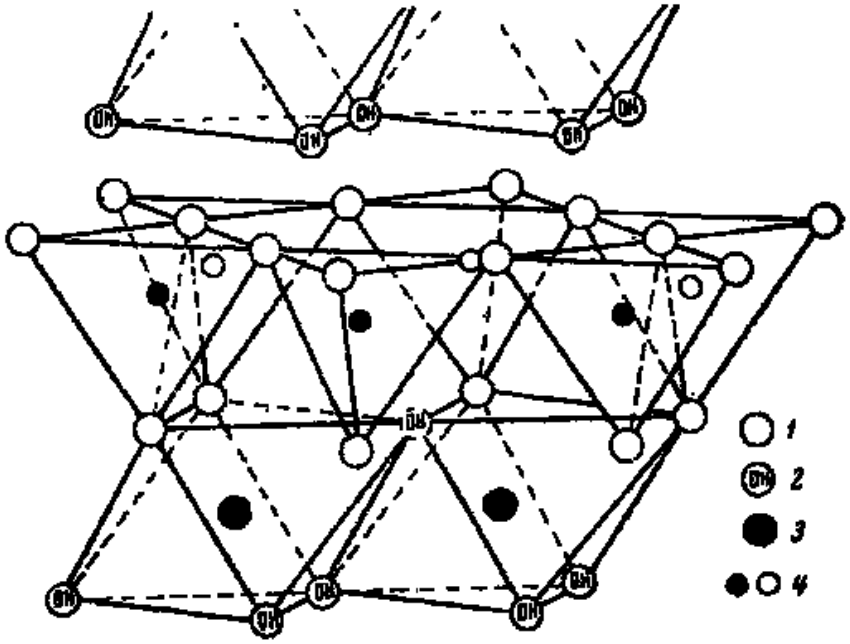


Рисунок 17 – Схема структуры каолинитового слоя. 1 – кислород, 2 – гидроксилы, 3 – алюминий, 4 – кремний

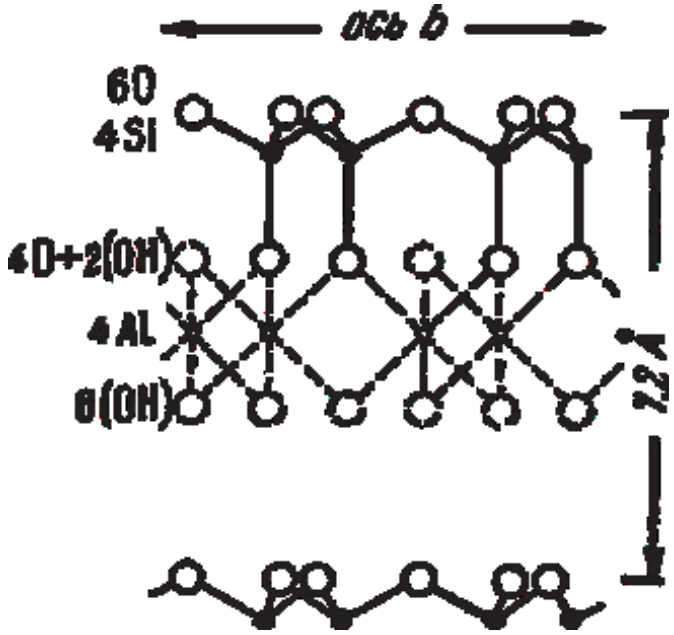


Рисунок 18 – Расположение и число ионов в отдельных слоях структуры каолинита

В каолините водородные связи между гидроксильными группами октаэдрической группы одного пакета и кислородом тетраэдрической

группы соседнего пакета настолько прочны, что вхождение молекул воды, катионов в межпакетное пространство становится невозможным. Поэтому каолинит не способен к межпакетной сорбции веществ. Величина межпакетного пространства 7,14 Å.

Сорбционные свойства каолинита низкие, величина ЕКО 10 мг-экв/100г по Д.С. Орлову, 15-25 мг-экв/100г по Н.И. Горбунову. У галлуазита этот показатель немного выше – до 40-60 мг-экв/100г. Низкие значения ЕКО каолинита объясняются также тем, что в составе илистой фракции почв каолинит представлен крупными частицами, соответствующими предколлоидной фракции. Удельная поверхность каолинита также низкая – измеряется десятками или первыми сотнями квадратных метров на 1 г минерала.

Боковые сколы частиц каолинита и галлуазита являются носителями зависимого от pH заряда. При кислой реакции они имеют небольшой положительный заряд за счёт присоединения протона к ионам кислорода и образования на поверхности гидроксильных групп.

Каолинит боковыми гранями может поглощать сульфат- и фосфат ионы по типу лигандного обмена с образованием монодентатных и бидентатных поверхностных комплексов.

Происхождение. Каолинит и галлуазит образуется при гидротермальных и других постмагматических процессов, воздействующих на эффузивные, интрузивные и метаморфические породы кислого и среднего состава. Преобразование пород происходит в условиях кислой среды, причём образование галлуазита осуществляется при более низких, а формирование каолинита – при более высоких температурах.

Во влажном и жарком экваториальном климате каолинит и галлуазит образуется при выветривании полевых шпатов, слюд, хлоритов и других алюмосиликатов. Формирование проходит через стадию аморфных продуктов по схеме: полевой шпат → аморфные продукты → галлуазит → неупорядоченный каолинит → упорядоченный каолинит.

В.А. Дриц и А.Г. Косовская (1991) считают, что из мусковита при выветривании образуются каолинитовые псевдоморфозы. Интенсивность процесса возрастает при диспергации мусковита.

В почвах Б.П. Градусов (2005) выделяет три типа ассоциаций минералов группы каолинита, имеющих разный генезис.

Новообразованные каолины формируются в элювиальных профилях почв в гумидных тропиках и субтропиках.

Эволюционно-унаследованные каолиновые минералы достаются в наследство тропическим почвам из почвообразующих пород,

представленных отложениями, образованными в былых условиях гумидного тропического климата.

Каолиновые минералы литогенного захвата – минералы, вовлеченные в современное почвообразование бореального или аридного типа с материалом почвообразующих пород, сформированных гумидно-субтропическим процессом литогенеза, например, каолинит илистого вещества дерново-подзолистых почв на покровных суглинках Русской равнины. Здесь мобилизация каолинита может происходить из очень древних палеозойских и даже докембрийских пород типа пропилизованных или глинизированных эффузивов и интрузивных пород и их дериватов, осадочных полимиктовых отложений.

Преобладание минералов группы каолинита в почвах определяет их свойства. ***Положительные***: почвы характеризуются высокой водопроницаемостью, имеют низкую максимальную гигроскопичность, то есть обеспечивают высокую доступность воды растениям. Почвы не набухают, имеют невысокую липкость. При гумусообразовании каолинит способствуют полимеризации аспарагиновых кислот и серина (Зубкова Т.А., 1989).

Отрицательные свойства почв. Высокое содержание минералов в илистой фракции приводит к низкой ёмкости катионного обмена и низкой буферности в отношении протона. Макроструктура почвы лишена водопрочности.

КАОЛИНИТ (каолин) $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$

Подкласс Слоевые силикаты и алюмосиликаты.

Группа КАОЛИНИТА объединяет глинистые минералы: КАОЛИНИТ; АНОКСИТ; ДИККИТ; НАКРИТ; ГАЛЛУАЗИТ

Название по горе каулинг в Китае, где добывалась фарфоровая глина.

Свойства:

цвет чешуйки и пластинки бесцветны, массы - белые с желтоватым, сероватым оттенком; с примесью Fe – с зеленоватым, голубоватым, буроватым, оттенком, с Mn – черный;

черта белая, светлоокрашенная в разные оттенки;

блеск чешуек и пластинок перламутровый, сплошных масс – матовый, тусклый, до воскового;

прозрачность просвечивает, непрозрачный;

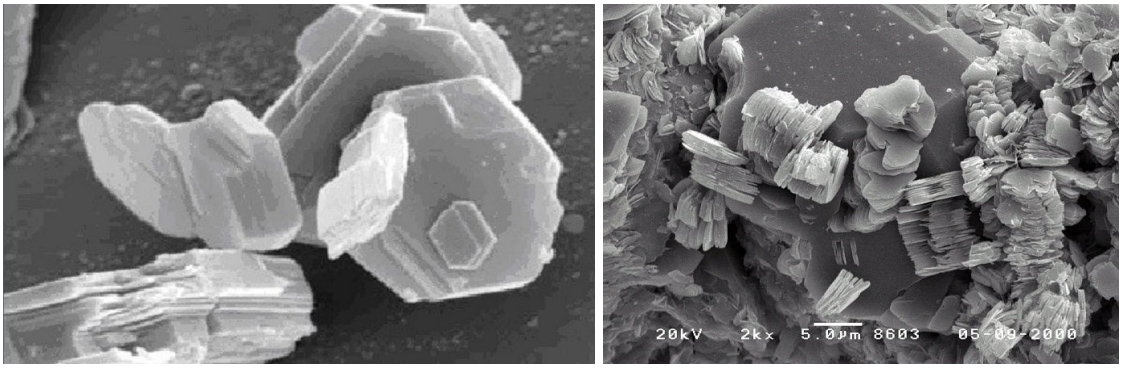
спайность весьма совершенная по {001};

твердость 1,0-2,5;

плотность (г/см^3) 2,6;

излом землистый, гигроскопичен – впитывает воду;
чешуйки гибки, но не упруги, сухой и жирный на ощупь.

Форма выделения кристаллов: С. Сингония моноклинная. Облик пластинчатый, таблитчатый, трубчатый. Хорошо образованные пластинчатые кристаллы редки и малы по размерам – 1 мкм и менее. Под электронным микроскопом видны гексагональные пластинки и изогнутые обломки столбчатых кристаллов, похожих на дождевых червей.



Шестиугольные и червеобразные кристаллы каолинита
увеличенные в 20 000 раз под электронным микроскопом

Морфология агрегатов: плотные, тонкозернистые; рыхлые, чешуйчатые; иногда в виде натечных форм; землистые, глиноподобные массы.

Сыпучие сплошные массы каолинита

Изменения: зависят от степени гидратации.

Минералы-спутники (парагенезис)**:** серицит, полевые шпаты, топаз.

Диагностические признаки: мягкий, гигроскопичен, сухой на ощупь, легко растирается между пальцами, во влажном состоянии пахнет глиной.

Образование: в почвах; в латеритных корах выветривания; низкотемпературные гидротермальные процессы; выветривание изверженных метаморфических пород гранитов, гнейсов, кварцевых порфиров богатых полевыми шпатами, слюдами, цеолитами, фельдшпатоидами.

Применение: керамическая, фарфоровая, фаянсовая, косметическая, строительная, бумажная промышленность (наполнитель до 40 %), электроизоляторы, огнеупор (температура плавления не ниже 1580°С).

Минералы группы **монтмориллонита** (**бентонитовые глины**; **смектиты** (от греч. смекто – размазываю)).

Основной минерал группы **монтмориллонит**:

$$\mathbf{(Ca,Mg,Na\ldots)(Al,Fe^{3+},Mg)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}]\cdot nH_2O}$$

Разновидности монтмориллонита: **нонтронит** включает железо до 20%; **бейделлит** богат алюминием; **сапонит** содержит магний; **соконит** содержит цинк; **волконскоит** богат хромом; **гекторит** содержит литий.

Молекулярное отношение $SiO_2:Al_2O_3 = 4$.

Кристаллическая решётка минералов группы монтмориллонита трёхслойная – типа 2:1 (рис. 19). Октаэдрическая сетка с обеих сторон покрыта тетраэдрическими сетками. Сочленение тетраэдров и октаэдров сеток осуществляется через общие вершины, в которых находится кислород.

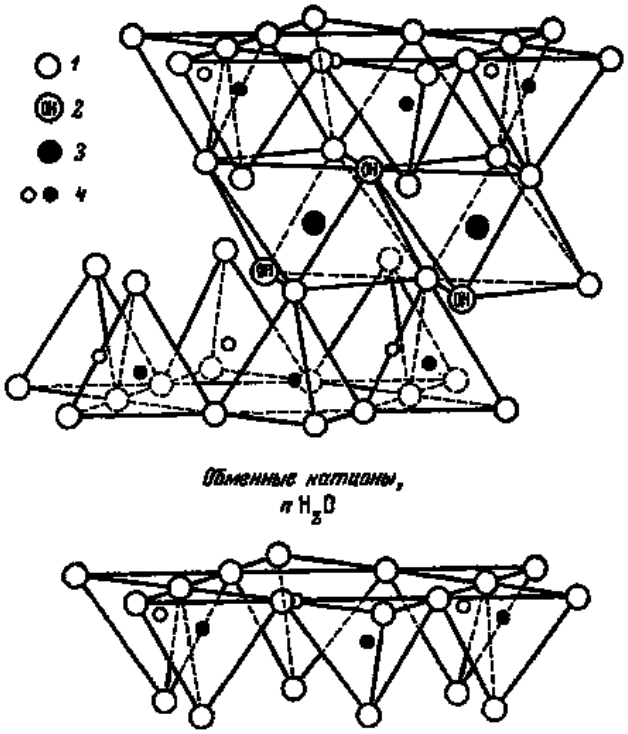


Рисунок 19 – Решётка монтмориллонита. 1 - кислород; 2 - гидроксилы; 3 - алюминий, железо, магний; 4 - кремний, иногда алюминий

В почвах преобладают диоктаэдрические монтмориллониты, триоктаэдрические же неустойчивы и редки.

Состав межпакетных обменных катионов не постоянный и зависит от состава почвенного раствора. Межпакетные катионы гидратированы оболочками молекул воды неопределенного количества (n H_2O).

Отрицательный низкий заряд трехслойного пакета, возникающий благодаря гетеровалентному изоморфизму невысокой степени в тетраэдрических и (или) октаэдрических позициях, нейтрализуют катионы Ca, Mg, Na находящиеся в межпакетном пространстве. Низкий заряд пакета (от 0,2 до 0,6 единиц на элементарную ячейку) приводит к слабому электростатическому взаимодействию между пакетами и межпакетными катионами. В результате трехслойные пакеты неупорядоченно накладываются друг на друга через межпакетные гидратированные катионы.

Электростатическое взаимодействие в монтмориллоните особенно слабое – заряд слоя локализован в октаэдрической сетке, удалённой от межпакетных катионов, по сравнению с сеткой тетраэдров. Сила электростатического взаимодействия по закону Кулона убывает пропорционально расстоянию между одноименно заряженными частицами.

В циклах увлажнения – высыхания, а также при насыщении катионами и некоторыми органическими соединениями, решётка монтмориллонитов может расширяться или сужаться в пределах от 12,4 до 17,0 Å. Поэтому минералы монтмориллонитовой группы относятся к минералам с лабильной решеткой (лабильным глинистым минералам).

Сорбционные свойства минералов монтмориллонитовой группы характеризуются возможностью сорбции: катионов, молекул воды, многих органических соединений на внутренних поверхностях кристаллов, то есть в межпакетных пространствах. В минералах этой группы реакции обмена, поглощения и десорбции веществ возможны и на внешних поверхностях кристаллов (рис. 20).

За счет наличия внутренней поверхности и высокой степени дисперсности монтмориллонитовые минералы характеризуются огромной удельной поверхностью порядка 600-800 $м^2/г$ и высокой ёмкостью катионного обмена – 80-150 мг-экв/100 г почвы.

Значительная часть ЕКО монтмориллонитов обусловлена изоморфным замещением в решетке и поэтому не зависит от pH, но на боковых границах монтмориллонитовых частиц присутствуют гидроксильные группы, которые могут быть источником зависящих от pH ЕКО и кислотности.

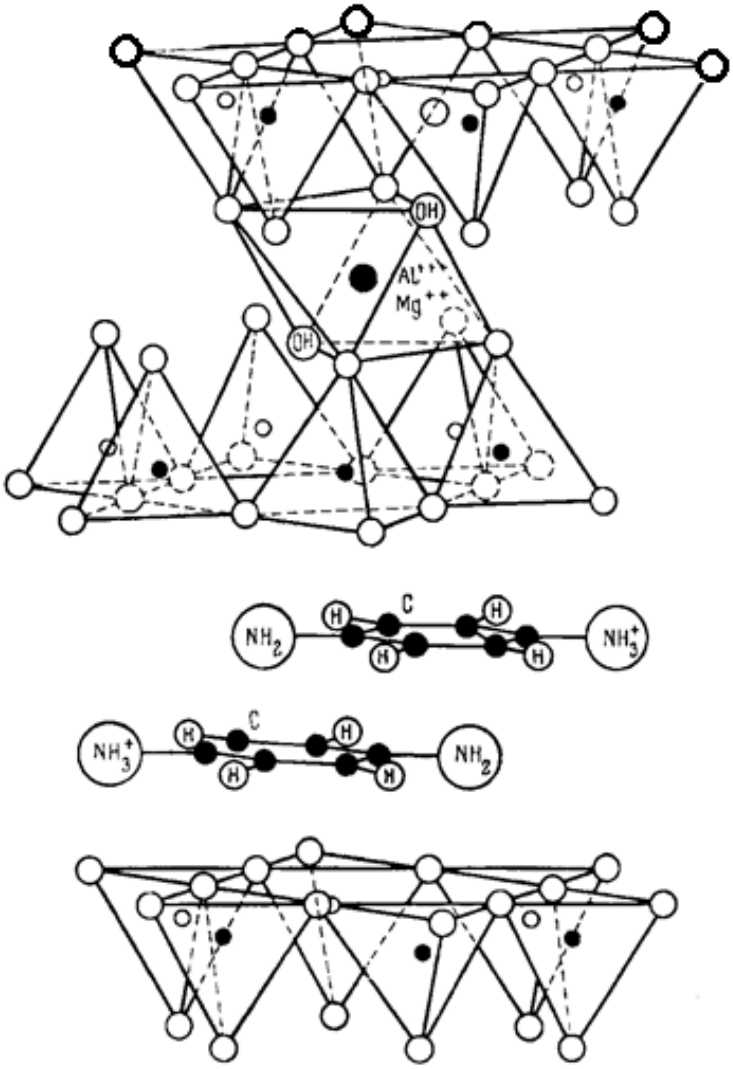


Рисунок 20 – Схема положения органических катионов между пакетами монтмориллонита

Происхождение. Постмагматическое происхождение минералов монтмориллонитовой группы связано с метаморфическим и гидротермальным преобразованием осадочных и изверженных пород, особенно основного состава.

В почвах – альфегумусовых подзолах, бейделлит образуется в горизонте A_2, за счет изменений триоктаэдрических слюд при кислой реакции и высоком содержании фульватного гумуса.

Монтмориллонит, в почвах образуется путем осаждения из почвенного раствора, обогащенного Si и Mg, при нейтральной или слабощелочной среде и затруднённом дренаже.

Преобладание минералов группы монтмориллонита в почвах определяет их свойства. ***Положительные***: высокие значения ЕКО и удельной поверхности. В обменной форме в этих минералах находятся

важные для растений макро- и микроэлементы. При внесении в почвы удобрений в катионной форме, часть элементов питания обменно поглощается межпакетными пространствами этих минералов. По мере потребления биотой элементов питания из почвенного раствора их запасы в растворе пополняются за счёт выхода обменно поглощённых элементов из межпакетных пространств.

В процессе выветривания и разрушения кристаллических решёток, элементы, входящие в их состав, освобождаются и также могут быть использованы растениями.

Почвы имеют высокую буферность к действию кислых осадков.

Почвы Пермского края на элювии красноцветных глин, богатых монтмориллонитом, имеют водопрочную макроструктуру. Последняя формируется при кислой реакции среды, когда целые недиссоциированные молекулы фульвокислот проникают в межпакетные пространства минералов группы монтмориллонита с образованием внутрисферного комплекса, что служит одним из факторов водопрочности макроструктуры. При этом молекулы фульвокислот вытесняют молекулы воды из гидратных оболочек межпакетных катионов. Наиболее распространенными типами связей при таком взаимодействии являются мостиковые связи через молекулы воды или катионы и водородные связи, развивающиеся между H и O карбоксильных групп и фенольных гидроксилов гумусовых кислот, с одной стороны, и O и H, находящимися на базальных гранях и на боковых сколах глинистых кристаллитов, с другой стороны. Не исключено также участие Ван-дер-Ваальсовских связей.

Монтмориллонит способствует полимеризации фенольных соединений, Са-монтмориллонит – синтезу гуминовых и фульвокислот из фенольных компонентов.

Отрицательные свойства. Набухание монтмориллонита при увлажнении возрастает в 1,5-2,5 раза, поэтому почвы особенно в присутствии натрия в почвенном поглощающем комплексе и при низком содержании агрегирующих компонентов обладают очень неблагоприятными водно-физическими свойствами. Поверхность почв покрыта трещинами в сухое время года, а во влажные периоды почвенный материал «сплывается» в сплошную вязкую бесструктурную массу. Высокое содержание монтмориллонита при тяжёлом гранулометрическом составе является одним из факторов, способствующих развитию слитогенеза в почвах. Почвы обладают плохими технологическими свойствами: высокой липкостью, пластичностью, удельным сопротивлением обработке.

МОНТМОРИЛЛОНИТ

$(Ca,Mg,Na…)(Al,Fe^{3+},Mg)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}]•nH_2O$

Подкласс Слоевые силикаты и алюмосиликаты.

Группа МОНТМОРИЛЛОНИТА объединяет глинистые минералы:

Название по месторождению в Монтморилльон, Франция; бентонитовая глина.

Разновидности монтмориллонита: **нонтронит** содержит Fe до 20 %; **бейделлит** богат Al; **сапонит** содержит Mg; **соконит** содержит Zn; **волконскоит** богат Cr; **гекторит** содержит литий.

Свойства:

цвет белый с сероватым, иногда синеватым оттенком, розовый, розово-красный, зеленый;

черта белая, светлоокрашенная в разные оттенки;

блеск в сухом состоянии матовый;

прозрачность полупрозрачный, просвечивает, непрозрачный;

спайность совершенная по {001};

твердость 1,0-2,0 очень мягкий;

плотность (г/см^3) 2,0-3,0 в зависимости от степени гидратации;

излом землистый, гигроскопичен - впитывает воду;

жирный на ощупь, набухает при смачивании.

Форма выделения кристаллов: Сингония моноклинная. Облик пластинчатый, таблитчатый.

Морфология агрегатов: тонкодисперсные коллоидные, чешуйчатые и сферолитовые; землистые, глиноподобные массы

Землистый агрегат монтмориллонита

Изменения: в поверхностных условиях устойчив.

Минералы-спутники (парагенезис)**:** слюды, гидрослюды, кварц.

Диагностические признаки: сухой гигроскопичен, в воде набухает, жирный, мягкий, во влажном состоянии пахнет глиной.

Образование: экзогенное – в коре выветривания основных изверженных горных пород (диабазы, базальты, габбро, перидотиты и др.), в условиях щелочной среды; при разложении вулканических пеплов, в морских бассейнах; в почвах за счёт выветривающихся гранитов и диоритов; присутствует в выщелоченных черноземах и каштановых почвах, образующихся на изверженных горных породах. В пустынях минералы группы монтмориллонита выдуваются ветрами и переносятся по воздуху в виде пыли. Так возникают лёссовые отложения богатые бейделлитом и монтмориллонитом.

Применение. Промышленность: нефтяная (очистка продуктов перегонки), текстильная (удаление жиров, масел при крашении тканей), резиновая (для кислотоупорности, жесткости, устойчивости к истиранию), мыловаренная и косметическая (наполнитель в мыле, пудре, гриме, губной помаде, зубном порошке, пасте), пищевая (очистка воды, вина, растительных масел и пр.,), как добавка при производстве бумаги, керамики. Фармацевтика (связующее в таблетках, как адсорбент бацилл и вредных веществ при желудочных заболеваниях, ранениях, отравлениях). Волконскоит в качестве красителя.

Минералы группы **гидрослюд** (вторичные слюды; или «иллиты» по Т.А. Соколовой (2005)). Виды гидрослюд: **гидромусковит** (**иллит**) $KAl_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \bullet nH_2O$; **гидробиотит** $K(Mg,Fe)_3[(Al,Si)_4O_{10}](OH)_2 \bullet nH_2O$; **глауконит** $K(Fe^{3+},Al,Fe^{2+},Mg)(OH)_2[Si_3(Si,Al)O_{10}] \bullet nH_2O$.

В кристаллохимических формулах гидрослюд слева на право указаны: K – межпакетный катион, Al – октаэдрический катион диоктаэдрических структур, Mg в изоморфной смеси с Fe^{2+} в триоктаэдрических структурах. Квадратные скобки выражают состав слоя тетраэдров и отражают изоморфное замещение Si на Al. Гидроксильные группы в вершинах октаэдров не участвуют в соединении с тетраэдрической сеткой. Молекулярное отношение: $SiO_2:Al_2O_3 = 2,5\text{-}3$.

Кристаллическая решётка минералов группы гидрослюд трехслойная – типа 2:1. Октаэдрическая сетка с обеих сторон покрыта тетраэдрическими сетками. Сочленение тетраэдров и октаэдров сеток осуществляется через общие вершины, в которых находится кислород. Отрицательный заряд пакетов возникает благодаря гетеровалентному

изоморфизму, заключающемуся в замещении ионов Si в тетраэдрическом слое на ионы Al. Заряд, компенсируют межпакетные катионы, чаще калий.

Укладка пакетов в иллите разрыхлённая с недостатком катионов как в межслоевом промежутке, так и в гиббситовом октаэдрическом слое. Межслоевое пространство, частично освобожденное от катионов, занимают молекулы воды, отчасти, ионы гидроксония H_3O^+.

Сорбционные свойства. В гидрослюдах межпакетная сорбция ограниченна, так как тетраэдрический слой с высоким зарядом электростатически взаимодействует с межпакетными катионами, что препятствует расширению решетки и вхождению соединений в межпакетные промежутки.

Ёмкость катионного обмена не превышает 45-50 мг-экв/100г минерала. Величины удельной поверхности, водоудерживающей способности и набухаемости также пониженные.

Боковые сколы кристаллов гидрослюд избирательно и необменно поглощают крупные слабо гидратированные катионы K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+. Эти же катионы прочно закрепляются в межпакетных пространствах, чему способствует близость ионных радиусов, диаметр гексагональных пустот тетраэдрических сеток. Многие обменные позиции иллитов обусловлены изоморфными замещениями в тетраэдрах и, следовательно, не зависит от pH. Вместе с тем, зависимый от pH заряд могут определять гидроксильные группы на боковых сколах гидрослюд.

Происхождение гидрослюд. Гидрослюды почв и почвообразующих пород формируются в результате гидротермальных и других постмагматических процессов по калиевым полевым шпатам, а также при выветривании изверженных пород и пегматитов за счет изменения в них слюд.

Образование гидрослюд в почвах возможно при необменной фиксации катиона K^+ кристаллическими решётками вермикулита и высокозарядного монтмориллонита.

Глауконит, формируется в морских осадках, из аморфных гидроксидов железа, которые сорбируют кремнезём и осаждаются в виде железисто-кремниевого геля. Далее гель кристаллизуется, и за счёт фиксации катионов K^+ из иловых вод проходит стадии от нонтронита через смешаннослойные фазы к глаукониту (Дриц В.А., Коссовская А.Г., 1991). Глауконит так же образуется при осаждении гидролизатов около подводных гидротерм.

Влияние на свойства почв. Гидрослюды типичны для почв. Их много в подзолистых, дерново-подзолистых почвах и серозёмах.

Гидрослюды оказывают влияют на плодородие почв и процессы их взаимодействия с загрязняющими веществами.

Гидрослюды, поставляют доступный для растений калий. Содержание его в гидрослюдах варьирует от 6 до 9 %.

Закрепление K^+ и NH_4^+ на боковых сколах гидрослюд необходимо учитывать при внесении минеральных удобрений.

Высокая избирательность иллитов к поглощению цезия (в том числе опасного радионуклида - ^{137}Cs) важна с точки зрения охраны окружающей среды. Установлено, что растения поглощают ^{137}Cs из загрязненных почв, в существенно меньшей мере, если эти почвы богаты минералами группы гидрослюд.

Са-иллит, способствует синтезу гуминовых и фульвокислот из фенольных компонентов.

ИЛЛИТ $KAl_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$

Подкласс Слоевые силикаты и алюмосиликаты.

Группа гидрослюд объединяет глинистые минералы: иллит; гидробиотит; глауконит

Название по месторождению в штате Иллинойсе (США).

Синонимы: гидромусковит, монотермит.

Свойства:

цвет различный, белый, светло-коричневый, зеленоватый;

черта белая (нет);

блеск жирный, восковой, перламутровый, тусклый;

прозрачность просвечивает;

спайность совершенная по {001};

твердость 2,6-2,9;

плотность (г/см^3) 1,6 ниже чем у мусковита;

излом слюдоподобный;

жирный на ощупь, чешуйки гибки, но менее упруги по сравнению с мусковитом.

Форма выделения кристаллов: L_2PC. Сингония моноклинная. Облик пластинчатый, чешуйчатый.

Морфология агрегатов: чешуйчатые, тонкопластинчатые, землистые массы.

Минералы-спутники (парагенезис): каолинит, монтмориллонит.

Диагностические признаки: низкая твердость, чешуйки не упруги.

Чешуйчатый и тонкопластинчатый агрегаты иллита

Образование: Встречается среди глин, глинистых сланцев, аргиллитов – продуктов выветривания (гидролиза) слюдяных (мусковитовых) сланцев, гнейсов, кварцево-серицитовых пород; часто образуется в почвах, сформировавшихся на кислых и средних по составу изверженных горных пород.

Применение: сырьё для огнеупоров.

Минералы группы **вермикулита.** Обобщённая кристаллохимическая формула триоктаэдрического вермикулита:

$$(Ca,Mg\ldots)(Mg,Fe)_3(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}]\bullet 4H_2O$$

В кристаллохимической формуле вермикулита слева на право указаны: (Ca,Mg…) – межпакетные катионы; $(Mg,Fe)_3$ – октаэдрические катионы в случае триоктаэдрического вермикулита и $(Al)_2$ в случае диоктаэдрического; $(OH)_2$ – гидроксильные группы вершин октаэдров; $[(Si,Al)_4O_{10}]$ – состав тетраэдрической сетки с изоморфным замещением Si на Al; $4H_2O$ – 4 молекулы воды, составляющие гидратные оболочки межпакетных катионов. Отношение $SiO_2:Al_2O_3 = 3$

Кристаллическая решётка минералов группы вермикулита трёхслойная – типа 2:1. Вермикулиты – лабильные глинистые минералы, так как их кристаллическая решётка сужается при нагревании в связи с испарением межпакетной воды. Предел набухания у вермикулитов ограничен.

Межпакетные катионы Ca, Mg, компенсируют отрицательный заряд, трехслойного пакета. Заряд локализован в тетраэдрической сетке и образуется за счет гетеровалентного изоморфного замещения Si на Al от 14%, до 25 %. Величина заряда меньше, чем в гидрослюдах, но больше, чем

в монтмориллоните. Поэтому вермикулиты проявляют **сорбционные свойства**. Вещества сорбируются как во внутренних межпакетных пространствах, так и на внешней поверхности. Вермикулиты имеют высокие величины ЕКО 130-200 мг-экв/100г и удельной поверхности – 800 $м^2/г$.

Вермикулит способен к необменному поглощению в межпакетных позициях крупных слабо гидратированных катионов – K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, которые вытесняют из межпакетных позиций Ca^{2+}, Mg^{2+} и другие катионы с более высокой энергией гидратации, что приводит к сжатию кристаллической решетки.

Прочному закреплению ионов K^+ и Cs^+ в межпакетных позициях вермикулита способствует соответствие радиусов этих катионов размерам гексагональных пустот тетраэдрической сетки.

Преобладающая часть ЕКО вермикулитов обусловлена изоморфными замещениями в решётке и не зависит от pH. На боковых сколах глинистых кристаллитов находятся гидроксильные группы, которые могут быть источником зависящих от pH ЕКО и кислотности.

Происхождение вермикулитов гипергенное. Это продукты современного или древнего выветривания. Вермикулиты образуются при изменении слюд, гидрослюд или хлоритов.

Влияние на свойства почв. Вермикулит прочно связывает часть катионов K^+ и NH_4^+ вносимых в почву с удобрениями. Это явление для роста и развития сельскохозяйственных культур одновременно негативное и позитивное. С одной стороны, необходимо увеличивать дозы удобрений для поддержания оптимальной концентрации калия и аммония в почвах. С другой стороны, создается значительный запас этих элементов в необменной форме, из которого последние при выветривании вермикулита могут выходить и пополнятся запасы обменных и водорастворимых K^+ и NH_4^+ по мере их поглощения биотой. Кроме того, фиксация вермикулитом ионов K^+ и NH_4^+ в почвах снижает возможность их выщелачивания в дренажные воды.

За счет высокой ёмкости катионного обмена вермикулит обеспечивает высокую буферность почв к протону при взаимодействии почв с кислыми осадками.

Вермикулиты являются источником магния для растений. Содержание его достигает 14 % массы минерала, причем Mg находится как в октаэдрах, так и в поглощенном состоянии.

Вермикулиты используют в целях очистки воды и почв от загрязнения ^{137}Cs и тяжёлыми металлами. Вермикулит является эффективным поглотителем бензола, толуола и их производных. Для этого

вермикулиты модифицируют в «органоглину», вводя в межпакетные пространства алкил – аммонийные ионы, обладающие длинными цепочечными структурами. В результате межпакетные промежутки вермикулита расширяются, его микропористость возрастает, и он приобретает органофильные свойства.

ВЕРМИКУЛИТ $(Ca,Mg…)(Mg,Fe)_3(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}]•4H_2O$

Подкласс Слоевые силикаты и алюмосиликаты.

Группа вермикулитов.

Название от лат. vermiculus – червячок, так как при нагревании пластинки вермикулита образуют длинные червеобразные столбики и нити.

Свойства:

цвет золотисто-желтый, бронзово-желтый до бурого, зеленовато-коричневый, оливково-зеленый;

черта белая (нет);

блеск тусклый, жирный;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает, непрозрачный;

спайность совершенная по {001, 010};

твердость 1,0-1,5 мягкий;

плотность 2,4-2,7;

излом слюдоподобный;

листочки мягкие и гибкие, упругость тонких листочков слабая;

при нагревании от 300 до 1000°С увеличивает объем в 15-25 раз.

Форма выделения кристаллов: Сингония моноклинная. Облик пластинчатый, таблитчатый, чешуйчатый.

Морфология агрегатов: псевдоморфозы по биотиту или железистому флогопиту.

пластинчатый агрегат вермикулита

Минералы-спутники (парагенезис)**:** форстерит, диопсид, монтичеллит CaMg[SiO4], магнетит, слюды.

Диагностические признаки: при резком нагревании от 300 до 1000°С увеличивает объем в 15-25 раз, благодаря образованию пара из молекулярной воды, который под напором раздирает слои структуры. Происходит расслаивание, вздувание и разбухание индивидов с образованием длинных червеобразно искривленных столбиков или нитей с поперечным делением на тончайшие чешуйки. Большое количество мельчайших воздушных прослойков определяет низкий объемный вес (0,6-0,9). Обожженные массы вермикулита плавают на воде.

Образование всегда экзогенное: при выветривании биотитов в древних корах выветривания; скопления в гидротермально измененных низкотемпературных биотитовых или флогопитовых жилах, линзах или телах, образовавшихся метасоматическим путем за счет ультраосновных горных пород.

Применение: обожжённый вермикулит - теплоизоляционный и звукопоглощающий материал; наполнитель бетонов, компонент штукатурок, засыпок. Инертен к химико-биологическим средам. В производстве обоев (благодаря золотистой или серебристой окраске, приобретаемой после обжига). Как смазочный материал. Изготовление пористых фильтров. Вермикулит способен к более сильному катионному обмену по сравнению с группой монтмориллонита. В сельском хозяйстве как компонент аккумулирующий влагу в почвогрунтах, наполнитель в смеси с минеральными удобрениями для сохранения сыпучести последних, субстрат для гидропоники, для выращивания полезных для растений бактерий.

Минералы группы **хлоритов** имеют обобщенную формулу:

$$\mathbf{(Me^{2+},Me^{3+})_3(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}](Me^{2+},Me^{3+})(OH)_6}$$

Левая часть формулы описывает состав трёхслойного пакета: $(Me^{2+}, Me^{3+})_3$ – октаэдрические катионы октаэдрического слоя; $(OH)_2$ – гидроксильные группы вершин октаэдрического слоя. $[(Si,Al)_4O_{10}]$ – состав тетраэдрической сетки. Правая часть формулы отражает добавочный октаэдрический слой: в центрах катионы – (Me^{2+},Me^{3+}), на вершинах – гидроксильные группы $(OH)_6$.

Хлориты бывают триоктаэдрические и диоктаэдрические, в последних в добавочном и основном октаэдрических слоях преобладают трехвалентные катионы Fe^{3+} и Al^{3+}. Изоморфные замещения как в тетраэдрических сетках, так и в октаэдрических слоях, определяют большое

разнообразие состава хлоритов. В решётках хлоритов часто присутствуют Cr, Ni, Mn, V, Cu, Ti, Li.

Триоктаэдрические хлориты с преобладанием Mg называют ***ортохлоритами*** ($Fe_2O_3 < 4$ %) в них Mg^{2+} может заменяться Fe^{2+} и Ni^{2+}, а Al^{3+} – Fe^{+3} и Cr^{3+} (**пеннин**, **клинохлор**, **прохлорит**, **корундофиллит**, и другие), а с преобладанием Fe^{3+} ($Fe_2O_3 > 4$ %) – ***лептохлориты***. Они бедны кремнеземом. Часто присутствует молекулярная вода (**делессит**, **шамозит**, **тюрингит**, и другие).

Кристаллическая решётка хлоритов четырехслойная – типа 2:1:1. В решётке трехслойный пакет типа 2:1 (состоит из двух тетраэдрических слоёв, между которыми заключён октаэдрический слой, с кислородом и гидроксильными группами в вершинах) чередуется с добавочным октаэдрическим слоем, у которого вершины октаэдров заняты гидроксильными группами (рис. 21).

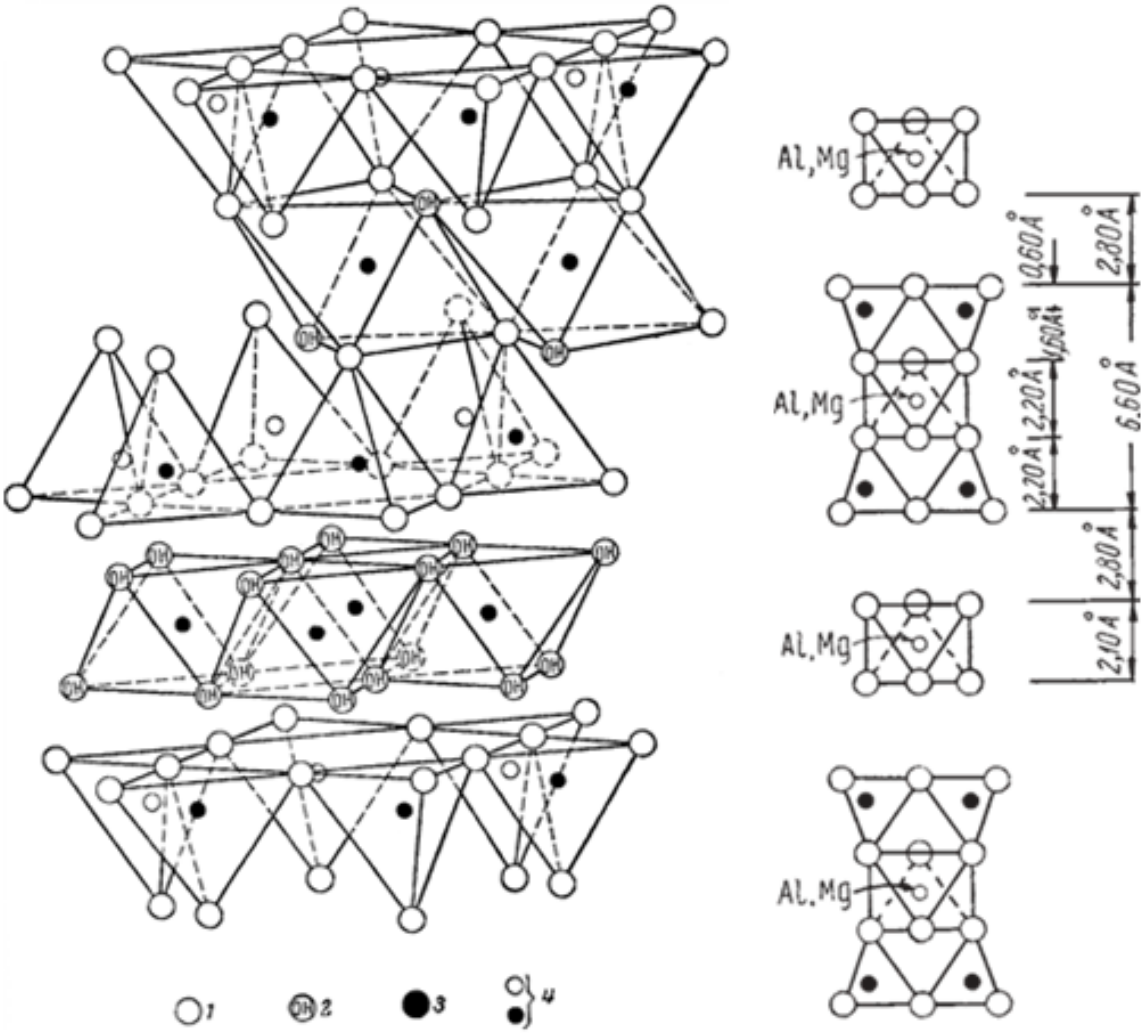


Рисунок 21 – Схема решётки хлорита. 1 – кислород; 2 – гидроксилы; 3 – алюминий, магний; 4 – кремний (на ¼ замещён алюминием)

Отрицательный заряд в трёхслойном пакете возникает за счёт изоморфного замещения Si на Al или Fe^{3+} в тетраэдрах. Заряд компенсируется положительным зарядом добавочного октаэдрического слоя, в котором изоморфно замещаются двухвалентные катионы (Fe^{2+}, Mg^{2+}) трехвалентными (Al^{3+}, Fe^{3+}).

Сорбционные свойства. Хлориты неспособны к межпакетной сорбции вещества благодаря присутствию добавочного октаэдрического слоя между трехслойными пакетами. Решётка хлоритов жесткая (нерасширяющаяся). Хлориты имеют низкие значения ЕКО. Удельная поверхность их также невелика 26-45 $м^2/г$.

Хлориты преобладают в составе пылеватых фракций почв и почвообразующих пород, в илистой фракции они представлены наиболее крупными частицами.

Происхождение хлоритов метаморфическое и гидротермальное. В кластогенных формациях хлориты образуются по следующей схеме:

смектит + калиевый полевой шпат + слюда = иллит + хлорит.

Хлорит формируется из K и Al разрушающихся полевых шпатов, а Si, Mg, Fe заимствуются из смектитов, преобразующихся в иллит. При переходе к шамозитам, часть Fe сбрасывается и может фиксироваться в сульфидах, карбонатах или оксидах Fe.

Также возможна трансформация биотита в хлорит. При этом переход Fe^{2+} в Fe^{3+} создаёт избыток положительных зарядов, которые в 2:1 слоях биотита компенсируются за счет удаления из межслоевых пространств слабо связанного K^+, а из октаэдров – части Mg^{2+} и железа. При слабом водообмене и относительно высоком содержании OH^- в растворе вместо катионов K в межслоевых промежутках формируются бруситовые слои $Mg(OH)_2$. В результате образуются хлориты, масса которых увеличивается по мере выветривания биотита (Дриц В.А., Коссовская А.Г., 1991).

Диоктаэдрические хлориты, образуются за счет вхождения гидроксокомплексов Al разной основности в межпакетные пространства лабильных глинистых минералов с их последующей полимеризацией.

Влияние на свойства почв. Низкие ЕКО и степень дисперсности хлоритов не оказывают влияния на сорбционные свойства почв. Разрушаясь при выветривании хлориты являются источником Mg и некоторых микроэлементов, необходимых для питания растений. Хлориты с частично растворившимся добавочным октаэдрическим слоем используются для поглощения радионуклидов в катионной и анионной формах. Присутствие хлоритов в почвах повышает их буферность к воздействию кислотных агентов, т.к. растворение и некоторые трансформационные изменения хлоритов осуществляются с поглощением протона.

КЛИНОХЛОР $(Mg,Fe)_{4,75}Al_{1,25}[Si_{2,75}Al_{1,25}O_{10}][OH]_8$

Подкласс Слоевые силикаты и алюмосиликаты.

Группа хлоритов от греч. *хлорос* - зеленый. Магнезиальный ряд.

Название от греч. клино – наклонять, от греч. *хлорос* - зеленый. Название дал акад. Кокшаров Н.И. так как кристаллам минерала свойственна моноклинная сингония.

Разновидности: лейхтенбергит незначительно содержит железо; **кочубеит** богат Cr, установлен также акад. Н.И. Кокшаровым.

Свойства:

цвет травяно-зеленый, бледно-оливково-зеленый, желтый, белый лейхтенбергит; серый, розовый, фиолетовый (с Cr);

черта белая до зеленоватой;

блеск стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый;

прозрачность просвечивает, просвечивает по краям;

спайность весьма совершенная по {001};

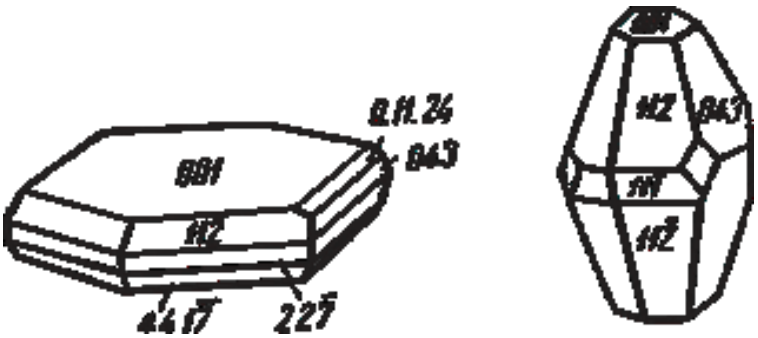
твердость 2,0-2,5 низкая;

плотность 2,6-2,7;

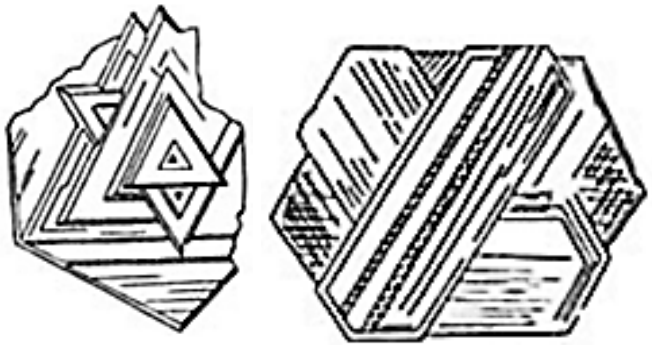
излом неровный;

листочки прозрачные, гибкие, не упруги, после сгибания не выпрямляются.

Форма выделения кристаллов: L_2PC. Сингония моноклинная. Облик гексагонально-пластинчатый, призматический и бочонковидный.



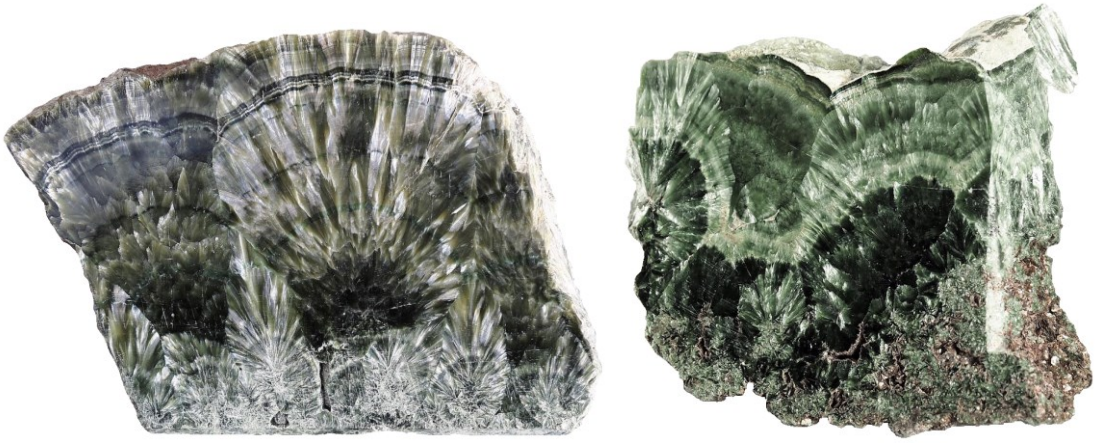
гексагонально-пластинчатые и бочонковидные кристаллы клинохлора



Сложные (повторные) двойники клинохлора по (001)

Морфология агрегатов: крупно-чешуйчато-зернистые до скрыто-чешуйчатых. В пустотах горных пород друзы таблитчатых кристаллов.

друзы таблитчатых кристаллов клинохлора



крупно-чешуйчато-зернистые агрегаты клинохлора (срез)

Изменения: изменяются с образованием глинистых минералов.

Минералы-спутники (парагенезис)**:** тремолит, магнетит, серпентин, турмалин (шерл), гранат Al-ряда (альмандин), тальк, эпидот, диопсид, везувиан, кальцит и сфен.

Диагностические признаки: низкая твердость, чешуйки не упруги, грязно-зеленый цвет; от слюд отличается отсутствием упругости листочков (гибкие, но не упругие); от талька – по твердости. Похож на пеннин. Достоверность определения клинохлора возможна только на основании данных химического анализа.

Образование: метаморфическое (фация хлоритовых сланцев богатая магнезиально-железистыми силикатами - порфириты, серпентиниты и др.) скарны; гидротермальное.

ШАМОЗИТ $Fe_4^{2+}Al[Si_3AlO_{10}][OH]_8 \bullet nH_2O$

Подкласс Слоевые силикаты и алюмосиликаты.

Группа хлоритов. Железистый ряд

Название по месторождению – Шамуазон в Валлис, Швейцария.

Свойства:

цвет зеленовато-темно-серый до черного;
черта светлая зеленовато-серая;
блеск матовый, слабый стекловидный;
прозрачность непрозрачен;
спайность весьма совершенная по {001};
твердость 3,0;
плотность 3,0-3,4;
излом неровный.

Форма выделения кристаллов: L_2PC. Сингония моноклинная. Облик гексагонально-пластинчатый, призматический и бочонковидный.

Морфология агрегатов: оолитовые стяжения с концентрически-зональным строением, в виде цемента между песчинками или сплошных скрыто-кристаллических или землистых масс.

корка серовато-зеленого мелкочешуйчатого шамозита на кристаллах ломонтита

Изменения: при выветривании окисляется с образованием гидроокислов железа в виде бурых железняков, представляющих типичные железные шляпы в месторождениях шамозитов.

Минералы-спутники (парагенезис)**:** сульфиды железа, сидерит, закисные формы железа.

Диагностические признаки: оолитовое строение, темно-зелёный или чёрный цвет, зеленовато-серая черта.

Образование: в осадочных железорудных месторождениях различного возраста, преимущественно юрского, шамозит слагает фацию силикатных руд железа, возникающую, в условиях недостатка кислорода среди морских осадков богатых железом, в прибрежных зонах морей.

Применение: крупные пластовые залежи шамозита представляют промышленный интерес как руды железа.

Минералы группы **почвенных хлоритов**

Кристаллическая решётка у почвенных хлоритов переходная от трехслойных (2:1) к четырехслойным (2:1:1) силикатам. Решётка представлена трехслойным пакетом, чередующимся с отдельными фрагментами или «островами» добавочного октаэдрического слоя. В межпакетных пространствах могут присутствовать как прослойки гидроксида Al, так и различные аллофано-подобные аморфные алюмосиликаты и слоистые силикаты типа 1:1 и 2:1. В последнем случае фрагменты структур 1:1 и 2:1 силикатов располагаются в краевых позициях межпакетных пространств.

Номенклатура почвенных хлоритов не унифицирована. Минералы известны под названиями: 1,4 нм минерал, диоктаэдрический аналог вермикулита, хлорито-подобный минерал, смешаннослойный хлорит-вермикулит, минерал с переходной от 2:1 к 2:1:1 структурой, хлорит-вермикулит, хлоритизированный вермикулит, почвенный хлорит.

Сорбционные свойства почвенных хлоритов зависят от свойств трехслойного пакета и от степени заполнения межпакетного пространства фрагментами добавочной октаэдрической сетки или другим материалом.

При малом количестве межпакетного материала, сорбционные свойства (ЕКО) зависят от трехслойного пакета, подобного гидрослюдам, вермикулиту или монтмориллониту. Поэтому сорбционные характеристики близки этим минералам.

При достаточном заполнении межпакетных промежутков фрагментами добавочной октаэдрической сетки или другим материалом часть сорбционных центров на внутренних поверхностях будет блокирована, и сорбционные характеристики почвенных хлоритов будут близки к собственно хлоритам.

Происхождение минералов группы почвенных хлоритов экзогенное – это продукты выветривания и почвообразования. Также они

формируются при гидротермальных и других постмагматических процессах.

По аградационной теории почвенные хлориты образуются из вермикулита и монтмориллонита, в межпакетные пространства которых, из почвенного раствора внедряются ионы гидроксокомплексов Al разной основности ($Al(OH)_2^{2+}$ и $Al(OH)_2^{+}$), после их полимеризации образуются полигидроксокатионы Al, которые представляют собой фрагменты октаэдрического слоя.

По деградационной гипотезе почвенные хлориты формируются при деградации собственно хлоритов при частичном растворении добавочного октаэдрического слоя.

По третьей гипотезе прослойки гидроксида Al в межпакетных промежутках формируются за счет Al самой кристаллической решетки минерала. При этом Al переходит из тетраэдрических позиций слюд и вермикулитов в межпакетные пространства, меняя при этом четверную координацию на шестерную.

Влияние на свойства почв. Преобладание почвенных хлоритов снижает независимую от pH ЕКО почвы, так как в трехслойных пакетах часть межпакетных позиций заблокирована полигидроксокатионами Al. Также почвенные хлориты определяют зависящую от pH ЕКО. Её источником являются гидроксильные группы полигидроксокатионов Al краевых позиций глинистых кристаллитов, которые находятся на поверхности боковых сколах. При слабощелочной среде прослойки гидроксида Al частично растворяются, и некоторые обменные позиции в межпакетных промежутках оказываются разблокированными.

Почвенные хлориты также определяют гидролитическую кислотность, за счёт депротонирования гидроксильных групп на боковых сколах кристаллитов при pH раствора 8,2-8,3. Источником гидролитической кислотности также являются перешедший в раствор и вступающий в реакции гидролиза Al, который высвобождается из растворяющихся прослоек гидроксида Al.

Смешаннослойные минералы

Смешаннослойные минералы состоят из двух, трёх и более компонентов, которые чередуются в разных пропорциях, по разным законам или неупорядоченно. Почвы содержат 30-80 % от массы смешаннослойных минералов.

Кристаллическая решетка смешаннослойных минералов, сложена слоями и пакетами индивидуальных глинистых минералов с варьированием также свойств межпакетных промежутков последних (рис. 22, 23).

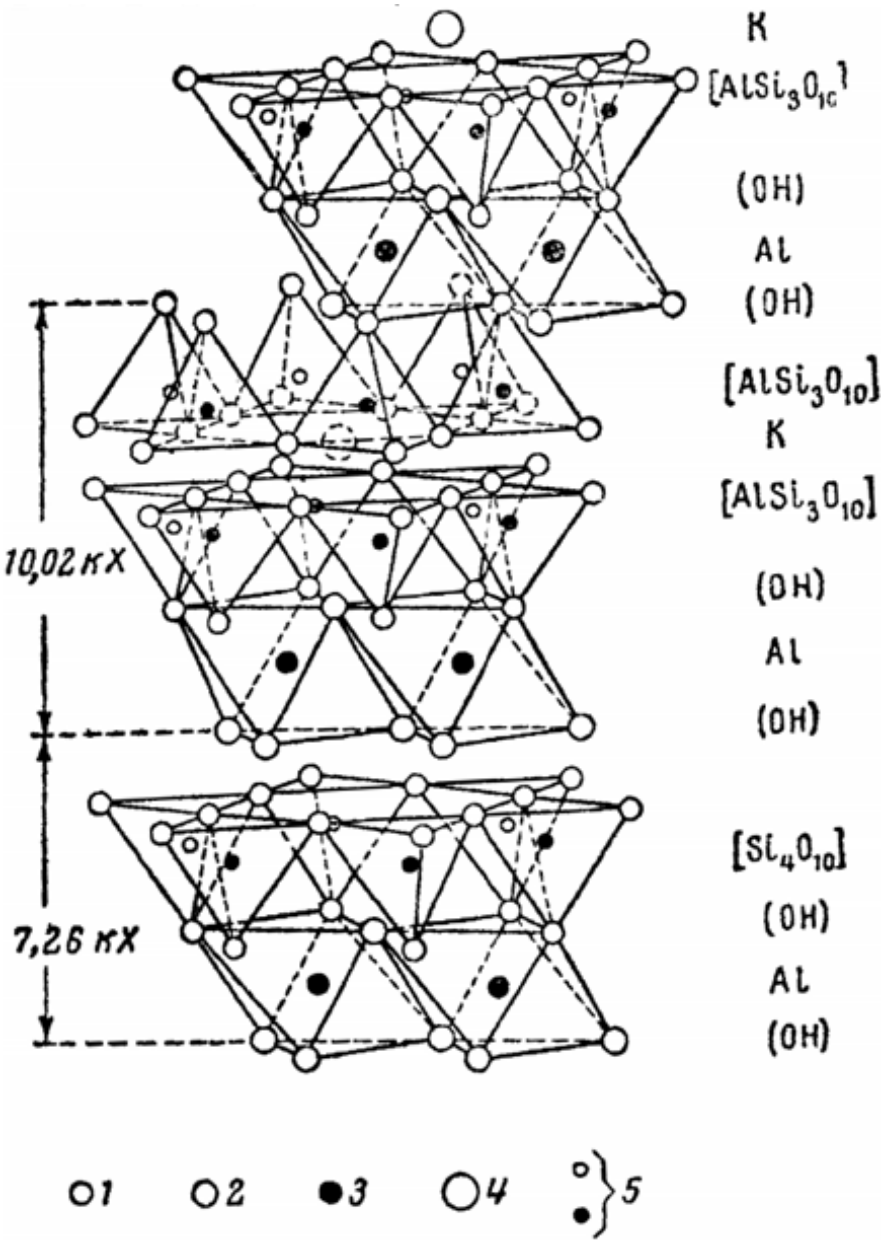


Рисунок 22 – Смешаннослойный каолинит-мусковитовый сросток
1 – кислород; 2 – гидроксилы; 3 – алюминий; 4 – калий; 5 – кремний, частью алюминий

Самостоятельность смешаннослойных минералов доказал Е.К. Лазаренко. Первая **классификация**, основанная на выделении главного и второстепенного компонентов, предложена в 1964 г В.А. Франк-Каменецким. Градусов Б.П. в 1976 г. выпустил монографию «Минералы со смешаннослойной структурой в почвах».

Структуры смешаннослойных минералов обозначают с помощью буквенных символов, в которых буквы русского или латинского алфавита соответствуют определенным минералам.

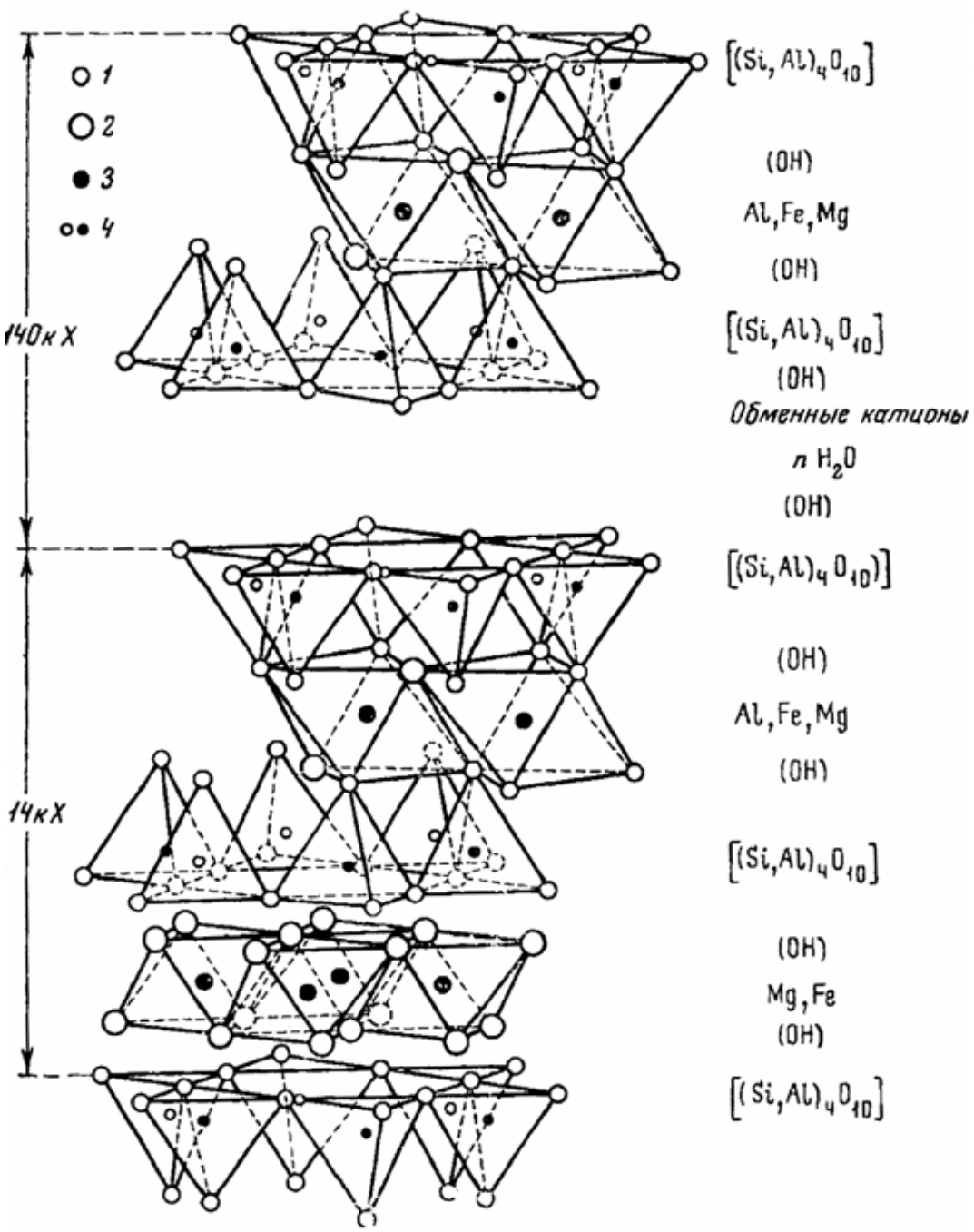


Рисунок 23 – Смешаннослойный хлорит-монтмориллонитовый сросток 1 – кислород; 2 – гидроксилы; 3 – алюминий; 4 – кремний, частично алюминий

Смешаннослойные минералы делят на – упорядоченные и неупорядоченные. В упорядоченных структурах пакеты минералов чередуются по закону. Так, в упорядоченном смешаннослойном минерале – иллит-вермикулит, обозначаемом как АБАБАБ оба компонента (А-иллит и Б-вермикулит) находятся в равных пропорциях, и за компонентом А всегда идёт компонент Б. Упорядоченные минералы с компонентами А и Б, и соотношением чередующихся пакетов равном 2:1, обозначается как ААБААБААБ.

Упорядоченные смешаннослойные минералы имеют названия: **Ректорит** обладает пакетами иллита и монтмориллонита, которые чередуются по закону АБАБАБ. Этот же закон чередует пакеты вермикулита и хлорита в минерале - **корренсит**. В **тосудите** чередуются монтмориллонит и диоктаэдрический хлорит. **Сангарит** имеет чередование хлоритоподобных и вермикулитоподобных слоев.

В неупорядоченных смешаннослойных минералах правила в чередовании пакетов индивидуальных минералов отсутствуют.

Так же встречаются смешаннослойные глинистые минералы, одновременно с упорядоченной и с неупорядоченной частями.

Свойства смешаннослойных минералов широко варьируют и зависят от входящих в них компонентов, их соотношения и законов чередования в пространстве.

Происхождение. Смешаннослойные минералы формируются при гидротермальных процессах, а в почвах и почвообразующих породах при выветривании и почвообразовании. Продуктами выветривания слюдистых силикатов являются смешаннослойные иллит-монтмориллонитовые и иллит-вермикулитовые минералы типичные для почв. Смешаннослойные смектит-слюдистые и смектит-хлоритовые минералы являются переходными видами от лабильных структур смектитов разного состава и генезиса к устойчивым структурам слюд и хлоритов.

Неглинистые минералы почв – аллофаны $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$ и имоголит $Al_2SiO_3(OH)_4$.

Группа аллофанов и имоголита включает аморфные стекловидные или слабо окристаллизованные алюмосиликаты – **минералоиды** (подобные минералам). Это минералы – твёрдые псевдорастворы. Химический состав группы изменчив, и характеризуется наличием кремнекислородных тетраэдров, алюмогидроксильных октаэдров и воды. Сочетания этих компонентов дают несовершенный двухслойный каолинитовый пакет. Примесями являются: Fe, Mg, Ca, K, Na, Cu, Zn, C, P, S. Часть Si в тетраэдрах имоголита и аллофана может замещаться Al, и тогда они приобретают отрицательный заряд, который компенсируется находящимися на поверхности катионами.

В литературе эти минералы называют – «аллофаноиды» и подразумевают под ними сильно выветрелые глинистые минералы, преимущественно хлориты и монтмориллониты. Систематика этих минералов пока не разработана. Аллофан – это начало аморфной стадии изменения глинистых минералов особенно каолинита. Алофаноиды присутствуют в илистых фракциях почв в верхних горизонтах, и,

растворяются в щелочной вытяжке при обработке илистых фракций по методу Хашимото и Джексона.

Сорбционные характеристики. Аллофаны и имоголит имеют большую удельную поверхность 1000 $м^2$/г минерала, но низкую ёмкость катионного обмена 13-85 мг-экв/100 г минерала.

Реакции протонирования и депротонирования, происходящие на алюминольных и силанольных группах этих минералов изменяют заряд их поверхности и являются источником зависимого от pH заряда и зависимой от pH кислотности. При низких значениях pH минералы сорбируют анионы, что ведёт к дефициту доступных для растений соединений фосфора:

$$\equiv Al(OH)_{(ТВЁРД)} + H^+_{(РАСТВОР)} \leftrightarrow \equiv Al(OH)_2{}^+_{(ТВЁРД)}$$

На поверхностных группах может происходить поглощение катионов, в том числе тяжёлых металлов:

$$\equiv Al(OH)_{(ТВЁРД)} \leftrightarrow \equiv AlO^- + H^+_{(РАСТВОР)}$$

$$\equiv Si(OH)_{(ТВЁРД)} \leftrightarrow \equiv SiO^-_{(ТВЁРД)} + H^+_{(РАСТВОР)}$$

Происхождение аллофана и имоголита – экзогенное. Эти минералы образуются в почвах богатых Si и Al, формирующихся на вулканических пеплах и лавах среднего и основного состава, содержащих быстро выветривающиеся вулканическое стекло.

Аллофаны и имоголит образуются также в горизонтах иллювиально-железистых подзолов, где повышенные концентрации Si и Al возникают при выветривании минералов.

Влияние на свойства почв. Почвы, обеспеченные аллофаном и имоголитом имеют хорошую оструктуренность, низкую плотность, высокие пористость и водоудерживающую способность. Это объясняется тем, что эти минералы легко агрегируются, и имеют межагрегатные и внутриагрегатные поры, и пустоты внутри индивидов, в которых может присутствовать молекулярная вода.

АЛЛОФАН $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$

Группа аллофана

Название от греч. *аллёс* – другой, *фанес* – кажущийся – оказывающийся другим. Минерал по голубоватому или зеленоватому оттенку ошибочно принимали за медную руду.

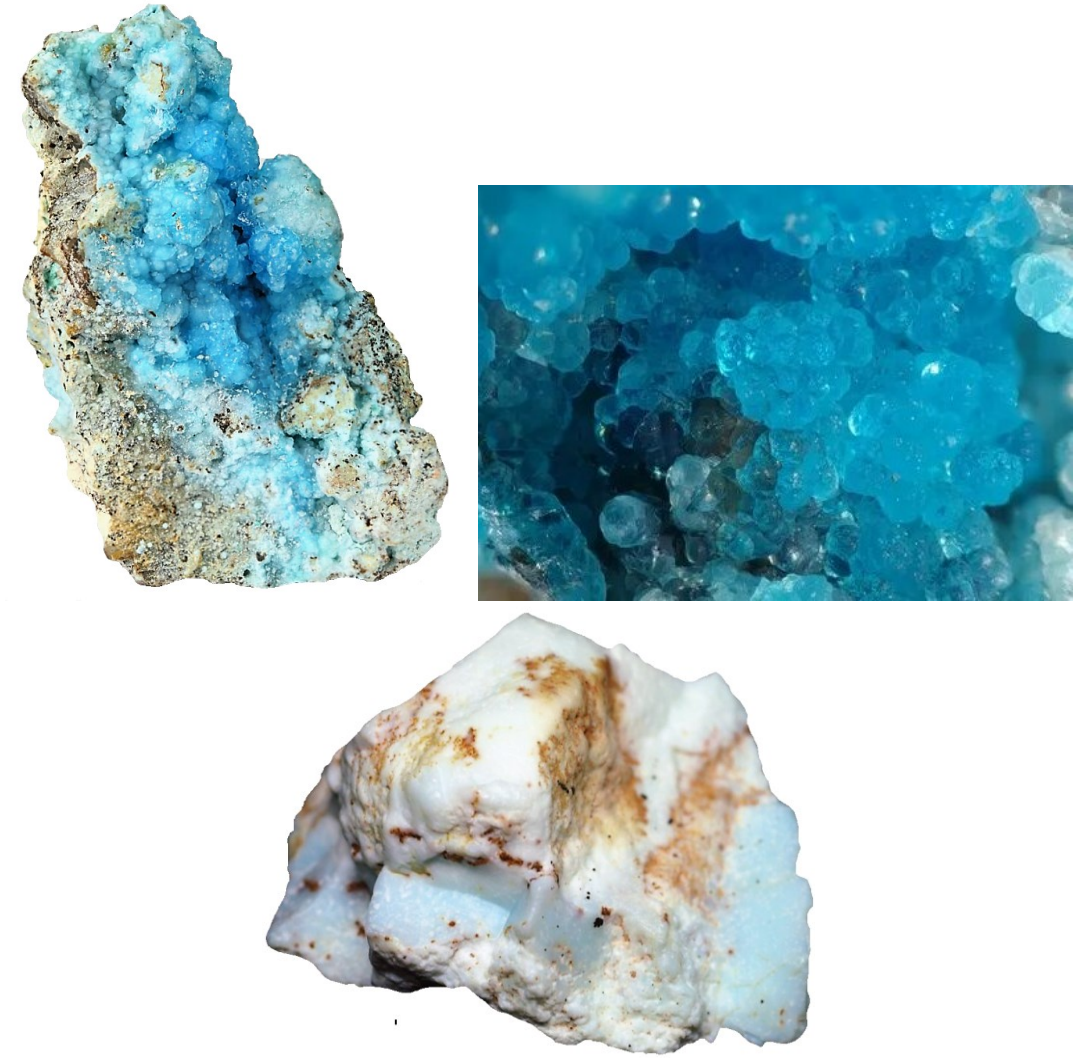
Свойства:

цвет бледно-голубой, зеленовато-жёлтый, бесцветный, реже зелёный;
черта белая;
блеск стеклянный, жирный;
прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает;

спайность весьма несовершенная;
твердость около 3,0, *хрупкий*;
плотность 1,8-2,5;
излом кривой, раковистый.

Форма выделения: Рентгенометрические исследования не обнаруживают кристаллического строения вещества.

Морфология агрегатов: аморфный гель; рыхлые порошковидные белые массы; плотные корки с гладкой почковидной, гроздевидной поверхностью; сталактитоподобные выделения, стеклоподобные налёты с раковистыми поверхностями разлома.



агрегаты аллофана

Минералы-спутники (парагенезис)**:** галлуазит, иногда хризоколла, кварц, карбонаты.

Изменения: под влиянием вод, содержащих CO_2, подвергаются карбонатизации. Могут разлагаться с переходом в гиббсит, галлуазит.

Диагностические признаки: стекловидные, прозрачные или полупрозрачные, низкая твердость (отличие от прозрачных разностей опала), аморфны, оптически изотропны, точная диагностика только с помощью химического анализа.

Образование: экзогенное – в почвах, образованных при выветривании вулканического пепла и вулканического стекла; при реакции сульфатсодержащих метеорных вод с другими глинистыми минералами и силикатами алюминия; в трещинах и пустотах в зонах окисления рудных месторождений и горных пород; в пустотах среди мергелей, в месторождениях глин, углей, бурых железняков, свинцово-цинковых, медных и прочих руд. Иногда при гидротермальном изменении других минералов.

Применение: промышленный интерес не представляют.

Подкласс 9.6 Каркасные силикаты или алюмосиликаты

Кристаллическая решётка представляет собой непрерывный объёмный трёхмерный каркас, состоящий из кремнекислородного SiO^{4-} и алюмокислородного AlO^{4-} тетраэдров, связанных всеми своими четырьмя вершинами друг с другом, при этом атомы кислорода являются общими (рис. 24).

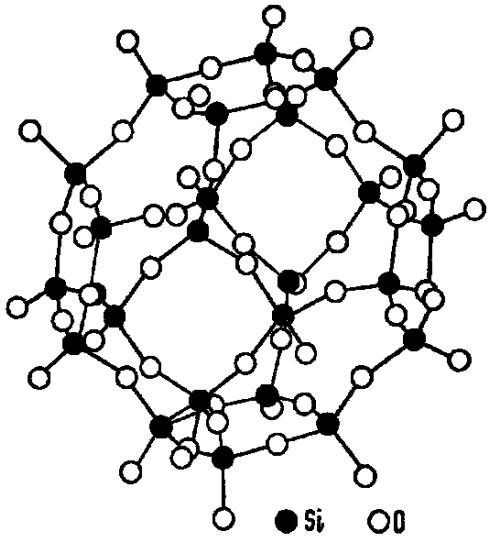


Рисунок 24 – Каркас из кремнекислородных тетраэдров: 1 – кремний, 2 – кислород

В структуре кристаллической решётки нет свободных валентностей, которые бы позволили войти другим атомам. Однако кремний тетраэдров может изоморфно замещаться Al, Ge, Ti, Cr, Zr. Каждое замещение четырёхвалентного кремния трёхвалентным Al вызывает появление одной

свободной валентности, и комплексный алюмокремниевый радикал структуры будет иметь вид $[Al_mSi_nO_{2(m+n)}]^{m-}$. Отрицательный заряд анионной группы нейтрализуется катионами K, Na, Ca, Ba. Химически это почти исключительно алюмосиликаты (тетраэдры AlO_4), при этом число ионов Si, замещенных ионами Al не превышает 50 %.

Общие физические свойства: часто характерны светлые тона – белые, серые, розовые, буроватые, зеленоватые; твердость ~ 5,5-6; совершенная или несовершенная спайность; относительно изометричные зерна.

Минералы этого подкласса объединены в группы: **полевые шпаты**, **фельдшпатиды** и **цеолиты**.

Группа ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ объединяет наиболее распространенные в литосфере и магматических породах породообразующие минералы. Их содержание в магматических породах 60 %, в литосфере 50 %. В почвах, вследствие процессов выветривания, их содержание снижается до 10-20 %. Эти минералы распространены главным образом, в песчаных (1-0,05 мм) и пылеватых (0,05-0,001 мм) фракциях почв.

Основные радикальные группы – $[AlSi_3O_8]^-$ и $[Al_2Si_2O_8]^{2-}$. Главные катионы, занимающие полости в каркасах: Na^+, Ca^{2+}, K^+ и Ba^{2+}. В составе полевых шпатов нет ионов хромофоров: Fe, Mn.

Полевые шпаты делят на **две группы**:

1) **плагиоклазы.** К кислым плагиоклазам относятся (**альбит**, **олигоклаз**), средним (**андезин**), основным (**лабрадор**, **битовнит**, **анортит**);

2) **калиевые полевые шпаты** представлены **санидином**, **ортоклазом**, **микроклином**.

Для полевых шпатов характерно формирование изоморфных смесей. **Плагиоклазы** являются ярким примером гетеровалентного изоморфизма и образуют непрерывный изоморфный ряд от альбита до анортита (рис. 25). В зависимости, от условий образования и химизма среды оказывается устойчивым тот или иной плагиоклаз. Состав плагиоклаза зависит от процентного содержания анортитовой молекулы $Ca[Al_2Si_2O_8]$.

Между анортитом и калиевыми полевыми шпатами нет общего поля составов, так как условия образования калиевых полевых шпатов и основных плагиоклазов различны. Поэтому калиевые полевые шпаты ассоциируют с кислыми плагиоклазами (альбитом-олигоклазом) и образуют твёрдые растворы распада.

Общие физические свойства плагиоклазов: светлая окраска, низкая плотность 2,6-2,7, средняя твердость 5-6, кристаллизуются в триклинной сингонии, спайность средняя или совершенная по нескольким

направлениям, типичны сложные полисинтетические двойники, за счет спайности и полисинтетического двойникования яркий стеклянный блеск. Состав плагиоклаза определяют по оптическим свойствам и дополнительным исследованиям.

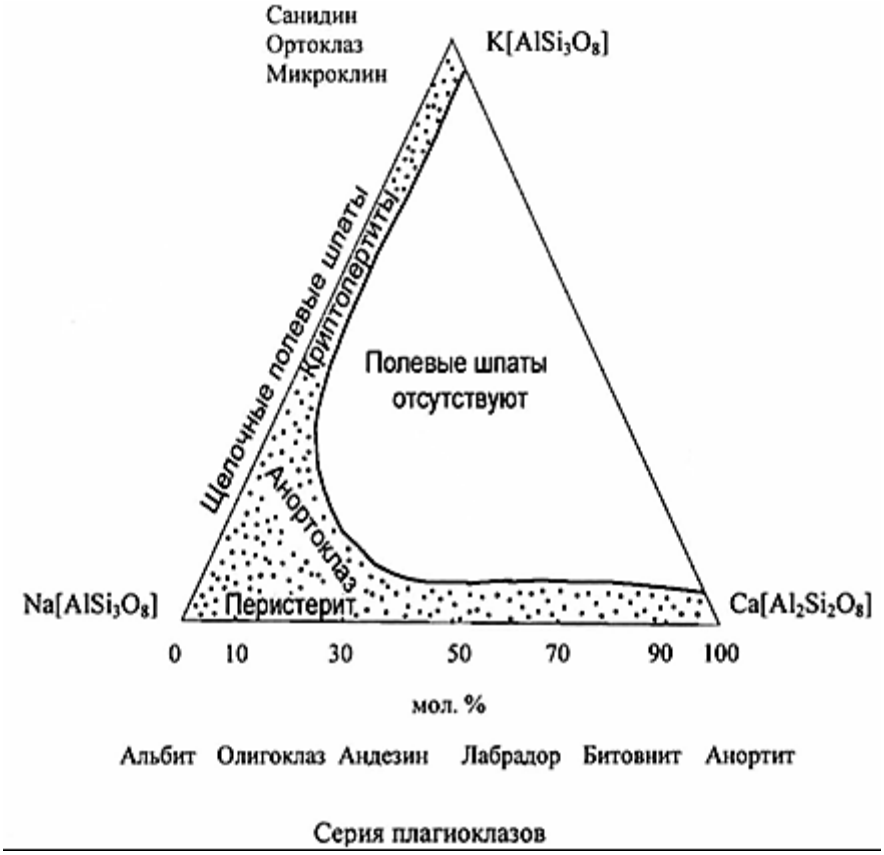


Рисунок 25 – Состав и номенклатура полевых шпатов; поле составов обозначено точками

Общие физические свойства калиевых полевых шпатов: характерны простые двойники, спайность также проявляется в нескольких направлениях и угол между плоскостями спайности близок 90°.

Значение полевых шпатов. Полевые шпаты активно влияют на агрофизические свойства почв, входя в песчаные и пылеватые фракции. Оптимальное количественное содержание песчаных и пылеватых фракций обусловливает среднесуглинистый и легкосуглинистый гранулометрический состав. Полевые шпаты при выветривании могут переходить через аморфную фазу во вторичные глинистые минералы (Ковда В.А., Трубин А.И., 1977). Ортоклаз – один из источников калийного питания растений. Калий усваивается из полевых шпатов при измельчении их до 0,001 мм.

Группа ФЕЛЬДШПАТИДЫ включает различные минералы, но наиболее распространенным из них является **нефелин**.

Группа ЦЕОЛИТЫ объединяет минералы водные алюмосиликаты кальция и натрия (иногда Ba, Sr, K, редко Mg, Mn), кристаллическая решётка которых образует объемный каркас из тетраэдров состава $[(Si,Al)O_4]$. Каркас цеолитов похож на каркас полевых шпатов и фельдшпатоидов, но более открыт и содержит крупные полости и каналы, способствующие свободной диффузии и обмену катионов Ca, Na и K, которые компенсируют отрицательный заряд каркаса, и катионов в окружающем водном растворе (рис. 26). Поэтому цеолиты обменивают ионы и абсорбируют молекулы как молекулярные сита.

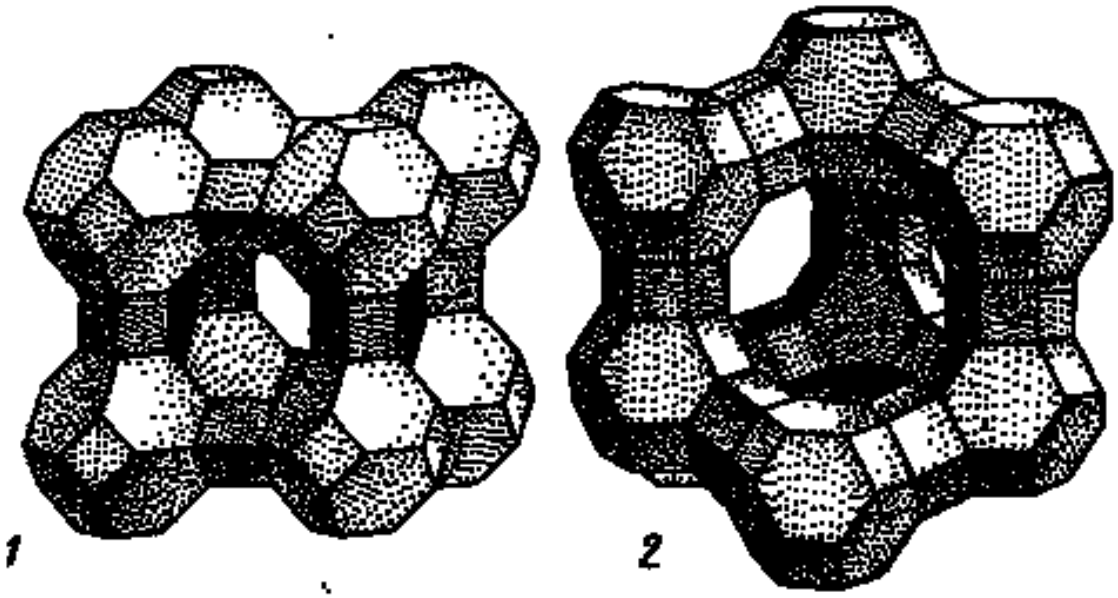


Рисунок 26 – Схематическое изображение структуры цеолитов

Каждый минерал группы цеолитов имеет свои пределы размеров ионов и молекул, которые могут через них проникать. Минимальный диаметр канала у гармотома и филлипсита от 3,2 Å, а максимальный у фоязита до 9 Å (табл. 4). Цеолиты имеют размеры кристаллов 0,1 – 0,01 мм.

В цеолитах может осуществляться замещение типа Ca ↔ 2 (Na, K), однако изоморфизм между Ca и Na проявляется ограниченно.

Цеолиты содержат слабо связанные молекулы воды. При нагревании вода удаляется без разрушения их структуры. Этот процесс обратимый. Вода может быть заменена другими молекулами (сероводорода, этилового спирта, аммиака и пр.). Содержание воды в цеолитах зависит от температуры и упругости паров воды в окружающей среде. Цеолитная вода отличается от кристаллизационной, тем, что при нагревании она выделяется не скачками, а постепенно.

Таблица 4

Некоторые цеолиты и их химические и физико-химические свойства (по Андроникашвили Т.Г., 2008)

Цеолит	Свободный объем, %	Размерность каналов, Å	Система каналов	ЕКО, мг-экв/100г
Анальцим	18	2,6	Одномерная	454
Гейландит	39	4,0*5,5	Двухмерная	291
Клиноптилолит	34	3,9*5,4	Двухмерная	216
Морденит	28	2,9*5,7	Двухмерная	229
Филлипсит	31	3,2*4,4	Трехмерная	331
Ломонтит	34	4,6*6,3	Одномерная	425

Общие физические свойства. Цеолиты по сравнению с безводными алюмосиликатами характеризуются меньшей твердостью от 3,5 до 5,5 и плотностью от 2,0-2,3, до 2,5-2,8 у Ba содержащих. Так же цеолиты более легко разлагаются кислотами. Чистые цеолиты бесцветны, но при содержании тонкорассеянных включений они часто окрашены. Блеск стеклянный.

Условия образования. Возникают в самые последние стадии *эндогенных* процессов при низкой температуре и давлении - при гидротермальных процессах. Встречаются в гидротермально измененных магматических породах, в пузыристых эффузивах (мандельштейнах), в базальтах (при подводных извержениях), в пегматитах, в пустотах. Также образуются метасоматическим путем за счёт ранее выделившихся минералов (полевых шпатов, нефелина и др.); в ряде гидротермальных рудных месторождений и в некоторых современных отложениях горячих источников. В осадочных и вулканогенно-осадочных породах.

В *экзогенных* условиях цеолиты образуются в почвах. Как новообразования встречаются в молодых осадочных породах.

Цеолиты ассоциируют с кальцитом, халцедоном, кварцем, гиббситом.

Значение цеолитов. Цеолиты используют как детоксиканты почв, загрязненных катионами тяжелых металлов, как носители и пролонгаторы действия гербицидов. Обогащение почвы природными цеолитами в дозах порядка 20 т/га повышало урожайность овощных, зерновых, плодовых культур. В растениеводстве цеолиты используют в качестве субстрата при выращивании сельскохозяйственных культур в защищенном грунте. Искусственные цеолиты в лаборатории синтезированы за 17 дней при

температуре 230°С (пермутиты) их используют для смягчения жестких вод. Цеолиты применяют в химической промышленности, в качестве материала поверхностей для нанесения катализаторов, в роли сорбентов, ионообменников и молекулярных сит для разделения нефтепродуктов на фракции, в вакуумных насосах и пр.

МИКРОКЛИН $K[AlSi_3O_8]$

Подкласс Каркасные силикаты. Группа полевых шпатов.

Серия КАЛИЕВЫЕ ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ

Название происходит от греческого микро – маленький и клин – угол, так как угол спайности микроклина отличается от прямого угла всего на 20'.

Разновидность микроклина **– амазонит** зелёно-голубой, как морская волна.

Свойства:

цвет белый, серый, серовато-желтый, желтоватый, розовый, коричнево-красный;

черта белая;

блеск стеклянный;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает;

спайность совершенная по {001} и средняя по {010}, угол между плоскостями спайности 90°;

твердость 6,0-6,5;

плотность (г/см^3) 2,6;

излом неровный.

Форма выделения кристаллов: Сингония триклинная (**микроклин**). Облик таблитчатый иногда уплощённый до пластинчатого или короткопризматический, часто встречаются ромбоэдровидные двойники по различным законам.

Морфология агрегатов: зернистые, плотные массы; графические срастания с кварцем.

Минералы-спутники: кварц, альбит, нефелин, слюды.

Изменения: выветриваются с образованием каолинита и других глинистых минералов; при гидротермальных процессах гидролизуются в серицит, каолинит.

Диагностические признаки: угол между плоскостями спайности 90° (у плагиоклазов – 86°); характеру двойников (простое и перекрестное двойникование).

сдвойникованный кристалл амазонита

зернистые агрегаты микроклина

Образование: породообразующие минералы кислых и щелочных магматических пород; пегматиты; высокотемпературные гидротермальные жилы.

Применение: керамическая промышленность, облицовочный материал.

ОРТОКЛАЗ $K[AlSi_3O_8]$;

Подкласс Каркасные силикаты. Группа полевых шпатов.

Серия КАЛИЕВЫЕ ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ

Название от греческого orthos – прямой и kalo – раскалываюсь, из-за прямого угла между плоскостями совершенной спайности.

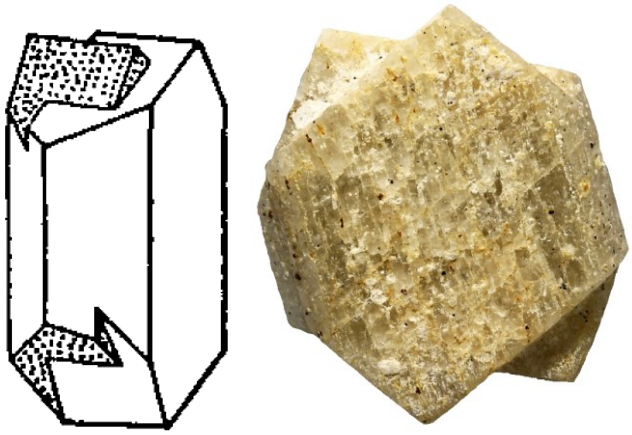
Разновидности: лунный камень – ортоклаз иризирующий в голубовато-белых тонах; **солнечный камень** – прозрачные жёлтые железистые ортоклазы (ферриортоклазы), иризирующие в жёлтых и красных тонах.

Свойства:

цвет светло-розовый, красноватый, красновато-белый, коричнево-желтый, белый, серый, бесцветный;

черта белая;
блеск стеклянный, перламутровый;
прозрачность прозрачный, полупрозрачный, непрозрачный;
спайность совершенная по {001} и средняя по {010};
твердость 6,0;
плотность (г/см^3) 2,55-2,63;
излом ступенчатый, неровный, раковистый.

Форма выделения кристаллов: L_2PC – Сингония моноклинная. Призматические, столбчатые, таблитчатые кристаллы, часты двойники срастания по боковой грани М – так называемые карлсбадские двойники, встречается в виде зернистых и крупнокристаллических агрегатов.



Двойник прорастания ортоклаза (санидина) по карлсбадскому закону. Двойниковая плоскость 010, ось двойникования Z.

Морфология агрегатов: вкрапленники кристаллов в эффузивных породах (санидин), зернистые, плотные массы (ортоклаз, микроклин); графические срастания с кварцем.

агрегат ортоклаза

Минералы-спутники: кварц, слюды, плагиоклазы, титанит, циркон, гранаты, шпинель, шерл, берилл.

Изменения: выветриваются с образованием каолинита и других глинистых минералов; при гидротермальных процессах гидролизуются в серицит, каолинит.

Диагностические признаки: угол между плоскостями спайности 90°, в ультрафиолетовых лучах у ортоклаза наблюдается бледно-голубая (при длине волны 365 нм) и оранжевая (при длине волны 254 нм) люминесценция. В рентгеновских лучах – белая и фиолетовая люминесценция.

Образование: ортоклаз имеет магматическое, постмагматическое и метаморфическое происхождение. Встречается в кислых магматических породах, в гнейсах, гранитных пегматитах, альпийских жилах.

Применение: керамическая промышленность, облицовочный материал, ювелирном деле.

АЛЬБИТ $Na[AlSi_3O_8]$ (Ab)

Подкласс Каркасные силикаты. Группа ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Серия ПЛАГИОКЛАЗЫ (натрий-кальциевые полевые шпаты)

Название от латинского albus – белый.

Разновидности: **клевеландит** – пластинчатый, **лунный камень** беломорит он же перистерит – с эффектом голубых переливов; **сахаровидный альбит** – мелкозернистый.

Свойства:

цвет белый, серый, темно-серый, с зеленоватым, синеватым отливом;
черта белая;
блеск стеклянный;
прозрачность прозрачный, просвечивает, мутный, непрозрачный;
спайность совершенная по {001} и средняя по {010}, угол между плоскостями спайности 86°;
твердость 6-6,2, *хрупок*;
плотность (г/см^3) 2,6-2,7;
излом раковистый, неровный.

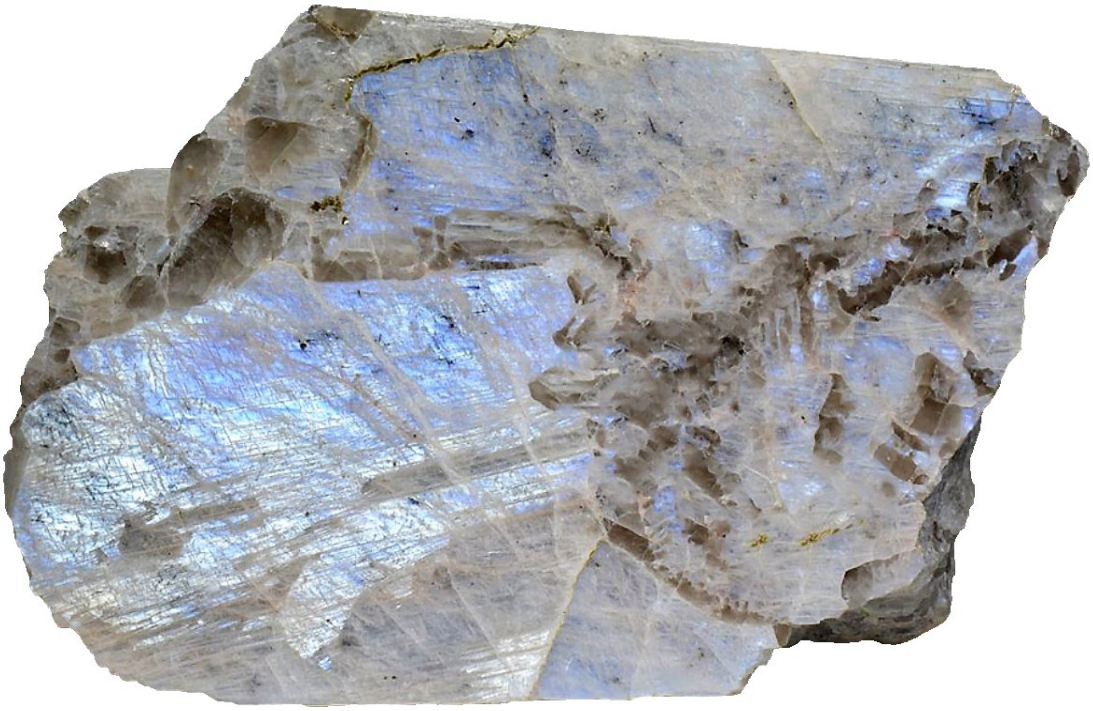
Форма выделения кристаллов: С. Сингония триклинная. Облик таблитчатый и таблитчато-призматический. Кристаллы хорошо образованные. Характерны полисинтетические двойники.

Морфология агрегатов: зернисто-кристаллические, друзы (клевеландит).

Изменения: выветриваются до глинистых минералов; замещаются при гидротермальных процессах на цоизит, эпидот, кальцит.

Друза сдвойникованных кристаллов альбита

Щетка гребенчатого клевеландита



альбит (беломорит) – лунный камень

Диагностические признаки: характер двойников (на плоскостях спайности {001} видны параллельные двойниковые швы); угол между плоскостями спайности 86°; оптические эффекты связаны с кристаллическим строением и полисинтетическим двойникованием плагиоклазов.

Образование: магматическое; пегматиты; регионально-метаморфическое; гидротермальное.

ЛАБРАДОР $Al_{1,50-1,70}Si_{2,50-2,30}O_8$

Подкласс Каркасные силикаты. Группа ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Серия ПЛАГИОКЛАЗЫ (натрий-кальциевые полевые шпаты)

Название по месту первой находки: на канадском полуострове Лабрадор.

Синонимы: лабрадоровый шпат, таусинный камень.

Разновидности: чёрный лунный камень – так называют темный лабрадор с голубыми и синими искрами; **солнечный камень** – разновидность минерала из США, иризация золотистого цвета.

Свойства:

цвет темно-серый с эффектом иризации (внутреннего свечения), серый, чёрный, коричневый, синий, зеленоватый;

черта белая;

блеск стеклянный, жирный, перламутровый;

прозрачность просвечивает, непрозрачный;

спайность по (001) весьма совершенная, по (010) совершенная;

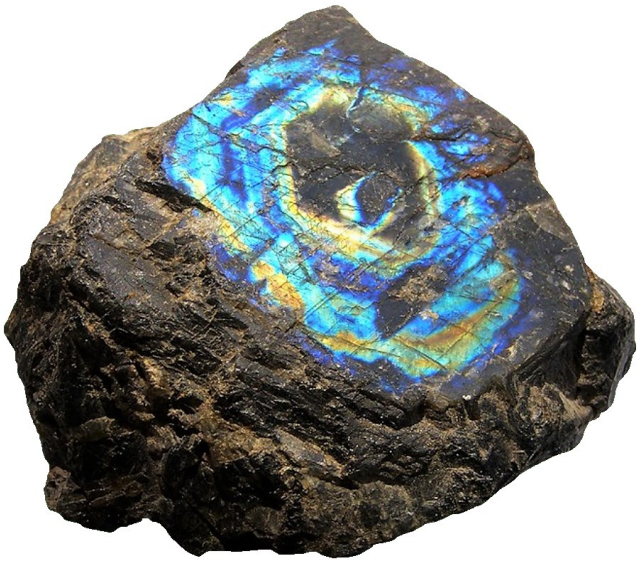
плотность (г/см^3) 2,6-2,7

твердость 6-6,5

излом раковистый, неровный.

Форма выделения кристаллов: С. Сингония триклинная. Сплошные зернистые массы, крупнокристаллические агрегаты, реже отдельные кристаллы таблитчатого и таблитчато-призматического облика.

Морфология агрегатов: зернисто-кристаллические. Лабрадорит – горная порода, кристаллическая, крупно и среднезернистая, разновидность габбро-норита, на 60% состоящая из кальциевого плагиоклаза – лабрадора.



зернисто-кристаллический агрегат лабрадорита

Минералы-спутники: оливин, пироксены, хромит, ильменит, халькопирит, пирротин, пентландит, амфибол, магнетит, анортоклаз.

Изменения: выветриваются до глинистых минералов; замещаются при гидротермальных процессах на цоизит, эпидот, кальцит.

Диагностические признаки: характер двойников (на плоскостях спайности {001} видны параллельные двойниковые швы); угол между плоскостями спайности 86°; оптические эффекты связаны с кристаллическим строением и полисинтетическим двойникованием плагиоклазов.

Образование: магматическое; пегматиты; метаморфическое.

Применение: лабрадорит – облицовочный материал, ювелирно-поделочный камень, производство стекла.

НАТРОЛИТ $Na_2[Al_2Si_3O_{10}]•2H_2O$

Подкласс Каркасные силикаты.
Группа ЦЕОЛИТЫ. Подгруппа НАТРОЛИТА

Название от греческого natron, сода, из-за содержания в минерале натрия, и lithos – камень. Натролит в переводе – натровый камень. Изредка присутствуют Fe_2O_3, а также K_2O.

Разновидности: **сколецит** $Ca[Al_2Si_3O_{10}]•3H_2O$; **мезолит** $Na_2Ca_2[Al_2Si_3O_{10}]_3•8H_2O$; **томсонит** (по фамилии Томсон) $NaCa_2[Al_2(Al,Si)Si_2O_{10}]_2•6H_2O$; **гоннардит** $(Ca,Na)_3[(Al,Si)_5O_{10}]_2•6H_2O$; **эдингтонит** (по фамилии Эдингтон) $Ba[Al_2Si_3O_{10}]•3H_2O$; **маунтинит** $KNa_2Ca_2[HSi_8O_{20}]•5H_2O$; **родзит** $KNa_2Ca_2[H_2Si_8O_{20}]•5H_2O$.

Свойства:

цвет бесцветный, часто окрашен тонкорассеянными включениями, белый с желтоватым, зеленоватым и красноватым оттенком;
черта белая;
блеск стеклянный, у волокнистых масс шелковистый;
прозрачность прозрачный, полупрозрачный;
спайность совершенная, по {110} средняя;
твердость 5,0-5,5, *хрупкий*;
плотность (г/см^3) 2,0-2,3, у Ba содержащих 2,5-2,8;
излом неровный.

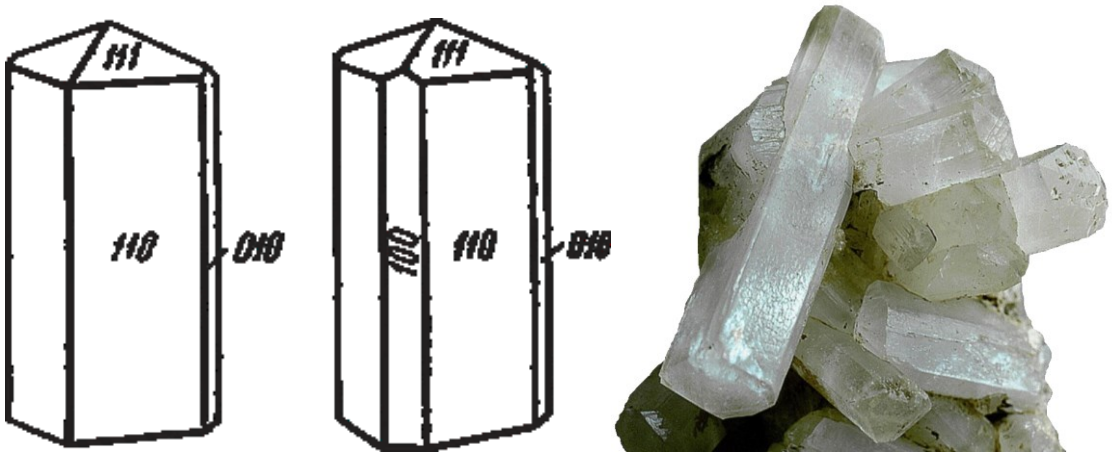
Форма выделения кристаллов: Сингония ромбическая. Связи тетраэдров в одном направлении более прочные, чем в другом, поэтому габитус призматический, столбчатый, игольчатый, волокнистый, пирамидальный. Кристаллы образованы гранями призмы {110}, иногда

пинакоидов {010}, {100} и дипирамиды {111}. Двойники по (110), также по (100).

Морфология агрегатов: радиально-лучистые, кристаллические корки, плотные, в форме сферолитов и волокнистых масс, розетки из волокон, иногда скрытокристаллический – халцедоновидный.

Диагностические признаки: макроскопически трудно отличить от других цеолитов. При нагревании до 300°С вода полностью удаляется, при охлаждении вновь поглощается. В HCl растворяется с выделением студенистого кремнезема.

Образование: встречаются в осадочных и вулканогенно-осадочных породах, имеют также гидротермальный генезис.



столбчатые кристаллы натролита

агрегат с радиально-лучистыми розетками натролита

Месторождения. Встречается в миндалинах и жеодах эффузивных изверженных пород (базальта). Как продукт гидротермального изменения нефелина, а также в радиально-лучистых агрегатах известен в пегматитах нефелиновых сиенитов в Вишневых и Ильменских горах. Распространен в поздних гидротермальных жилах и в ядрах щелочных пегматитов в

нефелиновых сиенитах Хибинского и Ловозерского массивов, где встречается с альбитом, калишпатом, эвдиалитом, апатитом и анальцимом.

Применение: для производства бетонных конструкций, керамических изделий, стекла.

Задание 9. Определение силикатов

Оборудование и материалы. Минералы: каолинит, глауконит, мусковит, биотит, роговая обманка, авгит, нефелин, оливин, ортоклаз или микроклин, альбит, лабрадор. Шкалы твёрдости. Бисквиты. Предметные стёкла.

Содержание работы. Разделить минералы на три группы по твёрдости. Определть минералы внутри групп.

1. Чертятся ногтем (твёрдость 2,5). **Каолинит** имеет твёрдость 1,0, мучнистый, землистый, иногда в виде плотных масс, белого или серого цвета, жирный на ощупь. **Глауконит** землистый, рыхлый, песчанистый зелёного и буро-зелёного цвета. **Мусковит** (бесцветный, с желтоватым или зеленоватым оттенком) **и биотит** (бурый или черный) обладают весьма совершенной спайностью, имеют вид пластинчатых, листовых или чешуйчатых агрегатов.

2. Чертятся с трудом стальным ножом (твёрдость 5,5-6,0). **Роговая обманка** имеет совершенную спайность, тёмно-зелёный, черный цвет, длинно-призматические, игольчатые, столбчатые кристаллы. У **авгита** средняя спайность, короткостолбчатые и таблитчатые кристаллы. **Нефелин** образует толстопризматические кристаллы с жирным блеском, неровным, раковистым изломом, обладает несовершенной спайностью, пятнистой серой, зелёной или красной окраской, образует крупнокристаллические массы.

3. Оставляют царапину на ноже. **Оливин** образует зернистые кристаллические массы, кристаллы тёмно-зелёного и чёрного цвета с раковистым изломом, в агрегатах даёт зернистый излом. **Ортоклаз и микроклин** образуют крупнокристаллические массы, толстотаблитчатые кристаллы серого, розового, желтого, зелёного (амазонит) цвета, обладают совершенной спайностью в двух направлениях под углом 90°. **Альбит** образует мелкозернистые сахаровидные агрегаты белого цвета, кристаллы серые, белые и прозрачные таблитчато-призматические с совершенной спайностью. **Лабрадор** образует таблитчато-призматические кристаллы, крупнокристаллические агрегаты темно-серого, чёрного цвета с зеленовато-синей иризацией и совершенной спайностью в двух направлениях под острым углом.

Описать минералы по форме таблицы 2 в рабочей тетради.

Класс 10 Хроматы, вольфраматы, молибдаты

Хроматы – соли хромовой кислоты H_2CrO_4. Устойчивы в нейтральной и щелочной среде, в кислой среде обратимо переходят в **дихроматы** – соли дихромовой кислоты $H_2Cr_2O_7$.

Хроматы немногочисленны и очень редки. Нахождение их связано с присутствием хрома во вмещающих породах. Они поверхностного происхождения. Чаще встречаются хроматы свинца.

КРОКОИТ $Pb(CrO_4)$

Название от греческого крóкος – шафран (из-за желто-оранжевого цвета минерала).

Синонимы: коллохром, леманнит, руда свинцовая красная, руда хромово-свинцовая.

Разновидность: **иоссаит** – цинксодержащая разновидность.

Свойства:

цвет оранжево-красный, оранжевый, красный, жёлтый;

черта желто-оранжевая;

блеск стеклянный, алмазный, жирный;

прозрачность полупрозрачный, просвечивает;

спайность средняя;

твердость 2,5-3;

плотность (г/см^3) 5,9-6,1;

излом раковистый, неровный.

Форма выделения кристаллов: Сингония моноклинная. Обычно призматические, иногда остроконечные ромбоэдрические.

Кристалл крокоита

Морфология агрегатов: вытянутые кристаллы, образуют щетки.

Щётка крокоита

Минералы-спутники: вокелепит, лаксманит, фенicит.

Диагностические признаки: растрескивается, темнеет, легко плавится, на угле дает шарик металлического свинца, с фосфорной солью образует стекло, растворяется в горячей HCl, выделяя Cl.

Образование: в зоне окисления месторождений свинец-содержащих руд поблизости от массивов ультраосновных магматических пород, которые при выветривании могут давать хромовую кислоту, образующуюся при разрушении хромшпинелидов и хром-содержащих силикатов.

Применение: в качестве свинцовой руды, в ювелирном деле.

Вольфраматы – это соединения, встречающиеся в природе, главным образом, в виде окисленных сложных веществ, образованных трех-окисью вольфрама WO_3 и окислами железа и марганца или кальция, а иногда свинца, меди, тория и редкоземельных элементов. Группа многочисленна: шеелит, штольцит, чиллагит, ферберит и другие.

ШЕЕЛИТ $Ca[WO_4]$

Название по имени шведского химика Карла Вильгельма Шееле.

Синонимы: молибденистый шеелит, молибдошеелит Штрунца.

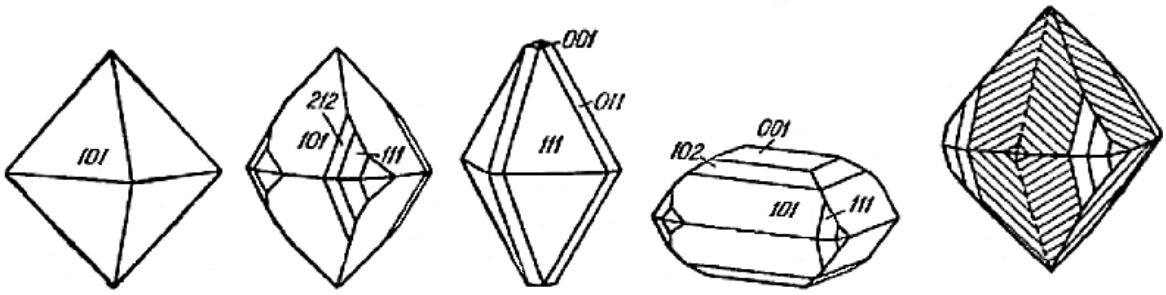
Разновидности: купрошеелит, содержит до 7% CuO, зеленоватого цвета.

Свойства:

цвет бесцветный, белый, желтовато-белый, реже коричневый, черный;
черта белая;
блеск жирный, алмазный;

прозрачность просвечивает, непрозрачный;
спайность средняя;
твердость 4,5-5;
плотность (г/см^3) 5,8-6,2;
излом раковистый, неровный.

Форма выделения кристаллов: Сингония тетрагональная. Октаэдрические с преобладающими гранями (011) или (112); иногда таблитчатые по (001). Также плотные, зернистые; столбчатые.



Габитус кристаллов шеелита (справа двойник прорастания)

октаэдрический кристалл шеелита

Морфология агрегатов: плотные, зернистые.

Минералы-спутники: молибденит, вольфрамит, флюорит, кальцит, халькопирит.

Диагностические признаки: с фосфорной солью в восстановительном пламене дает синее стекло, в ультрафиолетовых лучах имеет голубое свечение, находится в россыпях поблизости от коренных месторождений, иногда вместе с золотом.

Образование: в скарнах, кварцевых и полевошпатовых жилах.

Применение: руда вольфрама.

Молибдаты – соли молибденовой кислоты, состав $R[MoO_4]$ или $R[MoO_4]\times nH_2O$, где R – Ca, Pb, (UO_2), реже Cu, Bi, Fe^{3+}. Минералы гипергенные, связаны с зоной железной шляпы, где молибдаты могут образовываться в результате окисления имевшегося здесь молибденита.

В основе структуры молибдатов лежат искажённые тетраэдры $[MoO_4]^{2+}$, по своим кристаллохимическим особенностям близкие к тетраэдрам $[WO_4]^{2+}$, что обусловливает существование в природе изоморфных смесей между молибдатами и вольфраматами. Безводные молибдаты имеют островное строение.

К молибдатам относятся: повеллит $Ca[MoO_4]$, вульфенит $Pb[MoO_4]$, чиллагит $Pb[(Mo,W)O_4]$ и др.

ПОВЕЛЛИТ $Ca[MoO_4]$

Название в честь американского геолога Джона Уэсли Повелла.

Свойства:

цвет желтый, соломенно-желтый, желто-коричневый, коричневый, зеленовато-желтый, серый, синий или черный, бесцветный;

черта желтая;

блеск перламутровый, смоляной, алмазный;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный;

спайность весьма несовершенная;

твердость 3,5-4;

плотность (г/см^3) 4,2-4,6;

излом неровный.

Форма выделения кристаллов: L_4PC Сингония тетрагональная. Кристаллы минерала представлены дипирамидальной и таблитчатой структурой. Также минерал может встречаться в виде землистых, порошковатых и листоватых агрегатов.

дипирамидальный кристалл повеллита

Морфология агрегатов: зерна неправильной формы.

Агрегат повеллита по молибдениту

Минералы-спутники: шеелит, брошантит, апофиллит, молибденит.

Диагностические признаки: плавится с трудом, с фосфорной солью в восстановительном пламени дает зеленое стекло, в кислотах разлагается.

Образование: в зоне окисления молибденовых месторождений.

Применение: руда молибдена.

Класс 11. Бораты

Бораты – соли различных борных кислот: метаборной HBO_2, ортоборной HBO_3, тетераборной $H_2B_4O_7$, гексаборной $H_4B_6O_{11}$.

Известно около 40 боратов, роль их в строении земной коры незначительна. Основная масса бора входит в состав силикатов. В составе боратов преобладают кальций, магний и натрий, иногда железо. Многие бораты содержат воду. Известны сложные сульфато-бораты и хлоробораты.

Структура боратов кристаллическая, типа кольцевых, цепочечных, ленточных силикатов. Отличие – в боратах бор находится не в кислородных тетраэдрах, а в равносторонних кислородных треугольниках.

В основном бораты бесцветны или белого цвета, плотность и твердость небольшие. Легко растворяются в соляной кислоте, а некоторые – в воде.

Происхождение боратов может быть гидротермальным, магматическим и контактно-метаморфическим. Гипергенные бораты образуют крупные промышленные месторождения. В основном это осадки озер и выцветы почв.

БОРАЦИТ $Mg_3B_7O_{13}Cl$

Группа Безводные бораты

Название по доминирующему химическому элементу бору.

Разновидности: железистый борацит – разновидность борацита, содержащая Fe^{2+}, **стассфуртит, штассфуртит** – волокнистая разновидность борацита.

Свойства:

цвет бесцветный, серый, с зеленоватым, синеватым оттенком, желтый;

черта белая;

блеск стеклянный, алмазный;

прозрачность прозрачный, полупрозрачный, просвечивает;

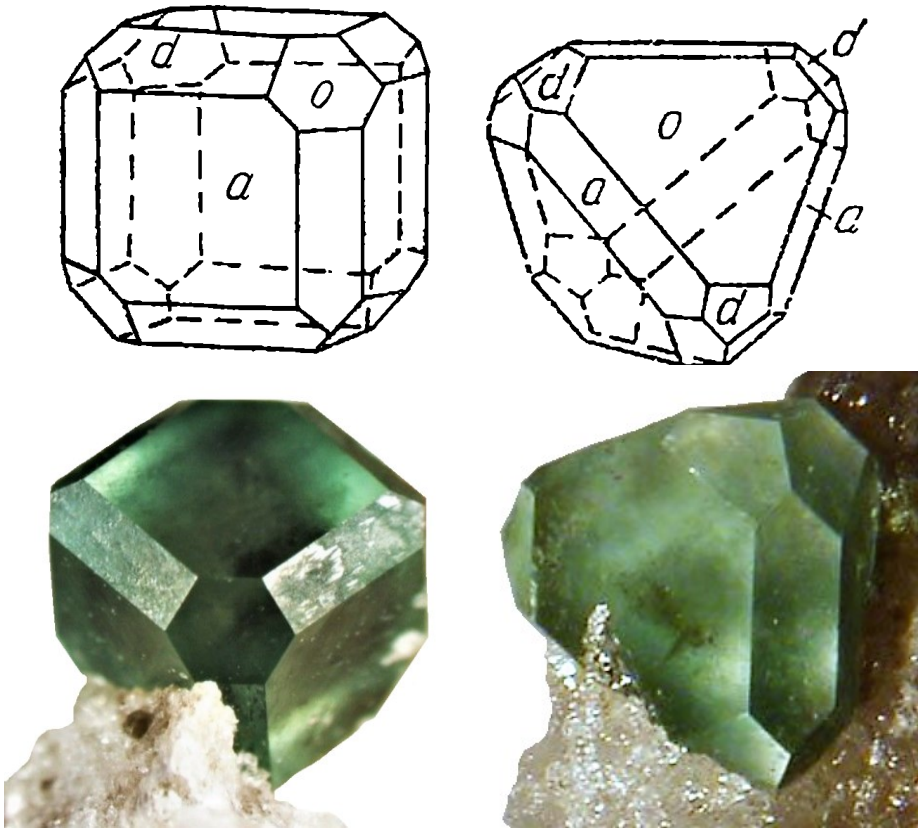
спайность весьма несовершенная;

твердость 7-7,5;

плотность (г/см^3) 2,9-3,1;

излом раковистый, неровный.

Форма выделения кристаллов: Сингония ромбическая. Плотные, узловатые, волокнистые, землистые, кристаллы кубические, додекаэдрические, тетраэдрические или псевдооктаэдрические, также встречается в виде сплошных тонкозернистых масс.



Габитус кристаллов борацита

Морфология агрегатов: сферолитовые, перистые до волокнистых, мелкозернистые.

Мелкозернистый агрегат борацита

Минералы-спутники: ангидрит, гипс, карналлит, галит, сильвин.

Диагностические признаки: под паяльной трубкой легко плавится, вскипая, и образует кристаллический шарик, пламя окрашивается в зеленый цвет. Борацит медленно растворяется в соляной кислоте. Обладает сильными пьезо- и пироэлектрическими свойствами.

Образование: редкий минерал осадочных месторождений гипса и ангидрита; соляных месторождений.

Применение: руда на бор.

БУРА $Na_2(B_4O_5)(OH)_4 \cdot 8H_2O$

Группа Водные бораты

Название от арабского bauraq – белый.

Синонимы: борат натрия, борная соль, тинкал.

Свойства:

цвет белый, бесцветный, серый, желтоватый, редко голубовато- или зеленоватый;

черта белая;

блеск стеклянный, матовый, жирный;

прозрачность прозрачный, мутный, непрозрачный;

спайность совершенная по {100}, средняя по {110} несовершенная весьма несовершенная по {010};

твердость 2,0-2,5;

плотность (г/см^3) 1,7;

излом раковистый, неровный;

на вкус сладковат.

Форма выделения кристаллов: L_2PC; сингония моноклинная; кристаллы коротко- и длиннопризматические [001], таблитчатые,

пластинчатые {100}, часто искаженные с параллельной штриховкой на гранях.

Морфология агрегатов: массивные, землистые.

Щётка кристаллов буры

Минералы-спутники: галит, боронатрокальцит, глауберит, гипс, кальцит, натриевая селитра.

Диагностические признаки: направления спайности буры параллельны цепочкам выделяемым в кристаллической структуре. Хорошо растворяется в воде, образуя слабощелочной, сладковатый на вкус раствор.

Образование: химический осадок озер, грязевые сопки.

Применение: промышленный минерал на бор, инсектицид (против муравьёв), пищевая добавка (консервант), производство бумаги, стекла, в косметологии, в медицине (антисептические, противогрибковые, противовирусные свойства), и др.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие классификации минералов Вы знаете?
2. Какие классы минералов Вы знаете?
3. Дайте общую характеристику самородных элементов.
4. Дайте общую характеристику сульфидов.
5. Назовите минералы группы блесков и их свойства.
6. Назовите желтые колчеданы и их свойства.
7. Назовите белые колчеданы и их свойства.
8. Назовите обманки и их свойства.
9. Дайте общую характеристику классу галоидов и назовите основных представителей. Какие минералы встречаются в засоленных почвах?
10. Дайте общую характеристику сульфатов и назовите основных представителей.
11. Дайте общую характеристику классу фосфатов и назовите основных представителей. Значение минералов фосфатов в растворимости и доступности фосфора растениям.
12. Дайте общую характеристику карбонатов и назовите основных представителей. Типы почв, содержащих карбонаты в профиле.
13. Дайте общую характеристику классу окислов и гидроокислов назовите основных представителей.
14. Минералы гидроксидов железа, каково их диагностическое значение и роль в почвах.
15. Раскройте классификацию силикатов и назовите основных представителей минералов классов силикатов.
16. Причины разнообразия первичных алюмосиликатов.
17. Дайте общую характеристику островных силикатов.
18. Какие минералы относятся к железо-магнезиальным, каково строение их кристаллической решётки?
19. Значение железо-магнезиальных силикатов для свойств почв.
20. Назовите минералы группы граната. По каким признакам они отличаются друг от друга?
21. Химический состав и физические свойства пироксенов.
22. Химический состав и физические свойства амфиболов.
23. Назовите отличительные признаки пироксенов и амфиболов.
24. Дайте общую характеристику слоевым силикатам.
25. Химический состав и физические свойства группы слюд.
26. Какие особенности характерны для кристаллической решетки первичных слюд, как они влияют на их физические свойства?
27. Назовите наиболее распространенные виды слюд.

28. Раскройте роль глинистых минералов в почвах.

29. Дайте классификацию глинистых минералов по строению кристаллической решетки.

30. Какие диагностические признаки глинистых минералов Вы знаете?

31. Расскажите о видах и свойствах минералов группы каолинита.

32. Расскажите о минералах группы монтмориллонита, их влиянии на физико-химические и физические свойства почв.

33. Каково значение гидрослюд и вермикулита в минеральном питании растений?

34. Какие виды хлоритов Вы знаете? Расскажите об их образовании.

35. Раскройте номенклатуру смешаннослойных минералов, какое распространение их в почвах.

36. Назовите классификацию полевых шпатов

37. Участие полевых шпатов в строении литосферы, магматических пород.

38. Химический состав и физические свойства группы полевых шпатов.

39. Роль полевых шпатов в почвах.

40. Общая характеристика каркасных силикатов.

41. Строение, виды цеолитов, их применение.

42. Какие минералы – агроруды Вы знаете? Как их используют в сельском хозяйстве?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Минералогия – древнейшая среди геологических наук, появившаяся раньше самой геологии. В настоящее время включает несколько направлений и имеет большое прикладное значение как наука о процессах формирования, свойствах, классификации и значении минералов в сельском хозяйстве.

Для правильной диагностики минералов необходимо знать их химический состав, все возможные виды изоморфизма, строение кристаллической решетки, морфологические, оптические, физические и специфические свойства минералов, а также процессы их образования.

Учебно-методическое пособие познакомит обучающихся с классификацией и диагностическими признаками минералов. Обучающиеся освоят технику диагностики минералов, опираясь на знания их строения, морфологических, оптических, физических и специфических свойств.

Выполнение заданий и ответы на вопросы для самоконтроля, представленных в разделах учебно-методического пособия, будет способствовать формированию у обучающихся знаний, умений, навыков по диагностике отдельных минералов, определяющих свойства и плодородие почвы, а также используемых в качестве агроруд в сельском хозяйстве.

Библиографический список

1. Буланов, В.А. Минералогия с основами кристаллографии : учебное пособие для вузов / В.А. Буланов, А.И. Сизых, А.А. Белоголов ; под научной редакцией Ф.А. Летникова. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 230 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-07310-2. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/506931 (дата обращения: 20.09.2022).

2. Бетехтин, А.Г. Курс минералогии : учебное пособие / А.Г. Бетехтин. М. : Книжный дом «Университет», 2007. — 736 с.

3. Короновский, Н.В. Геология [Электронный ресурс] : учебное пособие для прикладного бакалавриата / Н.В. Короновский. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва : Юрайт, 2019 – Режим доступа : https://biblio-online.ru/bcode/438857 – Загл. с экрана.

4. Курбанов, С.А. Почвоведение с основами геологии : учебное пособие / С.А. Курбанов, Д.С. Магомедова. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 288 с. // Лань : электронно-библиотечная система [сайт]. — URL: https://e.lanbook.com/book/168963. – Режим доступа: для авториз. пользователей. – Текст : электронный.

5. Милютин, А.Г. Геология в 2 кн. Книга 1 : учебник для вузов / А.Г. Милютин. — 3-е изд., перераб. и доп. — Москва : Юрайт, 2020. — 262 с. // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/455158 – Режим доступа: для авториз. пользователей. – Текст : электронный.

6. Сергеева, В.В. Кристаллография и минералогия : учебно-методическое пособие / В.В. Сергеева, под науч. ред. Ф.Л. Капустина ; Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. — Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2017. — 152 с.

7. Скрябина, О.А. Минералогический состав почв и почвообразующих пород : учебное пособие / О.А. Скрябина. М-во с.-х. РФ, ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА» - Пермь : Изд-во ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА», 2011. — 117 с.

8. Черкасова, Т.Ю. Основы кристаллографии и минералогии : учебное пособие / Т.Ю. Черкасова. Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Томского Политехнического университета, 2014. — 207 с.

Учебное издание

Власов Михаил Николаевич, **Лобанова** Евгения Сергеевна

КЛАССИФИКАЦИЯ И ДИАГНОСТИКА МИНЕРАЛОВ

Учебно-методическое пособие

Подписано в печать 02.12.22. Формат 60x84 $^{1}/_{8}$.
Усл. печ. л. 26,5. Тираж 30 экз. Заказ № 109

ИПЦ «Прокрость»
Пермского государственного аграрно-технологического
университета имени академика Д.Н. Прянишникова,
614990, Россия, Пермь, ул. Петропавловская, 23