

Н. А. Торопов, Л. Н. Булак

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

Издание третье, переработанное и дополненное

Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебника для студентов
химико-технологических
специальностей вузов



Издательство литературы по строительству
Ленинград 1972

Рецензенты:

Кафедра общей технологии силикатов Московского химико-технологического института имени Д. И. Менделеева;
доктор геолого-минералогических наук проф.
Д. П. Григорьев

Научный редактор — канд. геолого-минералогических наук доц. К. К. Хазанович

В книге излагаются основные положения по кристаллографии и минералогии, приводятся главные данные о свойствах минералов, их образовании, применении в различных областях народного хозяйства и методах определения (кристаллооптическом, рентгеноструктурном, термическом и др.).

Особое место отведено технической петрографии, изучению различных технических силикатных материалов — керамических изделий, цементного клинкера, огнеупоров, стекла, гипса, фарфора и др.

Книга предназначена в качестве учебника для студентов силикатных и других неорганических специальностей химико-технологических институтов, металлургических и химических факультетов политехнических вузов.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий учебник представляет собой курс элементарной кристаллографии и минералогии с основами петрографии и некоторыми сведениями по геологии. Он рассчитан на студентов силикатных и других неорганических специальностей химико-технологических институтов, металлургических и химических факультетов политехнических вузов.

Студентам, специализирующимся в различных областях, связанных с применением и производством неорганических, главным образом силикатных материалов, необходимы широкие знания как о кристаллических веществах вообще, так и об условиях их возникновения и распространения в природе. В данном учебнике эти вопросы рассмотрены в указанном аспекте в пределах учебной программы.

Книга начинается разделом, в котором излагаются основные представления о геометрической и структурной кристаллографии, а также физические свойства кристаллов.

В главе о геометрической кристаллографии достаточно подробно охарактеризовано учение о симметрии, приводится описание законов геометрической кристаллографии и кристаллических многогранников.

В главе о структурной кристаллографии дана характеристика решеток Браве и элементов симметрии пространственных групп симметрии. Особенно детально рассмотрена систематика кристаллохимических типов кристаллов и кристаллохимия силикатов.

При описании физических свойств кристаллов наибольшее внимание уделено их кристаллооптическим свойствам, что особенно важно для студентов силикатных специальностей.

Следующий раздел учебника — минералогия. Первая глава этого раздела посвящена общей характеристике минералов и их свойствам.

Во второй главе описаны основные методы исследования минералов. Кроме того, здесь же дано описание синтеза наиболее важных в промышленном отношении минералов. Там, где это необходимо, авторы ссылаются на работы, в которых изложены современные методы исследования и способы получения искусственных минералов.

В третьей главе второго раздела приводится описание только самых распространенных или интересных для промышленности минералов, что вполне соответствует учебной программе.

При описании минералов авторы достаточно подробно характеризуют их физические свойства, а также приводят некоторые сведения о их генезисе и местонахождении. Этого вполне достаточно, поскольку данная книга представляет собой учебник, а не справочник по минералогии.

Третий раздел книги посвящен горным породам, условиям их образования и формам залегания. Кроме того, в нем приводятся краткие сведения о возрасте горных пород и принципах построения геологических карт и разрезов.

Четвертый раздел учебника целиком посвящен техническим силикатным материалам (техническая петрография). Автор этого раздела, ныне покойный, член-корреспондент АН СССР Н. А. Торопов (1908—1968) был основным участником и свидетелем становления петрографии как самостоятельной отрасли учения о силикатах. Поэтому в данном разделе приведены новые оригинальные и весьма ценные сведения о таких важных силикатных материалах, как, например, ситаллы, глиноземистые цементы, циркониевые огнеупоры и т. д. Многие из них были разработаны самим Н. А. Тороповым и его учениками.

В настоящее время в СССР введена Международная система единиц (СИ). При изложении материала в книге предпочтительно используется эта система, однако в некоторых случаях константы минералов для упрощения приводятся в старой метрической системе.

Весьма многогранный характер учебника не позволил авторам в рамках программы осветить более подробно все затронутые вопросы, что в какой-то мере компенсируется помещенным в конце списком рекомендуемой литературы.

*Научный редактор
канд. геолого-минералогических наук
К. К. ХАЗАНОВИЧ*

ВВЕДЕНИЕ

Наружная оболочка Земли, называемая литосферой или земной корой, с которой в основном и приходится сталкиваться человеку в своей практической деятельности, состоит из разнообразных минералов и горных пород. Что же такое минерал и горная порода? Определения этим терминам могут быть даны в следующем виде.

Минералами называют химические элементы или химические соединения, образующиеся в результате различных физико-химических процессов, протекающих (без какого-либо вмешательства) в земной коре, в водной оболочке или атмосфере, а также в результате взаимодействия между ними.

Такие минералы, как алмаз (C), графит (C), сера (S), золото (Au), платина (Pt), серебро (Ag), медь (Cu), ртуть (Hg), состоят только из одного химического элемента. Большинство же минералов представляет собой соединения как постоянного, так и переменного состава. Примерами первых могут служить: плавиковый шпат (CaF_2), кварц (SiO_2), кальцит (CaCO_3), свинцовый блеск (PbS), вторых — известково-натровые полевые шпаты, или плагиоклазы, состав которых варьирует от $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (альбит) до $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ (анортит), и оливины, имеющие состав от $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ (форстерит) до $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ (фаялит).

В виде самостоятельных обособлений минералы встречаются сравнительно редко, обычно они образуют агрегаты — горные породы.

Горными породами называют *минеральные агрегаты более или менее постоянного химического и минерального состава, занимающие значительные участки земной коры*. Горные породы могут быть как мономинеральными, состоящими из одного минерала, так и полиминеральными, в состав которых входит несколько минералов.

К мономинеральным породам относятся: известняк и мрамор (состоят из минерала кальцита), кварцит (состоит из кварца), анортозит (состоит из анортита), дунит (состоит из оливина ($\text{MgFe}[\text{SiO}_4]$) и т. д.

Примером полиминеральной породы может служить гранит, главными породообразующими минералами которого

являются полевые шпаты (микроклин, ортоклаз, плагиоклаз), кварц и слюда (биотит, мусковит).

подавляющее большинство минералов представляет собой твердые и притом кристаллические образования; лишь отдельные минералы встречаются в скрытокристаллическом (обычно коллоидно-дисперсном) состоянии. Поэтому некоторые ученые дают следующее определение минералам — это кристаллическая составная часть горных пород, руд и других (в том числе и коллоидно-дисперсных) агрегатов неорганического мира, образовавшихся в результате физико-химических процессов, протекающих в земной коре и в прилегающих к ней оболочках [22].

В настоящее время известно около 2000 различных минералов, из которых только 250—300 широко распространены и имеют практическое значение; руды черных, цветных и редких металлов, сырье для производства строительных материалов, сырье для химической промышленности, драгоценные, полудрагоценные и поделочные камни т. д. Некоторые минералы представляют значительный интерес, являясь широко распространенными породообразующими минералами.

Так как огромное большинство минералов, а следовательно, и горных пород являются телами кристаллическими, то, до систематического изучения минералов, необходимо познакомиться с основными положениями кристаллографии — науки, которая и занимается изучением кристаллов.

Кристаллография — это наука о кристаллах, подразделяемая на три больших отдела:

1) геометрическую кристаллографию, в которой рассматриваются общие закономерности построения кристаллических веществ и образуемых ими в благоприятных условиях роста геометрически правильных многогранников — кристаллов, симметрия и систематика кристаллов,

2) кристаллохимию, предметом которой является связь между структурами и химическими свойствами кристаллического вещества, а также описание структур кристаллов отдельных химических веществ;

3) физическую кристаллографию, в которой описываются физические свойства кристаллов — механические, оптические, тепловые, электрические и магнитные.

Глава первая

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

§ 1. Пространственная решетка

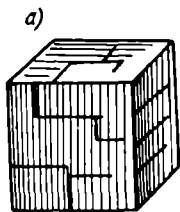
Кристаллами называют *твердые тела, образованные в виде геометрически правильных многогранников* (рис. 1).

Элементами ограничения кристаллов являются: плоскости — грани; прямые линии (линии пересечения граней) — ребра; точки (точки пересечения ребер) — вершины.

Кристаллические вещества очень широко распространены в природе. К ним относятся: большинство минералов и горных пород, металлы и сплавы, разнообразные каменные строительные материалы, кирпич, цемент, многие лекарства, сахарный песок, поваренная соль и т. д. Размеры кристаллов весьма разнообразны — от микроскопически мелких, устанавливаемых лишь при помощи микроскопа или даже электронного микроскопа, до очень крупных, гигантских. Так, например, отдельные кристаллы

берилла ($\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$) могут достичь длины 5 м (вес 18 000 кг), гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) — до нескольких метров, кварца (SiO_2) — до 7,5 м (вес — около 70 т) и т. д.

Геометрически правильная форма кристаллов является следствием их внутреннего строения. Исследования кристаллов при помощи рентгеновских лучей показывают, что элементарные частицы в них (атомы, ионы или молекулы) располагаются в виде пространственной решетки. Чтобы представить себе такую решетку, необходимо мысленно заполнить все пространство множеством равных параллелепипедов, параллельно ориентированных и смежных по целым граням (рис. 2).



В аморфных, но не кристаллических твердых телах, таких, как стекла, некоторые

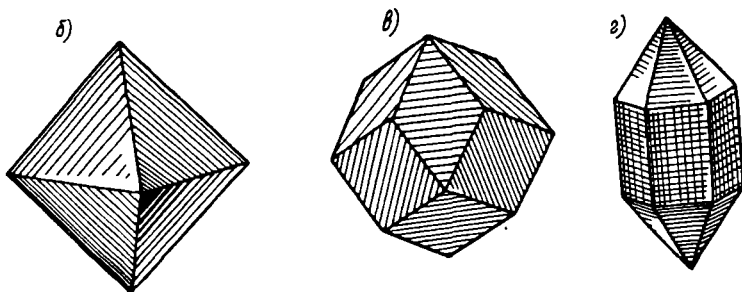


Рис. 1. Кристаллы: каменной соли — NaCl (а), магнетита Fe_3O_4 (б), граната $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (в), кварца SiO_2 (з)

пластмассы, смолы, подобного геометрически правильного расположения элементарных частиц не наблюдается.

Рассмотрим более подробно особенности строения пространственной решетки кристаллов.

Возьмем одно из трех ее направлений, вдоль которого исследуем расположение узлов решетки. Предположим, что в точке A_0 (рис. 3) находится некоторая элементарная частица кристалла, представленная нейтральным атомом, ионом или молекулой (узел решетки). Тогда вторая подобная же частица, расположенная на ближайшем возможном расстоянии A_0A_1 , будет находиться в точке A_1 . Следующая частица A_2 , лежащая на той же прямой, будет отстоять на расстояние A_1A_2 , равное расстоянию A_0A_1 , и далее все точки на этом же направлении будут располагаться на одинаковых расстояниях, равных указанным отрезкам. Так мы получим ряд пространственной решетки, образуемой совокупностью точек или узлов, лежащих на равных расстояниях вдоль прямой, называемых периодами решетки (периодами идентичности) вдоль

веществ. Важнейшими из них являются: однородность, анизотропность, способность к росту в виде правильных многогранников — способность самоограняться.

Однородность означает, что свойства кристалла одинаковы во всех его точках. Однако дискретное, атомное, строение вещества требует некоторых уточнений этого положения.

Действительно, в любом кристалле свойства в точке, занятой атомом одного элемента, будут отличаться от свойств в точке, занятой атомом другого элемента. На основании опыта изучения структуры различных кристаллов считают, что тело, в частности кристалл, можно считать однородным, если для любой точки, взятой внутри него, найдется точка, совершенно аналогичная по свойствам и отстоящая от первой на определенном расстоянии, обычно не больше 50 Å. Однородность кристалла проявляется в том, что на разных его участках свойства в параллельных направлениях одинаковы.

Однородность кристаллов давно подмечена исследователями. Еще средневековые арабские алхимики использовали кристаллизацию для получения свободных от примесей химически однородных солей.

Встречающиеся иногда в кристаллах включения капель жидкости, инородных твердых тел и газовых пузырьков не противоречат понятию об однородности кристаллического вещества, так как все это лишь случайные механические примеси, не входящие в структуру кристалла.

Анизотропность кристаллов заключается в неравноценности в различных направлениях большинства их физических свойств (аморфные вещества изотропны). Как правило, значения величин, характеризующих то или иное физическое свойство кристалла, изменяются в зависимости от направления.

При исследовании механических свойств (твердости, спайности, пределов прочности) анизотропность обнаруживается у всех кристаллов, что же касается других физических свойств (оптических, тепловых, электрических), то (как это более подробно излагается в дальнейшем) в данном отношении имеются некоторые особенности, но в общем анизотропность кристаллов здесь также проявляется.

Характерным примером анизотропности может служить минерал дистен (Al_2SiO_5), удлиненные кристаллы которого имеют резко различную твердость по разным направлениям: они легко царапаются ножом вдоль длинной оси кристалла и не царапаются в поперечном направлении.

Способность самоограняться является третьим основным свойством кристаллических веществ, заключающимся в том, что при благоприятных условиях роста они образуют правильные многогранники, гранями которых являются плоские сетки пространственной решетки. Если поместить неправильной формы кусочек кристалла в раствор с соответствующими

условиями, то через некоторое время он обрстет гранями и примет форму правильного многогранника, свойственного кристаллам данного вещества. Так, например, вырезанный из кубического кристалла каменной соли (NaCl) шар в насыщенном растворе снова примет форму куба (рис. 6).

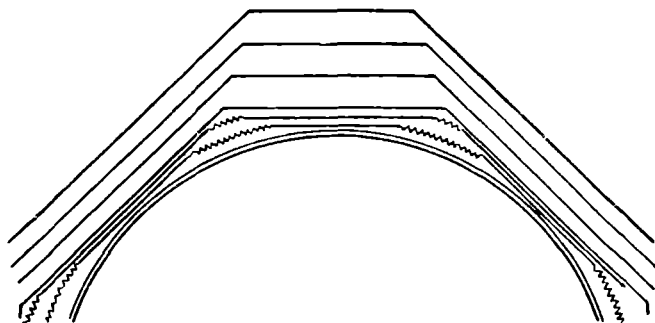


Рис. 6. Схема превращения кристалла с искусственно приданной шаровой формой в анизотропную форму

Кристаллы какого-либо вещества чаще всего характеризуются наличием у них граней определенного вида (рис. 7), что нередко позволяет установить природу минерала по внешнему виду его кристаллов [например, кварц (SiO_2), свинцовый блеск (PbS)]. В других сравнительно редких случаях внешние формы

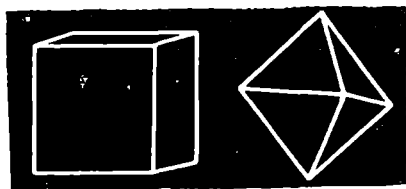


Рис. 7. Кристаллы NaCl в кубах и октаэдрах

кристаллов одного и того же вещества отличаются в зависимости от условий образования необычайным разнообразием. В частности, у кальцита (CaCO_3) известно более двухсот различных типов граней кристаллов.

Таким образом, кристаллами мы называем твердые тела, структура которых построена по принципу пространственной решетки и для которых характерны однородность и анизотропность их свойств и способность к самопроизвольному образованию правильных многогранников.

§ 3. Законы геометрической кристаллографии

1. Закон постоянства граничных углов — закон Стено*. Первый закон геометрической кристаллографии гласит, что у различных кристаллов одного и того же вещества вне зависи-

* Н. Стено (1638—1687) — датский ученый; он подметил эту закономерность в 1669 г.

мости от размеров и формы отдельных граней величина двугранных углов между соответственными гранями при данных условиях является постоянной.

Так, например, у различных кристаллов кварца (SiO_2), изображенных на рис. 8, величина углов между гранями a и b ,

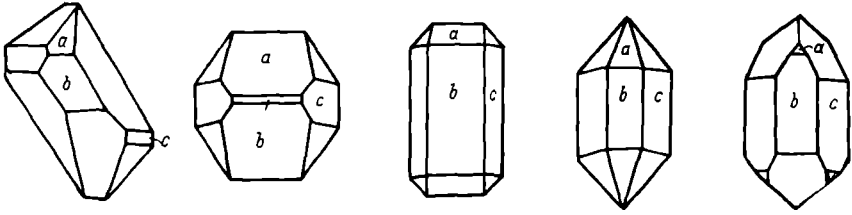


Рис. 8. Кристаллы кварца (SiO_2), иллюстрирующие закон постоянства двугранных углов

b и c независимо от формы этих граней всегда сохраняет постоянное значение, поскольку грани кристалла представляют собой плоские сетки его пространственной решетки. Так как углы наклона соответственных сеток относительно друг друга постоянны, то постоянны и углы между гранями кристалла.

Неравномерное расширение кристаллов при нагреве, обусловленное анизотропией их тепловых свойств, вызывает изменение углов наклона плоских сеток решетки, а стало быть, и двугранных углов кристалла. Поэтому постоянство двугранных углов кристаллов у одного и того же вещества наблюдается лишь при одной и той же температуре.

Закон постоянства двугранных углов относится только к одним и тем же полиморфным или аллотропным модификациям вещества. В кристаллах различных модификаций значения величин двугранных углов различны.

Для измерений двугранных углов, являющихся основной геометрической характеристикой кристалла, служат угломерные инструменты, называемые гониометрами.

Простейший прикладной гониометр, изображенный на рис. 9, представляет собой транспортир, в центре которого прикреплена подвижная линейка, вращающаяся вокруг оси, перпендикулярной плоскости транспортира. Измеряемый кристалл устанавливается между основанием транспортира и ребром подвижной линейки, и угол между гранями отсчитывается непосредственно по шкале транспортира. При помощи прикладного гониометра можно измерять только относительно крупные кристаллы, и притом с точностью, не превышающей одного

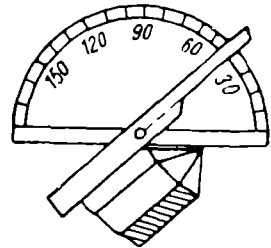


Рис. 9. Прикладной гониометр

градуса. Более точные измерения, на которых базируется вся современная геометрическая кристаллография, производятся на оптических, так называемых отражательных гониометрах.

В результате измерения двугранных углов кристаллов устанавливают, во-первых, постоянство их значений (в соответствии с первым основным законом кристаллографии), во-вторых, обнаруживают одинаковые углы, свидетельствующие о характерной для кристаллов симметрии.

2. Закон рациональности отношений параметров. Символы граней. Вторым основным законом, которому подчиняются как

симметричные, так и асимметричные кристаллы, является закон рациональности отношений параметров кристаллических граней. Закон этот был открыт в конце XVIII столетия французским ученым Р. Ж. Аюи (1743—1822).

Согласно закону Аюи, на одном кристалле могут встречаться только такие фигуры, параметры граней которых относятся к параметрам граней простой формы, принятой за основную, как рациональные числа.

Для определения параметров граней внутри кристалла проводят кристаллографические оси, пересекающиеся в центре и в большинстве случаев совпадающие с направлением осей симметрии или нор-

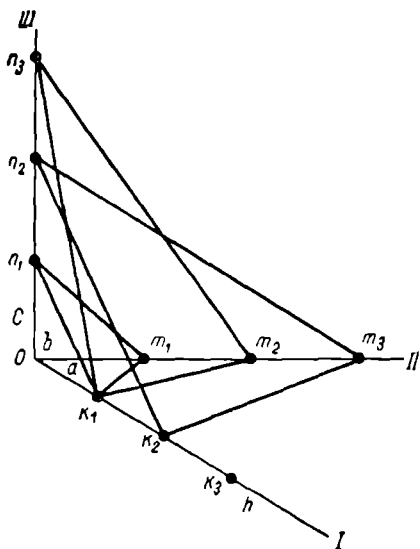


Рис. 10. Параметры граней и кристаллографические оси

малямя к плоскостям симметрии. В случае их отсутствия оси совмещают с направлениями не параллельных (по отношению друг к другу) ребер кристалла, по возможности пересекающихся под углами, близкими к 90° .

Математически положение грани кристалла определяется величинами тех отрезков (параметров), которые грань отсекает на трех кристаллографических осях (в кристаллах гексагональной и тригональной сингоний проводят, согласно наличию осей симметрии, не три, а четыре кристаллографические оси).

Так, если за кристаллографические оси выбраны три ребра кристалла OI , OII , $OIII$ (рис. 10), то параметрами грани $k_1m_1n_1$ будут отрезки Ok_1 , Om_1 , On_1 , а для граней $k_1m_2n_3$ и $k_2m_3n_2$ соответственно Ok_1 , Om_2 , On_3 , Ok_2 , Om_3 , On_2 .

Для характеристики положения грани относительно кристаллографических осей рассматривают не абсолютные значе-

Допустим, как это показано на рис. 12, что в точке 1 ось пятого порядка выходит перпендикулярно плоскости чертежа. В ближайшей соответственной точке 2 также должна выходить ось пятого порядка перпендикулярно плоскости чертежа. При вращении вокруг оси пятого порядка, проходящей через точку 1, точка 2 должна повториться через 72° в точке 3; при вращении вокруг оси пятого порядка, проходящей через точку 2, точка 1 также повторится через 72° в точке 4 и т. д. Прodelывая эту

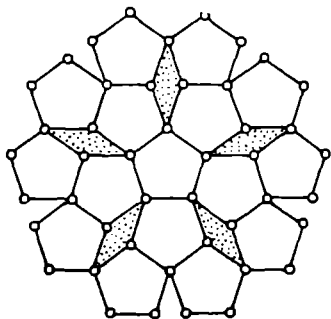
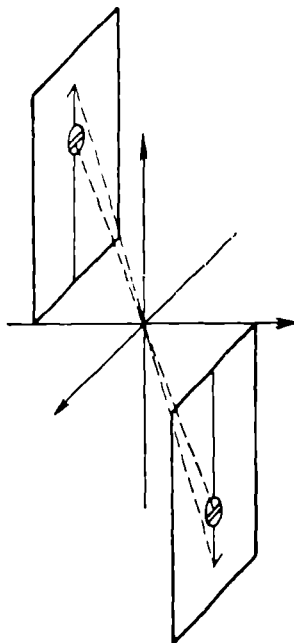


Рис. 13. Схема расположения узлов решетки, показывающая невозможность заполнения плоскости пятиугольниками



→
Рис. 14. Центр инверсии

операцию, в дальнейшем мы увидим, что точки 3—4 получаются на расстоянии, меньшем, чем наименьшее возможное; это уже говорит о невозможности существования осей симметрии пятого порядка в кристаллах, образующих, как указывалось выше, непрерывную пространственную решетку, состоящую из элементарных ячеек, сплошь заполняющих пространство. Это видно также из рис. 13, показывающего, что сплошное заполнение плоскости правильными пятиугольниками осуществить невозможно.

Оси симметрии первого порядка при изучении кристаллов во внимание вообще не принимаются, так как любая фигура при повороте на 360° неизбежно совместится со своим исходным положением.

Центр инверсии — точка пересечения линий, соединяющих противоположно равные и обратно параллельные части фигуры. Следует указать, что симметрическое преобразование,

создаваемое центром инверсии (рис. 14), приводит к понятию об обратной параллельности фигур. В качестве подобных фигур могут быть отрезки, изображенные на рис. 15 стрелками.

В кристаллических многогранниках, кроме перечисленных простых, встречаются и сложные элементы симметрии, из которых необходимо рассмотреть так называемые инверсионные оси, или гириды.

Симметрические преобразования, осуществляемые инверсионными осями, получаются в результате одновременного вращения фигуры вокруг оси и отражения ее через центр инверсии. На рис. 16 изображена инверсионная ось третьего порядка. Точка P_1 поворотом на 120° переводится в положение P_5 и через центр инверсии — в положение P_2 ; точка P_2 поворотом на 120°

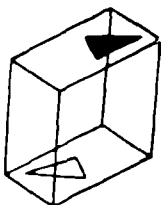
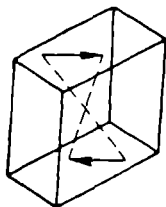
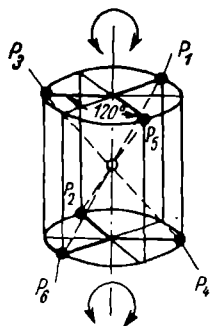


Рис. 15. Обратнопараллельные фигуры

Рис. 16. Инверсионная ось третьего порядка →



переходит в положение P_4 и через центр инверсии — в положение P_3 и т. д. В результате одинаковые части фигуры в верхней ее половине будут находиться в P_1 , P_3 и P_5 , а в нижней — в P_2 , P_4 и P_6 , причем три верхних положения окажутся над незанятыми местами между тремя нижними положениями. Очевидно, что в такой фигуре будет отсутствовать горизонтальная плоскость симметрии.

Обозначения элементов симметрии. В современной кристаллографической литературе плоскости симметрии обозначают значками P или m , оси симметрии — L_2, L_3, L_4, L_6 или g_2, g_3, g_4, g_6 или 2, 3, 4, 6; центр инверсии — C или Z ; инверсионные оси третьего*, четвертого или шестого порядка — g_{i3}, g_{i4}, g_{i6} или L_{i3}, L_{i4}, L_{i6} или $\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$.

Сочетания элементов симметрии. Перечисленные выше элементы симметрии наблюдаются в кристаллических многогранниках либо по отдельности, либо в определенных комбинациях, число которых строго ограничено. На основании наличия у кри-

* Инверсионная ось третьего порядка не представляет собой самостоятельного элемента симметрии, а, как мы показали выше, соответствует совокупности центра инверсии (C) и тройной оси (L_3).

сталла определенных элементов симметрии мы относим его к одному из классов (видов) симметрии.

Рассмотрим важнейшие положения, определяющие возможные комбинации элементов симметрии в кристаллах:

а) L_6 в кристалле может присутствовать только в единственном числе; наличие второй оси шестого порядка, проходящей под некоторым углом к первой L_6 , невозможно, ибо ее присутствии неизбежно вызовет повторение последней шесть раз и таким образом возникает уже семь L_6 , каждая из которых обусловит появление новых L_6 , в результате появится бесконечно большое число осей L_6 и фигура превратится после нескольких симметрических преобразований вокруг нескольких L_6 в шар;

б) подобным же путем можно показать, что с L_6 не вступают в комбинацию ни L_4 , ни L_3 ;

в) если одновременно имеются в кристалле L_6 и L_2 , то обязательно должна наблюдаться перпендикулярность между этими осями, ибо только при таком условии при вращении кристалла вокруг L_2 ось L_6 займет первоначальное положение и не будет возникать дополнительных L_6 . Вместе с тем число L_2 , перпендикулярных L_6 , должно обязательно равняться шести вследствие шестикратного повторения L_2 при вращении кристалла вокруг L_6 ;

г) при наличии в кристалле нескольких осей L_3 число их должно равняться четырем (по четырем телесным диагоналям куба), так как каждый элемент кристалла при вращении вокруг L_3 повторится три раза ($L_3 + 3L_3 = 4L_3$);

д) аналогично можно установить, что L_4 в кристалле присутствует в единственном числе либо в числе трех взаимно перпендикулярных L_4 ;

е) при наличии в кристалле четырех L_3 , расположенных вдоль диагоналей куба, с ними обязательно сочетаются или три L_2 , или три L_4 , перпендикулярные граням куба;

ж) при наличии в кристалле четырех L_3 и трех L_4 обязательно должны иметься также шесть L_2 (соединяющие попарно середины противоположных ребер куба);

з) если в кристалле есть только одна ось симметрии и только одна плоскость симметрии, то они обязательно должны быть взаимно перпендикулярны;

и) при наличии оси симметрии и проходящих через нее плоскостей симметрии число последних должно быть таким, как указывается в наименовании оси; так, через L_3 в этом случае проходят обязательно три плоскости симметрии и т. д.

Инверсионные оси также могут находиться в кристаллах либо в единственном числе, либо в комбинации с осями второго порядка, перпендикулярными к ним, и плоскостями симметрии, проходящими через g_i (L_i);

к) плоскость симметрии и перпендикулярная ей ось симметрии четного порядка обуславливают появление центра инверсии.

Любое сочетание двух из указанных элементов симметрии вызывает обязательное наличие третьего элемента. Так, плоскость симметрии и центр определяют ось четного порядка, ось четного порядка и центр — плоскость симметрии, перпендикулярную оси.

§ 5. Классы и сингонии кристаллов

Все кристаллы, обладающие одинаковым комплексом элементов симметрии, относятся к одному классу (виду). Всего в результате сочетания элементов симметрии мы получаем, включая также класс (вид) без элементов симметрии (один) и с одним центром инверсии (один), 32 класса (вида) симметрии. Все эти классы симметрии помещены в табл. 1.

Такое разделение кристаллических многогранников на 32 класса (вида) симметрии представляет собой основу кристаллографической классификации.

Русским кристаллографом А. В. Гадолиным (1828—1892) в 1869 г. было математически доказано, что никаких иных сочетаний видов симметрии в кристаллах, а стало быть, никаких других, кроме перечисленных 32 классов симметрии, существовать не может.

При анализе таблицы кристаллографических классов (видов) легко заметить, что некоторые из них характеризуются наличием общих элементов симметрии. Это обстоятельство позволяет применить более общую классификацию кристаллов с подразделением их на несколько сингоний или кристаллографических систем.

Разделение кристаллов на крупные группировки — сингонии (системы) — значительно облегчает изучение не только геометрии кристаллов, но и их физических свойств; в ряде случаев кристаллы, относимые к одной и той же сингонии, оказываются близкими между собой по физическим свойствам. Так, все кристаллы кубической сингонии оказываются обладающими изотропностью оптических свойств, все же другие кристаллы — оптически анизотропны и т. д.

К одной и той же сингонии или системе относятся те классы, которые имеют один или несколько сходных элементов симметрии (табл. 2).

Обозначения кристаллографических классов (видов). Как отмечалось выше, каждый класс (вид) характеризуется определенным комплексом элементов симметрии, который может быть выражен соответствующей кристаллографической формулой симметрии. В приведенной нами системе (табл. 1) в формуле симметрии перечисляются все присутствующие в кристалле элементы симметрии данного класса. Например, формула планаксиального вида тетрагональной сингонии (табл. 1, вид 18) будет записываться так: L_44L_25PC , планаксиального вида кубической сингонии (табл. 1, вид 32) $3L_44L_36L_29PC$ и т. д.

Распределение 32 классов (видов) по сингониям и категориям

| Категория | Сингония (система) | Классы (виды) симметрии | | | | | | |
|-----------|--------------------|---|--|---|--|---|--|---|
| | | примитивный | центральный | планальный | аксиальный | панаксиальный | инверсионно-примитивный | инверсионно-планальный |
| Низшая | Триклинная | 1 | 2 <i>C</i> | | | | | |
| | Моноклинная | | | 3 <i>P</i> | 4 <i>L</i> ₂ | 5 <i>L</i> ₂ <i>PC</i> | | |
| | Ромбическая | | | 6 <i>L</i> ₂ <i>2P</i> | 7 <i>3L</i> ₂ | 8 <i>3L</i> ₂ <i>3PC</i> | | |
| Средняя | Тригональная | 9 <i>L</i> ₃ | 10 <i>L</i> ₃ <i>C</i> | 11 <i>L</i> ₃ <i>3P</i> | 12 <i>L</i> ₃ <i>3L</i> ₂ | 13 <i>L</i> ₃ <i>3L</i> ₂ <i>3PC</i> | | |
| | Тетрагональная | 14 <i>L</i> ₄ | 15 <i>L</i> ₄ <i>PC</i> | 16 <i>L</i> ₄ <i>4P</i> | 17 <i>L</i> ₄ <i>4L</i> ₂ | 18 <i>L</i> ₄ <i>4L</i> ₂ <i>5PC</i> | 19 <i>L</i> ₄ | 20 <i>L</i> ₄ <i>2L</i> ₂ <i>2P</i> |
| | Гексагональная | 21 <i>L</i> ₆ | 22 <i>L</i> ₆ <i>PC</i> | 23 <i>L</i> ₆ <i>6P</i> | 24 <i>L</i> ₆ <i>6L</i> ₂ | 25 <i>L</i> ₆ <i>6L</i> ₂ <i>7PC</i> | 26 <i>L</i> ₆ = <i>L</i> ₃ <i>P</i> | 27 <i>L</i> ₆ <i>3L</i> ₂ <i>3P</i> = <i>L</i> ₃ <i>3L</i> ₂ <i>4P</i> |
| Высшая | Кубическая | 28 <i>4L</i> ₃ <i>3L</i> ₂ | 29 <i>4L</i> ₃ <i>3L</i> ₂ <i>3PC</i> | 30 <i>4L</i> ₃ <i>3L</i> ₂ <i>6P</i> | 31 <i>3L</i> ₄ <i>4L</i> ₃ <i>6L</i> ₂ | 32 <i>3L</i> ₄ <i>4L</i> ₃ <i>6L</i> ₂ <i>9PC</i> | | |

Примечание. В примитивном классе отсутствуют центр и плоскости симметрии. Для центрального класса характерно присутствие центра симметрии. В планальном классе присутствуют плоскости симметрии. Аксиальный класс — многоосный (но отсутствуют плоскости симметрии). В панаксиальном классе много осей и плоскостей симметрии. В инверсионных классах присутствуют инверсионные оси.

Характеристика кристаллографических сингоний

| Категория | Сингония (система) | Характерные элементы симметрии |
|-----------|--------------------|---|
| Низшая | Триклинная | Нет элементов симметрии или есть центр симметрии |
| | Моноклинная | Сумма осей второго порядка и плоскостей симметрии равна 1 или 2 |
| | Ромбическая | Сумма осей второго порядка и плоскостей симметрии равна 3 или 6 |
| Средняя | Тригональная | Ось симметрии третьего порядка |
| | Тетрагональная | Ось L_4 или L_{i4} |
| | Гексагональная | Ось L_6 или L_{i6} |
| Высшая | Кубическая | $4L_3$ |

В настоящее время для большего удобства вместо таких громоздких формул стали пользоваться и другими универсальными обозначениями, в которых приводятся лишь некоторые главные, так называемые «порождающие» элементы симметрии. Присутствие же «порожденных» элементов симметрии будет подразумеваться само собой, учитывая основные законы сочетания элементов симметрии.

Ниже приводится краткое описание принципов, лежащих в основе построения наиболее часто применяемых систем обозначений.

Обозначения К. Германа и Ш. Могена (международная символика). Здесь наиболее важным «порождающим» элементом симметрии считается плоскость симметрии, обозначаемая буквой m (от французского слова «miroir» — «зеркало»). Поворотные оси симметрии обозначаются цифрами, указывающими порядок оси: 1 (L_1), 2 (L_2), 3 (L_3), 4 (L_4), 6 (L_6). Инверсионные оси отмечаются чертой над соответствующей цифрой, например: $\bar{4}$ — четверная инверсионная ось (L_{i4}), $\bar{6}$ — шестерная инверсионная ось (L_{i6}) и т. д.

Таким образом, центр симметрии, являющийся инверсионной осью первого порядка, обозначается $\bar{1}$. Взаимная перпендикулярность оси и плоскости обозначается дробью, например $\frac{2}{m}$ или $2/m$ (произносится «2 над m »). Вид с одной осью, перпендикулярной ей плоскостью и центром инверсии записывается L_2PC , а по системе Германа — Могена: $2/m$. Когда плоскости параллельны оси, применяется обозначение mm , например: $4mm = L_44P$, 222 — вид с тремя взаимно перпендикулярными двойными осями ($3L_2$); $2m\ 2m\ 2m$ — вид с тремя двойными осями, перпендикулярными им плоскостями и центром симметрии ($3L_23PC$). Этот же вид можно сокращенно написать как

Простые формы средних сингоний

| Расположение граней относительно главной оси симметрии (единичного направления) | | Число одинаковых граней | Названия простых форм | Характерные поперечные сечения | |
|---|--|--------------------------------|--|--|-------------|
| Грани перпендикулярны главной оси | | 1 2 | Моноэдр Пинакоид | | |
| Грани параллельны главной оси | | 3 4 6 6 8 12 | Тригональная Тетрагональная Гексагональная Дитригональная Дитетрагональная Дигексагональная | Призмы Тригон Тетрагон Гексагон Дитригон Дитетрагон Дигексагон | |
| Грани пересекают главную ось в одной точке | | 3 4 6 6 8 12 | Тригональная Тетрагональная Гексагональная Дитригональная Дитетрагональная Дигексагональная | | |
| Грани пересекают главную ось в двух точках | А. Грани расположены точно под верхними | 6 8 12 12 16 24 | Тригональная Тетрагональная Гексагональная Дитригональная Дитетрагональная Дигексагональная | Дипирамиды Тригон Тетрагон Гексагон Дитригон Дитетрагон Дигексагон | |
| | Б. Нижняя грань расположена симметрично между двумя верхними | 4 6 | Тетраэдр тетрагональный Ромбоэдр | | |
| | В. Нижняя пара граней расположена симметрично между двумя парами верхних | 8 12 | Тетрагональный Тригональный | | Скаленоэдры |
| | Г. Нижняя грань расположена несимметрично относительно двух верхних | 6 8 12 | Тригональный Тетрагональный Гексагональный | | |

Простые формы кубической сингонии

| Классы (виды) симметрии | Названия простых форм | | | | | | |
|---|-----------------------|--|---------------------|------------|--------------------|----------------|----------|
| | общие * | частные (простая форма, грани которой перпендикулярны или параллельны хотя бы одной оси или плоскости симметрии) | | | | | |
| | | <i>hkl</i> | <i>hhl</i> | <i>hkk</i> | 111 | <i>hko</i> | 110 |
| Примитивный (пентагон-тритетраэдрический) $4L_33L_2$ | Пентагон-тритетраэдр | Тетрагон-тритетраэдр | Тригон-тритетраэдр | Тетраэдр | Пентагон-додекаэдр | Ромбододекаэдр | Гексаэдр |
| Центральный (дидодекаэдрический) $4L_33L_23PC$ | Дидодекаэдр | Тригон-триоктаэдр | Тетрагон-триоктаэдр | Октаэдр | Пентагон-додекаэдр | Ромбододекаэдр | Гексаэдр |
| Планальный (гексатетраэдрический) $4L_33L_2(3L_{i4})6P$ | Гексатетраэдр | Тетрагон-тритетраэдр | Тригон-тритетраэдр | Тетраэдр | Тетрагексаэдр | Ромбододекаэдр | Гексаэдр |
| Аксиальный (пентагон-триоктаэдрический) $3L_44L_36L_2$ | Пентагон-триоктаэдр | Тригон-триоктаэдр | Тетрагон-триоктаэдр | Октаэдр | Тетрагексаэдр | Ромбододекаэдр | Гексаэдр |
| Планаксиальный (гексоктаэдрический) $3L_44L_36L_29PC$ | Гексоктаэдр | Тригон-триоктаэдр | Тетрагон-триоктаэдр | Октаэдр | Тетрагексаэдр | Ромбододекаэдр | Гексаэдр |

* Простая форма, грани которой располагаются косо относительно всех осей и плоскостей симметрии.

простых форм на особых осях. С этой целью в кристалле проводят три взаимно перпендикулярные координатные оси, за которые принимают или $3L_4$ или, если таковых нет, $3L_2$. Затем, для определения простой формы, продолжают одну ее грань (любую) до пересечения с координатными осями. При этом могут быть следующие случаи положения граней, выраженные в символах:

hkl — грань отсекает на осях три разных по длине отрезка;

hhl — грань отсекает на двух (любых) осях равные отрезки и больший отрезок по третьей оси;

hkk — грань отсекает на двух (любых) осях равные отрезки и меньший отрезок на третьей оси;

111 (один, один, один) — грань отсекает на всех трех осях равные отрезки;

hkO — грань отсекает на двух (любых) осях неравные отрезки и расположена параллельно третьей оси;

110 (один, один, нуль) — грань отсекает на двух осях равные отрезки и параллельна третьей оси;

100 (один, нуль, нуль) — грань пересекает одну (любую) ось, а двум другим параллельна.

Установив символ грани простой формы (по положению грани относительно трех координатных осей) и определив симметрию кристалла (вид симметрии), определяют названия простой формы по табл. 6, в которой в вертикальных столбцах даются символы граней, а в горизонтальных строках — виды кубической сингонии. Название простой формы находят в клетке, находящейся на пересечении горизонтальной строки и вертикального столбца.

§ 7. Определение символов граней кристаллов

На основании закона Аюи можно определить символы граней для кристаллов различных сингоний. Для этой цели необходимо за координатные оси принять три направления, проходящие через одну точку и параллельные трем ребрам кристалла, а также выбрать единичную грань.

Направления в кристалле, параллельные его ребрам и принятые за координатные оси, называются кристаллографическими осями. Эти оси отличаются от обычных координатных осей, во-первых, тем, что представляют собой конечные отрезки, длины которых равны параметрам единичной грани, а во-вторых, тем, что в зависимости от симметрии кристалла углы между этими осями могут быть прямыми или косыми. Поэтому в каждой сингонии мы имеем особый вид кристаллографических осей.

При выборе кристаллографических осей надо соблюдать основное условие — все грани одной и той же простой формы должны получать в данных осях однаковые индексы.

Если попытаться применять систему прямоугольных осей для кристаллов моноклинной, триклинной или гексагональной сингоний, то указанное основное требование не будет соблюдено. Выбор же осей, пересекающихся под углами, соответствующими углам между ребрами кристалла, позволяет при определении каждой простой формы ограничиться вычислением индексов одной ее грани. Между собой грани одной и той же простой формы в этом случае будут отличаться лишь знаками отдельных индексов. Положительными обозначаются индексы граней, пересекающих передний конец оси *I*, правый — оси *II* и верхний — оси *III*. Противоположные концы этих осей дают отрицательные значения индексов пересекающих их граней. Таким образом, кристаллографические оси характеризуются относительными длинами отрезков (*a, b, c*) и величинами углов, образуемых этими отрезками (α, β, γ).

В табл. 7 приведены характеристики координатных осей, принимаемых для установки кристаллов при вычислении индексов граней.

Координатные кристаллографические оси для различных сингоний изображены на рис. 18.

Таблица 7

Характеристика координатных кристаллографических осей

| Сингония (система) | Постоянные осей | Выбор единичной грани |
|-------------------------------|--|--|
| Кубическая | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Грань, отсекающая на трех осях равные отрезки |
| Тетрагональная | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Грань, отсекающая на осях <i>I</i> и <i>II</i> равные отрезки и пересекать ось <i>III</i> |
| Ромбическая | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Грань, отсекающая на осях <i>I</i> , <i>II</i> и <i>III</i> не равные, но возможно близкие по величине отрезки |
| Моноклинная | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ | То же |
| Триклинная | $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | То же |
| Гексагональная и тригональная | $a = a = a \neq c$ Угол между осями <i>I</i> , <i>II</i> и <i>III</i> равен 120° , между <i>I</i> и <i>IV</i> — 90° | Грань, отсекающая на двух горизонтальных осях равные отрезки и пересекать ось <i>IV</i> |

Для гексагональных и тригональных кристаллов иногда выбирают четыре кристаллографические оси. Четвертая ось совмещается с вертикальной главной осью симметрии L_3 , L_6 или L_{i6} . В плоскости, перпендикулярной главной оси, проводятся три

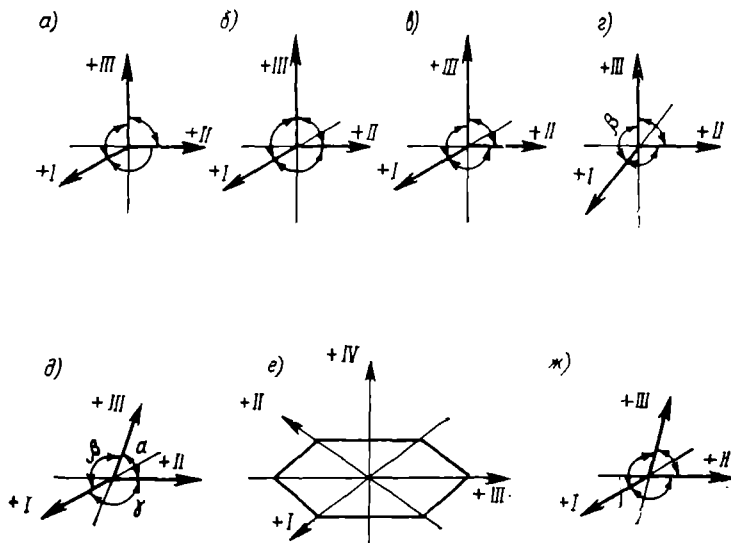


Рис. 18. Кристаллографические оси в различных сингониях: а — кубическая; б — тетрагональная; в — ромбическая; г — моноклинная; д — тригональная; е — гексагональная; ж — ромбоэдрическая

равные между собой кристаллографические оси, положительные концы которых принимаются чередующимися между собой через 120° . При этом отрицательный конец третьей оси будет направлен к наблюдателю.

За единичную грань в гексагональных и тригональных кристаллах принимают такую, которая отсекает равные отрезки на двух горизонтальных и неравный на четвертой вертикальной оси (рис. 18, е).

Иногда для кристаллов тригональной сингонии принимается особая установка в трех координатных осях, проводимых параллельно ребрам ромбоэдра. При

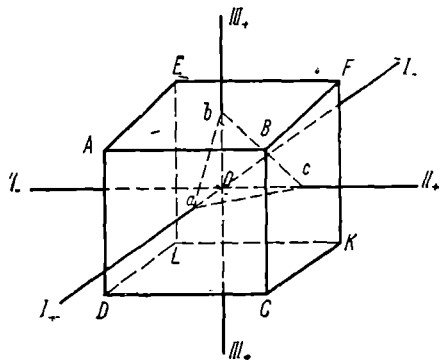


Рис. 19. Определение символов граней куба (треугольник abc — единичная грань)
 $ABCD - (100)$; $AEDL - (0\bar{1}0)$; $BCFK - (010)$;
 $EFLK - (100)$; $AEFB - (001)$; $DCKL - (00\bar{1})$

этом получаются три оси, пересекающиеся между собой под косыми, но равными углами (рис. 18, ж). Характерной константой в этой установке для тригональных кристаллов является угол α между кристаллографическими осями, иногда называемый углом ромбоэдра.

В качестве примера определения символов граней на рис. 19 приведены символы граней куба. За единичную грань принимаем плоскость (111), нормаль к которой совпадает с осью куба L_3 .

§ 8. Формы реальных кристаллических многогранников. Двойники

Описанные в предыдущих параграфах простые формы кристаллов и их комбинации в природе образуются чрезвычайно редко. Поэтому они являются как бы идеализированными моделями кристаллических многогранников.

Отклонения реальных кристаллических многогранников от описанных простых форм вызываются, во-первых, неодинаковым развитием граней, принадлежащих различным простым формам кристалла, и, во-вторых, неравномерным асимметричным развитием граней одной и той же простой формы.

Обычным приемом при исследовании реальных кристаллов является их идеализация, т. е. превращение неидеального ограничения в идеальную форму (конечно, только мысленно). При этом неравномерно развитые грани, принадлежащие одним и тем же простым формам, превращаются как бы в равные*

Отчего же происходит отклонение формы реальных кристаллических многогранников от описанных выше идеальных фигур?

Объясняется это тем, что выросшие в природных условиях грани кристаллов очень часто не являются математически правильными плоскостями. Кроме того, на гранях реальных кристаллов всегда можно обнаружить различные виды так называемой «сложной скульптуры» в виде штрихов, бугорков роста или ямок растворения и т. д.

Исследование условий образования кристаллических многогранников различных минералов показывает, что асимметрическое развитие граней одной и той же простой формы во многом зависит от положения и ориентировки кристаллов на месте образования.

Огромное влияние на формирование граней в процессе их роста также оказывают условия среды, в которой они образуются.

Одним из наиболее точных способов построения идеального кристаллического многогранника является его гониметрическое исследование и последующее построение стереографических проекций граней [27].

Французский ученый Пьер Кюри (1859—1906) первым показал, что симметрия окружающей среды как бы отпечатывается на формирующемся в ней объекте.

Основной принцип симметрии твердых тел, в том числе и кристаллов, П. Кюри изложил следующим образом: «Симметрия порождающей среды как бы накладывается на симметрию тела, образующегося в этой среде. Получившаяся в результате форма тела сохраняет только те элементы симметрии, которые совпадают с наложенными на ней элементами симметрии среды».

П. Кюри придавал особое значение исчезнувшим элементам собственной симметрии данного объекта. Такую исчезнувшую симметрию он назвал *дисимметрией*.

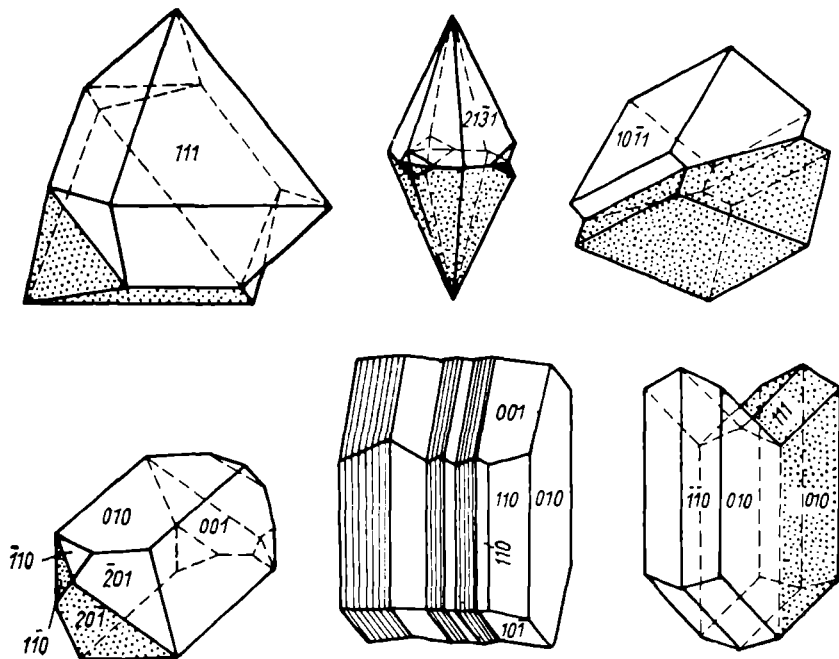


Рис. 20. Двойники

Учение о дисимметрии получило дальнейшее развитие и углубление в трудах акад. А. В. Шубникова*. Следует отметить, что влияние принципа симметрии Кюри является чисто внешним, налагающим свою печать лишь на наружную форму кристаллов. Внутреннее строение кристаллов, т. е. кристаллическая решетка, остается вне его влияния и не может быть искажено.

* А. В. Шубников, Проблема дисимметрии материальных объектов. Изд-во АН СССР, 1961.

Более подробную характеристику условий образования реальных кристаллов мы излагаем ниже (см. § 29).

Двойники. Иногда наряду с образованием отдельных одиночных кристаллов возникают различные их сростки — беспорядочные или закономерные. Интересный случай представляют двойниковые образования двух или нескольких кристаллов, закономерно срастающихся между собой в непараллельном положении (рис. 20). Образование таких сростков обусловливается обычно различными осложнениями процесса кристаллизации (изменениями температуры, концентрации растворов и т. п.), препятствующими выделившимся из раствора элементарным кристалликам расположиться строго параллельно, что необходимо для правильного развития образующегося из них крупного одиночного кристалла.

Помимо первичных или возникающих непосредственно в процессе роста кристаллов, нередко образуются также и вторичные двойники, например, в результате механических воздействий (прокатка и наклеп металла), тепловых напряжений (при неравномерном расширении или сжатии отдельных частей кристалла от нагрева или охлаждения).

Часто возникают двойниковые структуры при полиморфных превращениях, особенно если при этом значительно изменяются удельные объемы различных модификаций, как у α - и β -превращений кварца (SiO_2), лейцита — $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ и т. п.

При распаде твердых кристаллических растворов в результате уменьшения взаимной растворимости компонентов при понижении температуры также нередко наблюдается образование сложных двойниковых структур. В некоторых случаях образование двойников вредно, как, например, при получении кварца (SiO_2), корунда (Al_2O_3) и других кристаллов для технических целей.

Двойниковый сросток, или просто двойник, характеризуется двойниковой осью, двойниковыми плоскостями и плоскостью срастания.

Двойниковая ось представляет собой прямую линию, вокруг которой надо повернуть одну из половин двойника, чтобы она приняла положение, параллельное второй его половине.

Двойниковой плоскостью или плоскостью двойнивания называется плоскость, нормальная к двойниковой оси. Плоскость, по которой соприкасаются две неделимые половины двойника, называется плоскостью срастания.

Для ряда минералов характер образуемых ими двойниковых срастаний является настолько типичным и часто повторяющимся, что отдельные типы срастания двойников получили название двойниковых законов.

§ 9. Эпитаксия

Эпитаксией* называется закономерное срастание кристаллов различных веществ или полиморфных модификаций одного вещества, кристаллизующихся в различных сингониях.

Необходимым условием для образования эпитаксических сростков является сходство кристаллохимических свойств срастающихся веществ — плоские сетки, по которым происходит срастание, должны быть близки по строению (в них углы между рядами и промежутки рядов должны быть близки). Допустимые пределы различия параметров решетки при эпитаксии составляют 15—20% для ионных кристаллов, 7—12% для кристаллов с металлическими связями и 3—5% для кристаллов с остаточными связями.

При эпитаксических срастаниях некоторые кристаллические элементы сросшихся кристаллов (грани, ребра) оказываются параллельными. Эпитаксические сростки могут возникать при одновременном росте индивидов или при их последовательном нарастании (первичные), при распаде твердых растворов и, реже, при процессах замещения (вторичные).

Наглядным примером первичных эпитаксических срастаний могут служить сростки ортоклаза ($KAlSi_3O_8$) и кварца (SiO_2). Кристаллы кварца нарастают на крупные грани кристаллов ортоклаза, создавая рисунок правильной диагональной решетки.

В структурах ортоклаза и кварца имеются направления со сходными параметрами важнейших рядов атомов, что и обуславливает такое расположение кристаллов кварца, при котором совпадают направления со сходными параметрами. В частности, здесь совпадают призматические ребра (001) ортоклаза и ребра (12 $\bar{1}$ 3) между гранями ромбоэдров кварца.

Интересны также эпитаксические сростки кристаллов йодистого калия (KJ) и слюды-муковита $[KA_2](OH)_2(AlSi_3O_{10})$. Йодистый калий кристаллизуется в кубической сингонии, муковит — в моноклинной. Параллельно третьему пинакoidу (001) у муковита наблюдается весьма совершенная спайность. Кристаллы KJ нарастают на плоскости спайности муковита так,

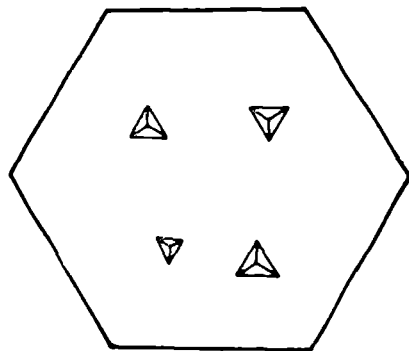


Рис. 21. Кубики KJ, закономерно нарастшие на пинакoid слюды

* Слово «эпитаксия» происходит от двух греческих слов: «эпи» — «па», «сверху», «таксис» — «закономерное расположение», «расположение в порядке».

что одна из тройных осей симметрии у них располагается перпендикулярно плоскости спайности (или третьему пинаконду)— см. рис. 21. В срastaющихся плоских сетках KJ и слюды можно выделить сходные треугольники, в вершинах которых располагаются ионы калия. Расстояния между ионами в сетках KJ равны 4,99 Å, а у мусковита составляют 5,18 Å, т. е. они весьма близки.

Эпитаксические срastания образуют также триклинный дистен (Al_2SiO_5), ромбический ставролит $[Fe^{2+}Al_4(SiO_4)_2O_2(OH)_2]$ и многие другие вещества. При первичных эпитаксических срastаниях взаимная ориентировка кристаллов определяется уже при их зарождении. При этом кристалл-основание должен образовываться несколько раньше, чем нарастающий на него кристалл другого минерала.

К эпитаксическим сросткам, возникшим во время распада твердых растворов, относятся так называемые пертитовые сростки альбита $[Na(AlSi_3O_8)]$ в ортоклазе и микроклине $[K(AlSi_3O_8)]$. Микроклин и ортоклаз при высоких температурах (выше $900^\circ C$) способны растворять в себе большое количество частиц альбита. По мере понижения температуры начинается распад этих твердых растворов с выделением пластинчатых или дисковидных образований альбита, прорастающих ортоклаз или микроклин. Такие сростки называют пертитами в отличие от антипертитов, в которых альбит прорастается ортоклазом или микроклином.

В пертитах альбит и ортоклаз ориентированы параллельно друг другу— их грани (010), а также оси призматических зон совпадают.

В результате замещения могут возникать эпитаксические срastания биотита и мусковита, у которых пинаконды расположены взаимно параллельно. Здесь биотит является основанием, за счет которого и образуется мусковит.

В закономерных эпитаксических срastаниях встречаются и полиморфные вещества, например кубическая и ромбическая модификации FeS_2 (пирит и марказит), кубическая и гексагональная модификации ZnS (сфалерит и вуртцит).

На практике с явлениями эпитаксии приходится сталкиваться при электроплатинировании, при выращивании монокристаллов нитрата натрия и слюды, в установках для получения искусственного дождя с помощью кристаллов йодистого серебра или свинца, при каталитическом действии некоторых веществ и пр. Большое значение эпитаксия имеет при установлении особенностей происхождения и соотношений минералов, а также при определении структурных параметров минералов с неизвестным строением (основываясь на сходстве структур срastaющихся минералов). Эпитаксические сростки могут быть использованы в качестве индикаторов структуры минералоснования.

§ 10. Стереографические проекции

Для решения ряда кристаллографических задач, для изучения геометрических форм кристаллов, расположения в них элементов симметрии и граней применяют четыре вида схематических проекций: стереографические, гномонические, циклографические и линейные проекции Квенштедта. Из них наиболее удобны и распространены стереографические проекции.

Для построения стереографической проекции кристалла, из его центра O мысленно произвольным радиусом описывают шар, называемый шаром проекций. Затем проводят диаметральную плоскость P этого шара — плоскость проекций и перпендикулярно ей диаметр SS_1 — ось проекций. Точка S (южный полюс шара проекций) называется точкой зрения.

Чтобы получить стереографическую проекцию какого-либо направления OA (например, ребра), его выход на шаре соеди-

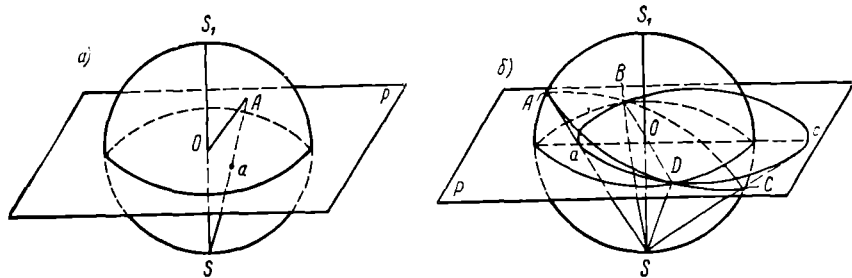


Рис. 22. Построение стереографической проекции
а — направления; б — плоскости

няют прямой (лучом зрения) SA с точкой S . След луча зрения на плоскости проекций, т. е. точка a , и будет стереографической проекцией данного направления OA (рис. 22, а). Следовательно, *стереографические проекции направлений изображаются точками*.

Для получения стереографической проекции плоскости, например плоскости $ABCD$, ее переносят параллельно самой себе в центр проекций и продолжают до пересечения с поверхностью шара проекций. В результате пересечения получают на шаре дугу большого круга $ABCD$, все точки которой соединяют прямыми (лучами зрения) SA , SC , SB и SD , образующими целый конус лучей с вершиной в точке S , называемый проектирующим конусом. Получаемая при этом кривая $abcd$, по которой проектирующий конус пересекается с плоскостью проекций, и есть стереографическая проекция данной плоскости $ABCD$ (рис. 22, б).

Таким образом, стереографические проекции плоскости изображаются круговыми дугами. При проектировании осей симметрии и плоскостей симметрии за плоскость проекций прини-

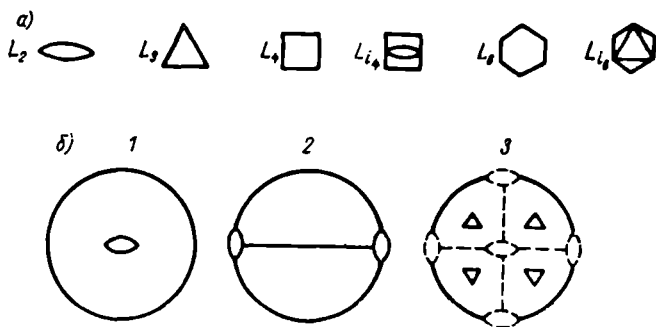


Рис. 23. Обозначения осей симметрии и их построение
а — обозначение на проекции; *б* — построение на проекции различного типа осей

1 — L_2 перпендикулярна плоскости проекций; 2 — L_2 лежит горизонтально; 3 — L_3 ориентированы косо относительно плоскости проекций

мают плоскость чертежа, на которой и будет находиться основной круг проекций. Ось проекций располагают перпендикулярно плоскости чертежа, а точку зрения S мысленно располагают под чертежом. У оси симметрии, расположенной вертикально, т. е. перпендикулярно плоскости проекций, проектируется только тот ее конец, который направлен вверх от плоскости

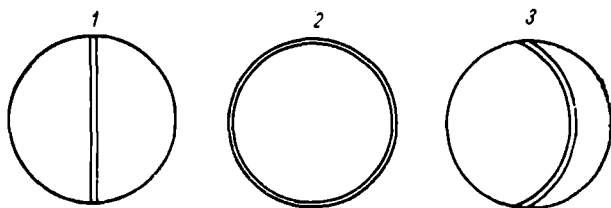


Рис. 24. Стереографические проекции плоскостей симметрии

1 — P перпендикулярна плоскости проекции; 2 — P лежит горизонтально; 3 — P ориентирована косо относительно плоскости проекций

чертежа. Обозначения выходов различных осей симметрии на проекции приведены на рис. 23, *а*. Оси симметрии, расположенные горизонтально и совпадающие с плоскостью чертежа, проектируются в виде точек на двух концах диаметра основного круга, например L_2 (рис. 23, *б*); эти две точки соединяются прямой линией.

Проектируя плоскости симметрии, надо учитывать, что стереографической проекцией плоскости, а следовательно, и плоскости симметрии является дуга, опирающаяся на диаметр основного круга проекций. Проекции перпендикулярных плоскостей симметрии изображают в виде двойных прямых линий; плоскости симметрии, расположенные параллельно плоскости чертежа, — в виде двойной окружности; наклонные плоскости — в виде двойных кривых дуг (рис. 24).

При наличии в кристалле центра симметрии на чертеже ставят букву *C*.

При проектировании элементов симметрии кристаллов их следует ориентировать по излагаемым ниже правилам.

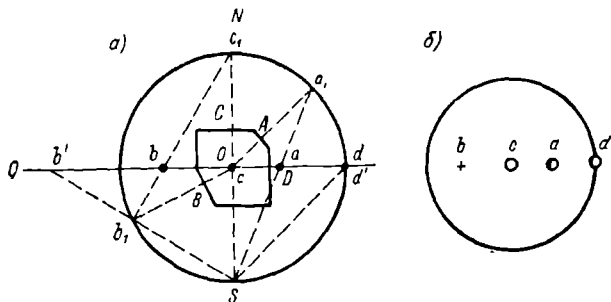


Рис. 25. Проектирование граней кристалла методом стереографических проекций (а); изображение проекций граней на плоскости (б)

а. Кристаллы кубической сингонии, в которых имеются три равных взаимно перпендикулярных направления $3L_4$ или $3L_2$, ориентируют так, что одно из направлений совмещается с осью проекций, другое располагается справа налево, а третье — сверху вниз. При наличии в кристаллах кубической сингонии $6L_2$ проекции двух из них располагают на внешнем круге проекций (между проекциями двух горизонтальных L_4 , под углом 45° к ним), а проекции остальных четырех L_2 , косо расположенных к оси проекции, показывают внутри круга проекций. На рис. 23,з приведена проекция модели кристалла, имеющего $4L_33L_2$.

б. В кристаллах средних сингоний ось высшего порядка ($L_3, L_4, L_6, L_8, L_{10}$) совмещают с осью проекций и проектируют, таким образом, в центре проекций.

в. Кристаллы ромбической сингонии устанавливают так, чтобы одна L_2 была направлена перпендикулярно чертежу.

г. Кристаллы моноклинной сингонии ориентируют так, чтобы плоскость симметрии проходила через ось

круга проекций и была направлена перпендикулярно чертежу, а при наличии L_2 — параллельно ему.

д. Кристаллы триклинной сингонии устанавливают так, чтобы на основном круге проекций оказалось возможно большее число граней.

Проектируя грани кристалла, из его центра опускают перпендикуляры на все его грани (рис. 25). Следовательно, каждая грань кристалла заменяется нормалью. В результате получают пучок прямых, расходящихся из одной точки. Затем, аналогично тому, как это производилось при проектировании осей симметрии, проектируют нормали (нормаль, направленную вверх на стереографической проекции, обозначают кружком, а нормаль, направленную вниз, — знаком плюс). При этом поступают следующим образом:

горизонтальные грани проектируют в центре круга проекций (например, грань C на рис. 25);

вертикальные грани проектируют на самом круге проекций (например, грань D);

косые грани проектируют внутри круга проекций (например, грани A и B).

§ 11. Основные понятия о структуре кристаллов

В начале предыдущей главы мы ознакомились со структурой кристаллов, построенной по принципу пространственной решетки (рис. 26). Она состоит из бесконечного множества равных по

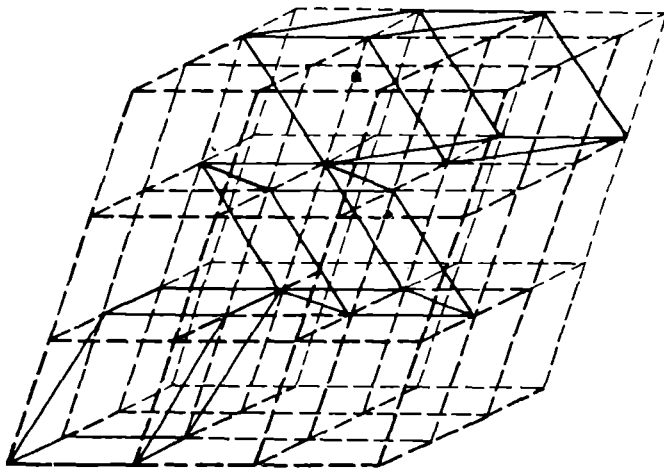


Рис. 26. Различные способы выбора элементарной ячейки в пространственной решетке

величине и форме параллелепипедов, которые могут быть совмещены друг с другом простым параллельным переносом (трансляцией). Начало координат, т. е. вершину элементарного параллелепипеда пространственной решетки, можно представить себе в любой точке кристаллической структуры, но обычно его помещают в центрах тяжести тех материальных частиц (атомов, ионов, молекул), которые являются узлами пространственной решетки.

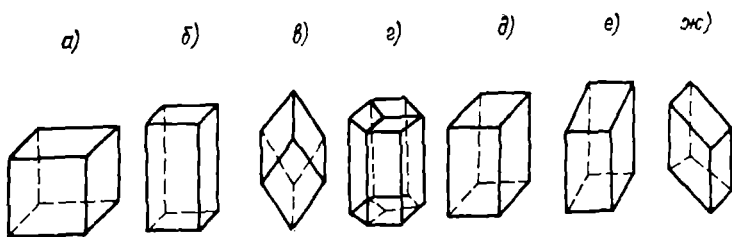


Рис. 27. Формы элементарных ячеек разных сингоний

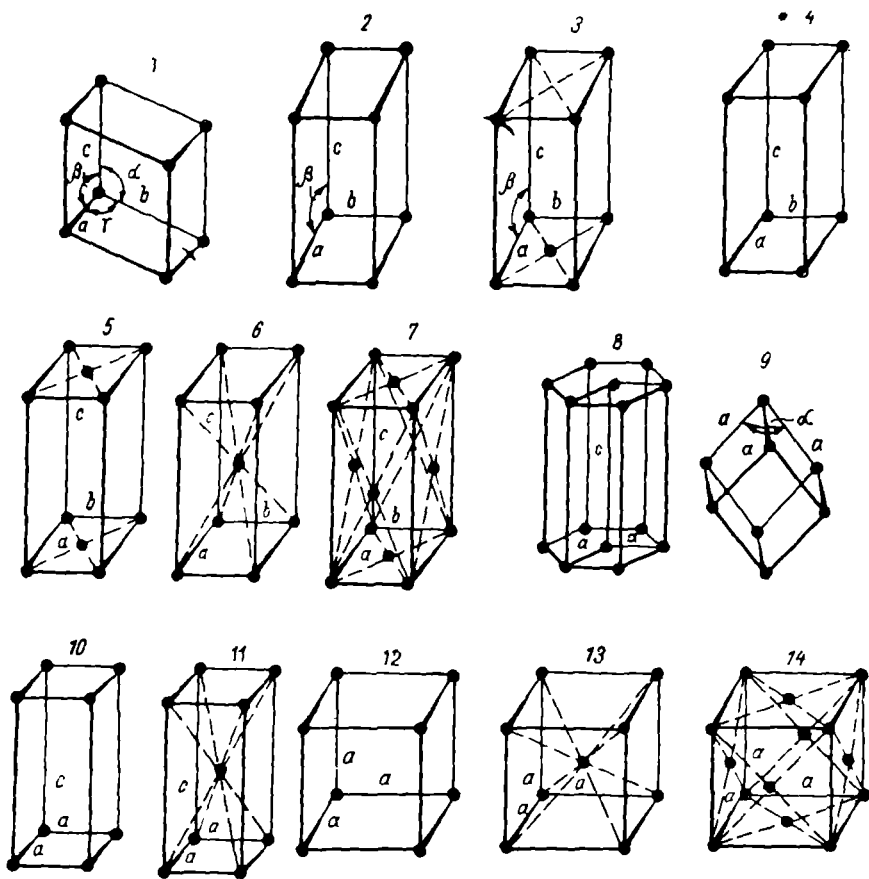


Рис. 28. Четырнадцать пространственных решеток Браве
 1 — триклинная; 2 и 3 — моноклинные; 4, 5, 6 и 7 — ромбические; 8 — гексагональная; 9 — ромбоэдрическая; 10 и 11 — тетрагональные; 12, 13 и 14 — кубические

Разнообразие типов решетки невелико. Французский ученый О. Браве (1811—1863) в 1855 г. доказал, что существует всего четырнадцать типов пространственных решеток, элементарные ячейки которых подразделяются соответственно по семи сингониям. Эти ячейки (обычно их называют решетками Браве) разделяются на две группы:

1) примитивные, все узлы которых расположены только в вершинах элементарного параллелепипеда;

2) сложные, узлы в которых размещены не только в вершинах элементарных ячеек, но и на их гранях, ребрах и в объеме.

1. Примитивные ячейки. Форма элементарных примитивных ячеек в разных сингониях различна и соответствует:

в кубической сингонии — кубу (рис. 27, а);

в тетрагональной сингонии — тетрагональной призме с пинакоидом (рис. 27, б);

в тригональной (ромбоэдрической) сингонии — ромбоэдру (рис. 27, в);

в гексагональной сингонии — базоцентрированной призме с пинакоидом (рис. 27, г);

в ромбической сингонии — комбинации трех пинакоидов — «кирпичик» (рис. 27, д);

в моноклинной сингонии — также комбинации трех пинакоидов; в триклинной сингонии — косоугольному параллелепипеду (рис. 27, ж).

Узлы в простых (примитивных) решетках располагаются по вершинам. Примитивные решетки обозначаются через P и R .

2. Сложные ячейки. Кроме перечисленных простых типов решеток, Браве вывел еще семь так называемых сложных решеток, у которых имеются дополнительные узлы либо в центре элементарной ячейки (объемноцентрированная I), либо в центрах их граней (гранецентрированная F), либо же в центре пары параллельных друг другу граней (базоцентрированная C).

Все типы решеток Браве приведены на рис. 28, а параметры их — в табл. 8.

Для кристаллов тригональной и гексагональной сингоний характерны ромбоэдрическая и гексагональная решетки. Ромбоэдрическую элементарную ячейку можно получить из кубической, подвергая ее деформации (растяжению или сжатию) по одной из тройных осей. Угол α , образованный ребрами a , в этом случае становится характерным (рис. 28).

С другой стороны, объемно- и гранецентрированные кубические решетки могут быть представлены примитивными ромбоэдрическими ячейками: первая — тупым ромбоэдром с углом $\alpha = 109^\circ 28'$, вторая — острым ромбоэдром с углом $\alpha = 60^\circ$. Отсюда становится понятным псевдокубический облик многих ромбоэдрических кристаллов. Гексагональная элементарная ячейка

Элементарные параллелепипеды Браве

| Сингония (система) | Тип ячейки | Параметры | | Интернациональные обозначения (по Могену) |
|--------------------|-----------------------|-------------------|---|---|
| | | ребра | | |
| Триклинная | Примитивная | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | <i>P</i> |
| Моноклинная | Примитивная | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ$ | <i>P</i> |
| | Базоцентрированная | | $\beta \neq 90^\circ$ | <i>C</i> |
| Ромбическая | Примитивная | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | <i>P</i> |
| | Базоцентрированная | | | <i>C</i> |
| | Объемноцентрированная | | | <i>I</i> |
| | Гранецентрированная | | | <i>F</i> |
| Гексагональная | Примитивная | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ | <i>P</i> * |
| Тригональная | Примитивная | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | <i>P</i> или <i>R</i> |
| Тетрагональная | Примитивная | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | <i>P</i> |
| | Объемноцентрированная | | | <i>I</i> |
| Кубическая | Примитивная | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | <i>P</i> |
| | Объемноцентрированная | | | <i>I</i> |
| | Гранецентрированная | | | <i>F</i> |

* Гексагональную ячейку часто показывают не в виде гексагональной призмы, а как одну из трех ромбических призм, из которых состоит гексагональная призма (рис. 28, 8).

может быть построена из ромбической базоцентрированной ячейки, в которой угол между узловыми рядами базопинакоидальной плоской сетки равен 60° . Такая связь между ромбической и гексагональной решетками обуславливает псевдогексагональный облик многих ромбических кристаллов.

Гексагональная пространственная решетка может быть также представлена тремя примитивными ромбоэдрическими ячейками, «связывающими» базопинакоидальные сетки разных уровней.

Таким образом, четырнадцать решеток Браве отражают все возможные симметрические расположения точек в пространстве. Другие случаи здесь невозможны. Так, моноклинная решетка, центрированная по базопинакоидальным плоским сеткам, эквивалентна примитивной решетке с измененными параметрами и углом β (рис. 29). В свою очередь, базоцентрированная тетрагональная пространственная решетка легко может быть сведена

к примитивной, если оси провести в базисной сетке по направлениям, составляющим 45° с прежними осями (рис. 30), и уменьшить величину a_0 в $\sqrt{2}$ раз. Используя иную ориентировку, гранецентрированную тетрагональную решетку можно пред-

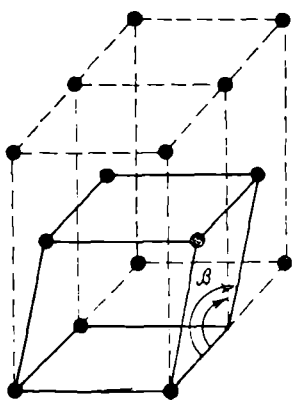


Рис. 29. Моноклинная центрированная решетка и соответствующая ей примитивная решетка

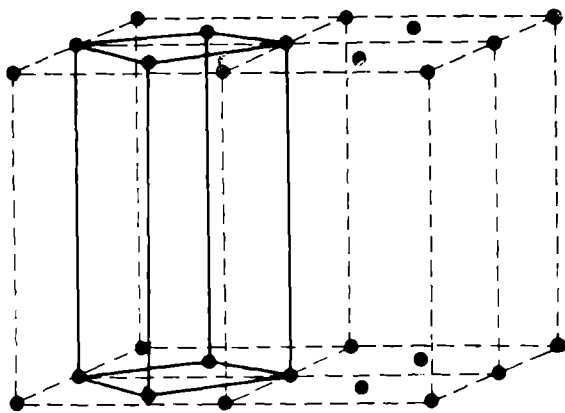


Рис. 30. Базоцентрированная тетрагональная решетка и соответствующая ей примитивная тетрагональная решетка

ставить как объемноцентрированную. В любой ромбоэдрической решетке всегда можно выбрать направления, приводящие к примитивной решетке, поэтому здесь достаточно рассматривать только примитивную ячейку.

§ 12. Определение и подсчет количества атомов в элементарных ячейках

Для правильного понимания структуры кристаллов необходимо уметь определять количество атомов каждого химического элемента, приходящихся на одну элементарную ячейку. Такой подсчет производят на пространственных моделях кристаллов или по рисункам.

Начало координат при подсчете обычно для удобства совмещают с центром того или иного атома или с центром координационного многогранника, хотя любая точка в объеме структуры может быть с этой целью принята за исходную.

Рассматривая решетки Браве, легко убедиться, что на каждую примитивную ячейку приходится один узел, так как каждая вершина принадлежит одновременно восьми ячейкам ($1/8 \cdot 8 = 1$).

В объемноцентрированных решетках с дополнительным узлом в центре каждая ячейка будет иметь два эквивалентных узла: один в центре, другой — от восьми вершин ($1/8 \cdot 8 = 1$).

Гранецентрированная ячейка содержит четыре эквивалентных узла: — от восьми вершин ($1/8 \cdot 8 = 1$) и три — от узлов, расположенных в центрах граней, общих для двух соседних ячеек ($1/2 \cdot 6 = 3$).

Объемноцентрированную кубическую решетку имеет, например, α -железо, а гранецентрированную кубическую — γ -железо.

На одну базоцентрированную гексагональную ячейку приходится три узла (рис. 28, 8), так как каждый из двенадцати узлов, расположенных в вершинах гексагональной призмы, принадлежит одновременно шести ячейкам и образует, таким образом, два узла на одну ячейку ($1/6 \cdot 12 = 2$); два узла, находящиеся в центрах базисных граней, принадлежат одновременно двум ячейкам и дают в сумме еще один узел ($1/2 \cdot 2 = 1$). Всего, следовательно, на каждую базоцентрированную гексагональную ячейку приходится три узла ($1/6 \cdot 12 + 1/2 \cdot 2 = 3$).

В гексагональной структуре с элементарной ячейкой в виде гексагональной призмы с пинакOIDом подсчет удобнее вести не на всю ячейку, а лишь на одну ее треть, имеющую форму параллелепипеда.

В качестве примера из реальных структур приведем подсчет количества атомов в элементарной ячейке кристалла сфалерита (ZnS), имеющего гранецентрированную (F) кубическую решетку Браве (рис. 28, 14). Атомы серы располагаются на вершинах ячейки и в центрах граней. Каждый атом серы, лежащий в вершине ячейки, одновременно принадлежит восьми ячейкам, и на долю одной ячейки, следовательно, приходится один атом ($1/8 \cdot 8 = 1$). Шесть атомов серы лежат на гранях ячейки, каждый из них одновременно относится к двум ячейкам и, таким образом, на долю одной ячейки приходится три атома ($1/2 \cdot 6 = 3$). Всего на одну ячейку, следовательно, приходится четыре атома серы ($1/8 \cdot 8 + 1/2 \cdot 6 = 4$). Все четыре атома цинка находятся внутри ячейки и, следовательно, целиком принадлежат ей. В результате получаем 4 (ZnS). Если число формульных единиц (ZnS), приходящихся на одну ячейку, выразить через Z , то в данном случае $Z = 4$ (в молекулярных соединениях Z соответствует числу молекул).

§ 13. Элементы симметрии кристаллических решеток

Как уже указывалось, симметрия кристаллических многогранников, представляющих собой конечные фигуры, описывается с помощью таких элементов симметрии, как оси симметрии (L_2, L_3, L_4, L_6 или 2, 3, 4, 6), плоскости симметрии (P или m), центр симметрии (C или $\bar{1}$) и инверсионные оси (L_{i4}, L_{i6} или 4, $\bar{6}$). Действие этих элементов симметрии сводится к поворотам и инверсиям. Такие операции после определенного числа повторений снова приводят к исходной части многогранника, симметрическое повторение которого рассматривалось. Поэтому элементы

симметрии, связывающие конечные фигуры, называются закрытыми. Так, любая поворотная ось связывает между собой точки, число которых равно порядку оси. Если, например, задать вблизи поворотной оси L_6 (6) некоторую точку, то под действием оси L_6 точка будет размножаться и всего получится шесть таких точек, связанных L_6 . Следовательно, общее число точек здесь конечно и равно шести.

В бесконечных фигурах, к которым могут быть отнесены и кристаллические решетки, помимо закрытых, присутствуют дополнительные элементы симметрии, называемые открытыми. Симметрические преобразования с открытыми элементами симметрии не приводят к исходной части фигуры, как это наблюдается при действии закрытых элементов симметрии, а наоборот, все более и более удаляют от исходного положения ту часть фигуры, которую следует рассматривать на данном этапе операции.

Поскольку кристаллическая решетка подразумевается бесконечной (из-за чрезвычайно малых расстояний между атомами по сравнению с величиной кристалла), то и элементы ее симметрии повторяются бесконечно. К открытым элементам симметрии относятся:

- 1) трансляции;
- 2) винтовые оси симметрии;
- 3) плоскости скользящего отражения.

Трансляция (T) — поступательный перенос некоторого расположения (системы точек, линий фигуры, атомов и т. д.), при котором это расположение совмещается само с собой.

Направления, при перемещении вдоль которых на определенный отрезок (шаг трансляции) происходит совмещение, называются осями переносов или осями трансляции.

Величину и направление трансляции характеризуют с помощью вектора, который также называется трансляцией. При перемещении вектора параллельно самому себе в его концах оказываются совершенно одинаковые точки.

Наличие трансляций — характернейшее свойство расположения атомов в кристалле.

Винтовые оси симметрии — сложные оси. При симметрических преобразованиях вдоль винтовых осей совмещение точек осуществляется их перемещением на определенный отрезок вдоль оси и одновременно поворотом на угол $360^\circ/n$, где n может быть равно 2, 3, 4 или 6. Кристаллические решетки могут обладать, таким образом, винтовыми осями второго, третьего, четвертого и шестого порядков и различаться при этом по величине трансляции.

Винтовые оси обозначают $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$. Здесь частное от деления малой цифры на большую даст величину поступания t вдоль оси по отношению к элементарной

трансляции T структуры в направлении, параллельном данной оси.

Различают правые и левые винтовые оси. Винтовая ось называется правой, если вращение вокруг нее происходит по часовой стрелке, и левой, если поворот производится против часовой стрелки. Чтобы обозначить направление поворота оси (правая или левая), к значкам пририсовывают усик.

Двойная винтовая ось 2_1 — действие ее сводится к повороту на 180° с последующим переносом вдоль нее на половину элементарной трансляции. Отсюда понятно обозначение

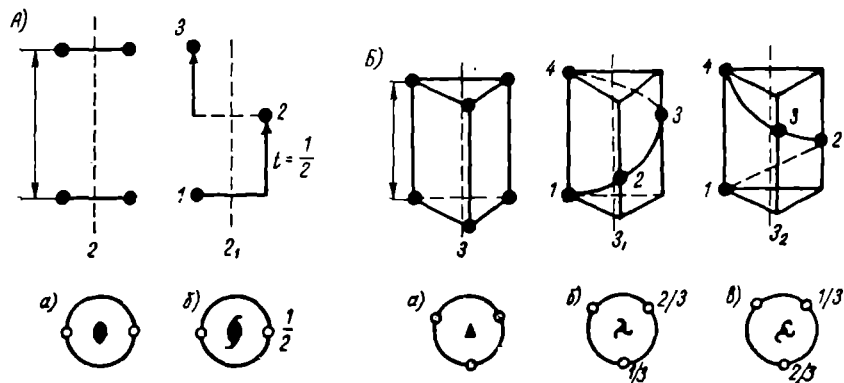


Рис. 31. Поворотные оси симметрии

A — двойная 2 (a) и двойная винтовая 2_1 ($б$); B — тройная 3 (a) тройные винтовые оси — правая 3_1 ($б$) и левая 3_2 ($в$)

этой оси — 2_1 . Двойная винтовая ось одновременно является и правой, и левой, так как повороты вокруг нее на 180° и вправо и влево приводят к тождественному результату (рис. 31, A).

Действие тройной винтовой оси (3_1) состоит в повороте на 120° и последующем переносе на $1/3$ элементарной трансляции (рис. 31, B). Примером здесь могут служить правые и левые кристаллы кварца (L_33L_2) в зависимости от наличия в них правой или левой тройной винтовой оси (3_1 (энантиоморфные формы)).

Плоскость скользящего отражения — сочетание трансляции с отражением, т. е. скользящее отражение состоит из параллельного переноса и зеркального отражения: узел отражается плоскостью симметрии и одновременно перемещается на расстояние, равное периоду идентичности в направлении трансляции. Это легко можно наблюдать, например, в решетке поваренной соли NaCl (см. рис. 42).

Плоскости скользящего отражения обозначаются буквами:

- a — совпадает с (100) ;
- b — совпадает с (010) ;

c — совпадает с (001);
 n — совпадает с (111) — компонента скольжения $1/2 T$ ($1/2$ шага трансляции);
 d — совпадает с (110) — компонента скольжения $1/4 T$ ($1/4$ шага трансляции).

Действие плоскостей скользящего отражения легко можно понять на примере узора шахматной доски, представив его себе бесконечным. Плоскость скользящего отражения здесь проходит вдоль линии aa . Чтобы совместить квадраты 1 и 2 (рис. 32), надо первый перенести параллельно самому себе на

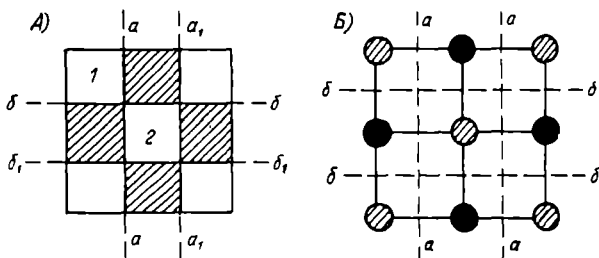


Рис. 32. Плоскости скользящего отражения
 А — плоскости типов a и b — на узоре шахматной доски; Б — плоскости a и b на сетке куба элементарной ячейки NaCl

место нижележащего черного квадрата и затем отразить в плоскости, перпендикулярной рисунку, проходящей вдоль линии aa . При этом совместится весь узор доски. Такие же плоскости будут проходить и вдоль линий a_1a_1 , bb , b_1b_1 .

Ниже приведем перечень возможных элементов симметрии кристаллических решеток.

Простые элементы симметрии *Сложные (составные) элементы симметрии*

- | | |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Трансляция (T) 2. Оси вращения (2, 3, 4, 6) 3. Зеркальные плоскости симметрии (m) 4. Центр инверсии ($\bar{1}$) | <ol style="list-style-type: none"> 1. Инверсионные (зеркально-поворотные оси ($\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$)) 2. Винтовые оси симметрии (2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5) 3. Плоскости скользящего отражения (a, b, c, n, d) |
|--|--|

230 пространственных групп Е. С. Федорова. Как было показано выше, все возможные комбинации закрытых элементов симметрии конечных фигур образуют 32 точечные группы (вида). Наличие в бесконечных пространственных решетках дополнительных открытых элементов симметрии (трансляций, винтовых осей, плоскостей скольжения) увеличивает число таких

комбинаций до 230. Таким образом, в бесконечных пространственных решетках существует 230 видов, или, как их иначе называют, 230 пространственных групп симметрии* Каждой точечной группе соответствует определенное количество пространственных групп. Сочетания 32 видов симметрии и 14 трансляционных решеток Браве и дают 230 пространственных групп. Это положение, являющееся основой учения о пространственных структурах кристаллов, впервые было математически выведено в 1890 г. Е. С. Федоровым**

Теория Е. С. Федорова полностью подтвердилась экспериментально в начале XX века, когда для изучения структуры кристаллов начали применять лучи Рентгена. Симметрия любой кристаллической структуры расположения атомов (ионов, молекул) в любой решетке полностью описывается одной из 230 пространственных групп, и, таким образом, определение ее является важнейшей задачей структурного анализа. Для полного геометрического описания пространственной решетки необходимо знать ее пространственную группу и параметры элементарной ячейки.

§ 14. Рентгеновские лучи и структура кристаллов

Длины волн рентгеновских лучей лежат примерно в пределах от 0,1 до 20 Å и соизмеримы с межатомными расстояниями и масштабами периодов решетки в структуре кристаллов.

При прохождении коротковолнового электромагнитного излучения типа рентгеновского через кристалл происходит рассеяние его на свободных зарядах — электронах и возникает вторичное характеристичное излучение, которое и фиксируется на рентгенограммах или специальными счетчиками электронных импульсов. Поскольку электроны в кристалле сосредоточиваются главным образом непосредственно вокруг атомных ядер, то изучение направлений и относительных интенсивностей вторичных рентгеновских лучей позволяет весьма точно определять расположение атомов в структуре кристалла.

При интерференции коротких волн вторичного излучения в кристаллах возникают отдельные строго направленные пучки волн, и в этом случае интерференционное явление в кристаллах называют дифракцией. Иначе говоря, по отношению к рентгеновскому излучению кристалл представляет собой идеальную трехмерную дифракционную решетку атомных масштабов.

Условия, благоприятные для взаимного усиления вторичного рентгеновского излучения, создаются лишь при определенных

* Вывод 230 пространственных групп читатель может найти, например, в работе акад. Н. В. Белова «Классный метод вывода пространственных групп симметрии». Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 6, 1951.

** Несколько позднее к тому же выводу пришел немецкий математик А. Шенфлис.

значениях углов между плоскими сетками кристаллической решетки и направлением первичного рентгеновского луча. Эти условия можно видеть на рис. 33.

На кристаллическую решетку падает пучок рентгеновских лучей $I-II$, которые в определенный момент приходят в положение AB . Луч I , отразившись от второй плоской сетки, далее следует по направлению AC ; луч II отражается от первой сетки в точке C . В этой точке произойдет интерференция, или сложение двух лучей, отразившихся от двух параллельных плоских сеток. Интерферировать между собой эти лучи будут уже с определенной разностью хода:

$\Delta = AC - BC$. Из треугольника ABC следует: $BC = AC \cos 2\theta$, и тогда $\Delta = AC - AC \cos 2\theta = AC(1 - \cos 2\theta) = 2AC \sin^2 \theta$. С другой стороны, из треугольника ACD видно, что $AC = DC/\sin \theta$, где DC — расстояние между плоскими сетками кристалла, или период решетки d . В результате получаем, что $\Delta =$

$= 2d \sin \theta$. Таким образом, разность хода, с которой лучи интерферируют в точке C , будет определяться расстоянием d между плоскими сетками кристалла и углом скольжения θ .

Благоприятный результат интерференции лучей в точке C , где происходит сложение колебаний лучей, отраженных не только от двух первых, но и от всего данного комплекса параллельных плоских сеток кристалла, будет получаться лишь в том случае, когда разность хода между ними будет равна целому числу волн: $\Delta = n\lambda$. При любых других значениях разности хода, т. е. $\Delta = n\lambda + x_1$, где x_1 — дробная часть, а λ можно подобрать к любому лучу из весьма большого числа лучей, следующих после отражения по направлению AC . Второй луч CX равен $\lambda/2$, т. е. взаимно его компенсирует. В данном случае в направлении AC все лучи будут взаимно компенсировать — уничтожать друг друга. Усиление интенсивности отражения рентгеновского луча от кристалла произойдет только в том случае, если $\Delta = n\lambda$, и, стало быть, $n\lambda = 2d \sin \theta$ (уравнение Брэгга — Вульфа) *

Приведенное доказательство, как нетрудно видеть, основывается на постулировании реального существования трехмерной атомной решетки в структуре кристалла. И именно в этом заключается неопровержимое физическое доказательство реальности основной математической теории 230 пространственных групп Федорова — Шенфлиса. Это доказательство выполнено

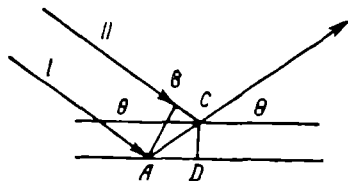


Рис. 33. Схема отражения рентгеновских лучей кристаллом

* Эту основную формулу рентгеноструктурного анализа вывел в 1912 г. независимо друг от друга английский ученый В. Брэгг и русский кристаллограф Г. В. Вульф.

для двухмерной модели кристалла — в действительности же распространяется трехмерная волна, но это не изменяет сути дела.

При изучении структуры кристаллов применяют различные методы, выбор которых зависит от сложности поставленной задачи и характера изучаемого образца.

Первый этап обычного рентгеноструктурного анализа заключается в определении параметров элементарной ячейки изучаемого кристалла. Более сложным, но дающим несравненно более важную информацию, является определение координат всех атомов в структуре, а также кривых распределения электронной плотности в решетке. Последняя величина выражается числом электронов в одном кубическом ангстреме; это весьма важная характеристика для прямого определения типов химической связи между отдельными атомами и теми или иными их группировками (радикалами, молекулами и т. д.) в данном веществе.

При наличии отдельных кристаллов с размерами не менее 0,3—0,5 мм, позволяющих получать вторичные рентгеновские лучи, может быть определена симметрия кристалла, параметры его электронной ячейки, а в ряде случаев и порядок расположения отдельных атомов в решетке, т. е. тонкая структура кристалла.

Ряд ценных сведений о строении вещества может быть получен и при рентгеноструктурном анализе мелкокристаллических порошков, состоящих из одного или даже нескольких различных минералов.

Ниже приводится краткое описание основных методов рентгеноструктурного анализа *

1. Метод вращения кристалла. Суть данного метода заключается в следующем. Внутри цилиндрической камеры для рентгеноструктурного анализа помещен гониометр. Кристалл K устанавливают в центре окружности лимба гониометра A и последовательно направляют на различные его грани (или параллельно нормалям к определенным плоским сеткам) монохроматический рентгеновский луч (рис. 34). Вращением лимба гониометра изучаемую грань последовательно приводят в ряд положений, отвечающих значениям угла θ , требуемым уравнением $n\lambda = 2d \sin \theta$. Именно в этих положениях плоские сетки кристалла, параллельные грани кристалла, отражают рентгеновские лучи, улавливаемые регистрирующим аппаратом J . Отраженный луч регистрируется гальванометром V (вследствие возникновения в ионизационной камере J при прохождении через нее луча — тока, фиксируемого гальванометром).

При вращении камеры получается кривая интенсивности отраженных лучей (рис. 35), используемая для дальнейших рас-

* Подробное описание методики и аппаратуры, применяемой в настоящее время для рентгеноструктурного анализа, приводится в специальных учебниках по рентгенографии.

четов межплоскостных расстояний d_1, d_2, d_3, d_4 , по формуле Брэгга — Вульфа. Определив эти величины для различных кристаллографических плоскостей структуры кристалла, можно рассчитать элементарную ячейку пространственной решетки кри-

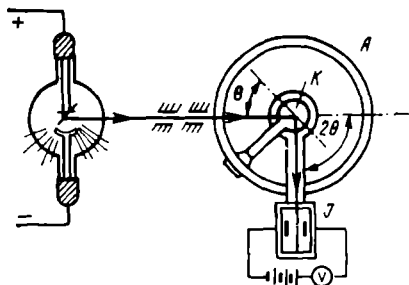


Рис. 34. Схема рентгеноструктурного анализа по методу вращения кристалла

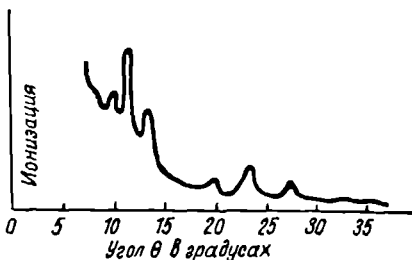


Рис. 35. Кривая интенсивности отраженных рентгеновских лучей

сталла. Кроме того, по ионизационным кривым минеральных смесей можно определять количественное содержание в них различных минералов путем сравнения с набором эталонных кривых.

2. Метод неподвижного кристалла. В этом методе используется сложное рентгеновское излучение, подобное видимому бе-

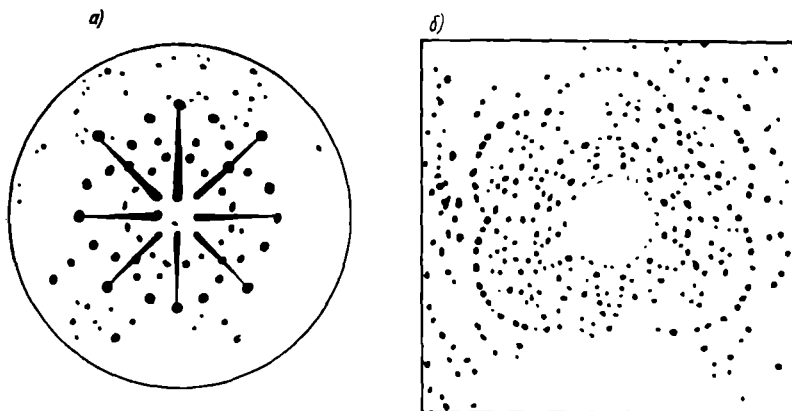


Рис. 36. Лауэграммы: *a* — галита в направлении, параллельном ребру куба; *б* — берилла в направлении, перпендикулярном (0001)

лугу свету, содержащее лучи с волнами различной длины. Пучок рентгеновских лучей направляется на неподвижную кристаллическую пластинку и отражается от различных групп плоских взаимно параллельных сеток. Каждая группа дает отражения лучей различной длины волны при различных величинах

углов скольжения θ . На рентгенограмме получают симметрично расположенные пятна — следы отраженных лучей (лауэ-граммы), воспроизводящие симметрию исследуемого кристалла вдоль направления первичного луча (рис. 36).

Именно этот метод позволил М. Лауэ в 1912 г. (впоследствии названный его именем) открыть явление дифракции рентгеновских лучей в кристаллической решетке и получить, таким образом, прямое доказательство справедливости современной теории строения кристаллических веществ.

3. Метод порошков. Данный метод применяется в тех случаях, когда материал представлен не отдельными кристаллами, а тонкозернистым порошком. Для исследования из порошка от-

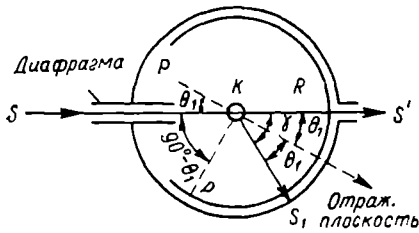


Рис. 37. Схема рентгеноструктурного анализа по методу порошков

прессовывают в целлофановой трубочке тонкий столбик диаметром 0,3—0,5 мм и помещают его в центре цилиндрической камеры, направляя на него монохроматический рентгеновский луч. Принцип этого метода заключается в том, что в очень большом количестве кристаллических осколков, спрессованных в форме столбика, всегда найдутся такие, в кото-

рых группы параллельных между собой плоских сеток будут располагаться по отношению к первичному рентгеновскому лучу под углами θ , удовлетворяющими условиям отражения по уравнению Брэгга — Вульфа (рис. 37). В результате возникает ряд конусов отраженных рентгеновских лучей, фиксируемых на фотографической пленке (pp), заложенной внутри цилиндрической камеры.

Рентгенограммы (дебаеграмы) порошка могут быть использованы для определения межплоскостных расстояний d_{hkl} в кристаллах. На рис. 37 видно, что отношение дуги SS' к длине внутренней окружности камеры $2\pi r$ (где r — радиус камеры) равно отношению 2θ : 360° ; в результате

$$\frac{\theta}{90^\circ} = \frac{SS'}{\pi r}; \quad \theta = \frac{SS'}{\pi r} \cdot 90^\circ; \quad d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}.$$

Путем сравнения величин d_{hkl} , полученных для анализируемого образца, со значениями d_{hkl} для различных кристаллов, по справочникам* можно определить состав исследуемой пробы. При этом обязательно должна учитываться также и относительная интенсивность отдельных линий рентгенограммы исследуемого порошка и стандарта. Сравнение интенсивности позволяет

* Например, В. И. Михеев и В. Н. Дубинина. Рентгенометрический определитель минералов. Зап. Лен. горного инст., т. XIII, 1939.

производить также приближенное определение содержания того или иного кристалла в исследуемой пробе (рис. 38).

В настоящее время широко распространены методы рентгеновского минералогического анализа, в которых вторичное излучение от порошкообразных препаратов фиксируется не на фотографической пленке, а особыми регистрационными камерами или счетчиками типа Гейгера — Мюллера. Прибор вычерчивает ионизационную кривую, аналогичную кривой от одиночного кристалла, а получаемая информация используется так же, как и в методе рентгенографии порошков (рис. 39).

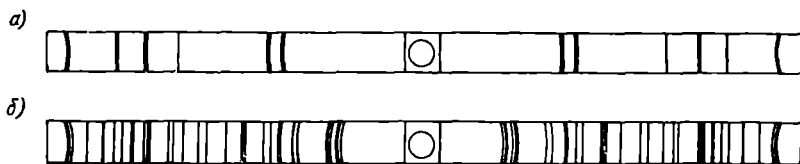


Рис. 38. Дебаеграммы: а — алмаза; б — графита

Современные точные и быстродействующие аппараты для минералогического анализа проб типа УРС-50И и другие позволят с высокой точностью получать характеристики элементарных ячеек и определять содержание минералов в пробах в течение одного-двух часов.

Рентгеноструктурный анализ минералов позволяет, кроме того, получать ряд дополнительных весьма ценных характеристик исследуемых образцов. Так, например, минералы аморфной или скрытокристаллической структуры — опалы ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), аллофан ($m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$) и др., а также стекла на рентгенограммах образуют размытые единичные широкие линии (в отличие от кристаллических образцов, дающих снимки с многочисленными узкими и резкими линиями). Размытые линии наблюдаются также и в тех случаях, когда размеры кристаллов не превышают 10^{-4} мм, но положение этих линий совпадает с положением узких линий на рентгенограммах крупнокристаллических порошков. Ширина линий на рентгенограмме позволяет определять поперечные размеры отдельных микрокристаллов, лежащих в пределах от 10^{-4} до 10^{-6} мм.

Кроме того, интересная информация может быть получена из самой конфигурации максимума на кривой интенсивности — степени его симметричности, распада одного максимума на несколько частных при возникновении так называемых сверхструктур в решетке и т. д.

Рентгенограммы позволяют различать и полиморфные модификации, а также констатировать фазовые превращения, протекающие при нагреве или охлаждении минералов одного и того же вещества, но обладающих различной структурой, например: α - и β -кварц, нефелин и карнегиит (оба — $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$) и т. д.

В настоящее время для исследований кристаллов широко применяются установки высокотемпературного рентгено-ионизационного анализа. Так, в Институте химии силикатов Академии наук СССР сконструированы и успешно используются рентгеновская камера с нагревом до 1500°C и установка с ионизационной регистрацией, позволяющие получать рентгенограммы

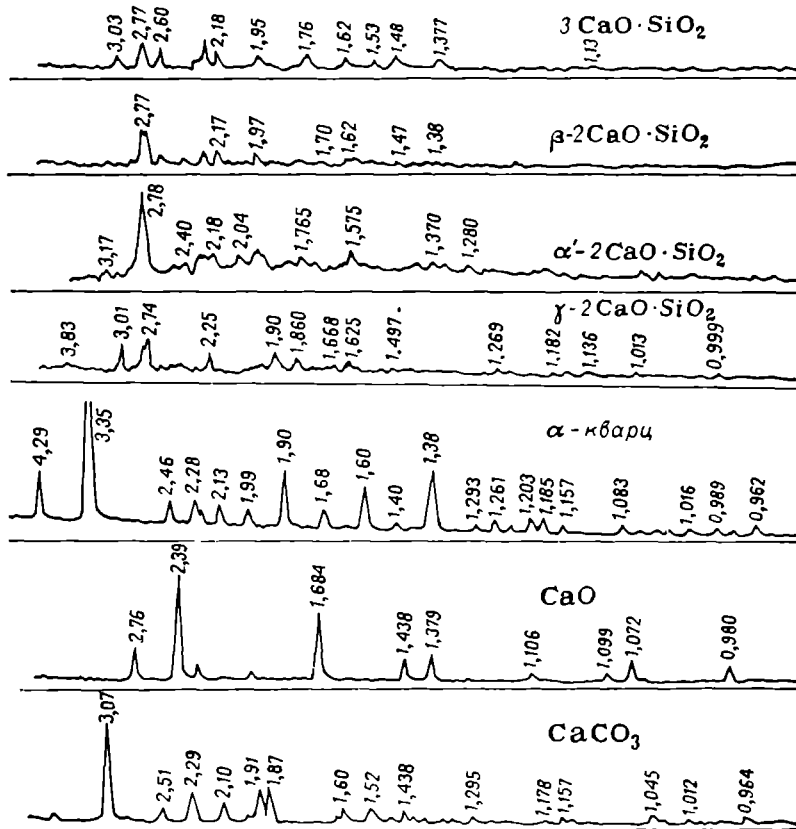


Рис. 39. Ионизационные кривые, фиксируемые регистрационными камерами

вплоть до 2800°C . Образец первоначально разогревается в микропечи с вольфрамовым сопротивлением, а максимальная температура достигается путем дополнительного облучения пробы пучком электронов.

Своеобразные рентгенограммы, называемые текстурными, дают образцы с ориентированным расположением слагающих их кристаллов — волокнистых, пластинчатых, деформированных в результате тепловых или механических нагрузок, подвергну-

тых резкой закалке и последующему изотермическому отжигу и т. д.

Рентгенография применяется также для изучения и других дефектов строения кристаллов: упорядоченного и разупорядоченного расположения атомов и вакансий в структуре, наличия краевых и винтовых дислокаций, мозаичной и блочной структур.

Получаемые данные представляют основы современного учения о реальных кристаллах, их возникновении, росте и поведении в различных физико-химических условиях.

Под воздействием рентгеновских лучей некоторые кристаллы начинают интенсивно светиться — возникает их люминесценция в различных частях спектра электромагнитных колебаний. Таким путем, например, выявляют наличие алмазов в тонкораздробленной алмазонасной горной породе или отличают настоящие алмазы от их подделок. К последним нельзя, конечно, относить синтетические алмазы, структуры и свойства которых аналогичны природным.

Вторым этапом собственно рентгеноструктурного анализа является определение размещения атомов (ионов, радикалов, молекул) внутри элементарной ячейки кристаллической решетки и амплитудных тепловых колебаний. Определение этих параметров и представляет собой основную цель анализа.

На первых стадиях развития структурной рентгенографии широко использовался метод проб и ошибок, пригодный для расшифровки сравнительно простых кристаллических структур. Для кубических кристаллов, например, типа Cu или KCl рассчитывались отражения, возникающие в случае одного из трех возможных типов структуры: простого кубического, гранецентрированного, объемноцентрированного от трех групп плоских сеток (100) (110) (111) , и сравнивались с отражением, полученным от монокристаллов данных веществ. Однако все такие простые структуры давно уже определены, и в настоящее время расшифровываются кристаллические структуры, содержащие сотни и даже тысячи атомов в одной элементарной ячейке. Поэтому теперь применяются сложные математические методы, позволяющие одновременно с высокой степенью точности устанавливать также распределение электронной плоскости в кристаллической решетке.

В некоторых случаях вместо рентгенографических исследований целесообразнее изучать дифракцию в кристаллах не рентгеновских лучей, а электронов или нейтронов, каждый из которых имеет свои наиболее характерные области применения.

При дифракции электронов или нейтронов в кристаллах физическая природа взаимодействия этих излучений с веществом иная, чем в случае рентгеновских лучей. Рассеяние последних вызывается возбуждением колебаний электронов, обуславливающих вторичное излучение по новым направлениям, рассеяние же пучка электронов происходит вследствие взаимодействия их

с электростатическим полем атомов. Электроны взаимодействуют с веществом примерно в 10^6 сильнее, чем рентгеновские лучи, а потому они более пригодны для исследования тонких пленок толщиной 10^{-4} — 10^{-5} мм. Рассеяние нейтронов происходит благодаря их взаимодействию с полем сил, действующих в ядре атома.

Структурная электронография в Советском Союзе достигла наибольших успехов (Б. К. Вайнштейн) в исследованиях тонких металлических и полупроводниковых пленок, глинистых минералов, покрытий и т. д.

§ 15. Типы химических связей

Изучение многочисленных простых и сложных структур кристаллов, выполненное методом рентгеновского анализа за 60 лет, прошедших после открытия М. Лауэ в 1912 г. явления дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, показывает, что для классификации и более детального изучения зависимостей: структура — свойства в различных твердых телах возможно разделение их на группы по следующим признакам.

1. Учитывая особенности распределения электронной плотности в решетке данного кристалла, а также ряд его физических и химических свойств, можно разделять кристаллы по типам реализующихся в них химических связей:

- а) ионный;
- б) металлический;
- в) ковалентный, или молекулярный;
- г) ван-дер-ваальсовский, или остаточный;
- д) водородный.

При этом кристаллы обычно разделяют на обладающие:

- а) одним типом связи — гомодесмические;
- б) со смешанными типами связей, или гетеродесмические.

2. В зависимости от количества и соотношения атомов (ионов, радикалов, молекул), входящих в состав элементарной ячейки, т. е. типа A_nX_m , A_2X_3 , A_nX_2 , ABX_3 , ABX_4 и т. д.

3. Исходя из взаимного расположения атомов и ионов в элементарной ячейке, основываясь на характерных и более детально изученных типах структур, таких, например, как $NaCl$ — каменной соли, CaF_2 — флюорита (плавикового шпата), Al_2O_3 — корунда, $CaTiO_3$ — перовскита, $CaSO_4$ — ангидрита и т. д.

Какой-либо общепризнанной в этом отношении системы не существует. Наиболее детально разработана структурная классификация силикатов, но и здесь еще имеется большое количество нерасшифрованных структур.

Переходим к описанию отдельных признаков, при помощи которых характеризуют ту или иную кристаллическую структуру в отношении особенностей химических деталей ее построения.

Рентгеноструктурный анализ позволяет установить достаточно точно и однозначно расположение отдельных атомов, ионов или молекул в определенных геометрических узлах элементарной ячейки кристалла и создать, таким образом, строгую модель его кристаллической структуры. Наряду с этим в кристаллохимии рассматриваются также те зависимости, которые удается установить между структурой, химическим составом, физическими и физико-химическими свойствами кристаллов.

Основы современной кристаллохимии заложены трудами Ю. В. Вульфа, В. Брэгга, В. Гольдшмидта, Л. Полинга, Д. Бернала, А. В. Шубникова, Н. В. Белова, Г. Б. Бокия и ряда других замечательных ученых нашего времени. Экспериментальные трудности исследования структуры реальных, особенно многоатомных, кристаллов и, в частности, различные отклонения от геометрически правильного расположения материальных частиц в кристалле (дефекты, явления разупорядочения, образование твердых растворов) — такие обычные в природных и синтетических кристаллах — настолько велики, что установленные в кристаллохимии закономерности пока не могут быть сведены в общую теорию, подобную теории пространственной решетки, лежащей в основе геометрической кристаллографии. Тем не менее данные по химии кристаллов имеют решающее значение для дальнейшего развития электроники, квантовой радиоэлектроники, металловедения, техники и физики полупроводников, керамики, минералогии и т. д.

1. Краткая характеристика типов связей. Рассмотрение кристаллохимических структур или химических структур различных твердых веществ показывает, что распределение уровней электронной плотности (в $\text{эл}/\text{А}^3$) в кристаллах с указанными основными типами химических связей может быть представлено так, как на рис. 40.

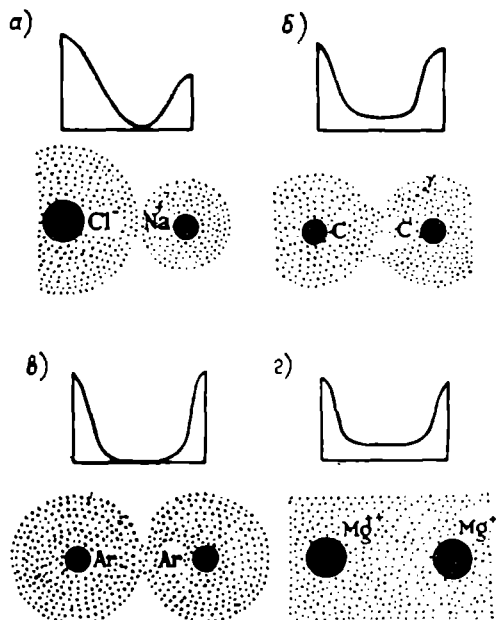


Рис. 40. Распределение электронов в различных типах связи

а — ионная связь; б — атомная или ковалентная связь; в — ван-дер-ваальсовская связь; г — металлическая связь

Ионная (гетерополярная) связь. При наличии ионной, или гетерополярной, связи в первом приближении можно считать, что атом натрия в структуре NaCl отдает электрон своей внешней оболочки и становится положительно заряженным ионом (Na^+), а атом хлора, получив этот электрон, становится анионом (Cl^-). Эти разноименные ионы притягиваются электростатически и между ними возникает связь, называемая ионной. Уровень электронной плотности доходит до нуля (рис. 40, а).

Ковалентная (гомеополярная) связь. Данная связь между атомами осуществляется парой обобщенных электронов, по одному от каждого атома, и имеет квантовую природу обменных сил — за счет обмена этими электронами. В результате между ними возникают своеобразные «электронные мостики» (рис. 40, б).

Ковалентная связь реализуется в устойчивых кристаллохимических структурах (алмазе) и обеспечивает соединение атомов в молекулы в кристаллах органических соединений. Число ковалентных связей зависит от числа пар электронов, осуществляющих химическую связь между двумя данными атомами в молекуле или радикале.

Ван-дер-ваальсовская связь. Значительно менее прочными являются ван-дер-ваальсовские, остаточные, или межмолекулярные силы связи. Они действуют между молекулами и возникновение их обуславливается особенностями строения электронных оболочек молекул, не несущих на себе электростатических зарядов. В этих случаях отдельные молекулы разделяются промежутками с нулевой электронной плотностью. В чистом виде силы ван-дер-ваальсовской связи наблюдаются у благородных газов, переходящих в кристаллическое состояние при очень низких температурах.

Такой же вид связи, но в сочетании с другими ее видами, осуществляется в некоторых природных минералах, преимущественно характеризующихся наличием так называемых пакетов в структуре, например в каолините ($\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$), монтмориллоните ($(\text{Al}, \text{Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и других минералах глин. Ван-дер-ваальсовская связь осуществляется между пакетами, внутри же пакетов наблюдается преимущественно ионная связь.

Водородные связи. В ряде природных и синтетических минералов, таких, например, как «кислые» силикаты типа афвиллита ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), или в кристаллах льда большую роль играют водородные связи. Они возникают в результате взаимодействия атома водорода одной молекулы или ее радикала (как правило, водород связан в радикале с атомом кислорода или азота) с атомом азота, кислорода, фтора, хлора соседних молекул. Водородные связи несколько прочнее ван-дер-ваальсовских, но значительно слабее всех остальных типов связей.

Металлическая связь. Такая связь характерна для большинства «истинных» металлов — меди, золота и т. д. Она осуществляется за счет равномерного распределения электронов по всей решетке в виде так называемого электронного облака (рис. 40, г). Прочный каркас решетки здесь формируется положительно заряженными ионами металла. Эти особенности строения типичных металлов объясняют присущие им физические свойства: высокую электро- и теплопроводность, металлический блеск, ковкость.

В настоящее время установлено наличие во многих кристаллах одновременно двух или даже нескольких типов химических связей. Например, у кристаллов с так называемой слоистой структурой (см. § 19) в пределах отдельных слоев действуют более сильные ионные, или ковалентные, а между слоями — остаточные, или поляризационные связи.

2. Радиусы ионов в структурах кристаллов. В первых кристаллографических теориях (Аюи, Браве и др.) закономерности внешнего ограничения природных кристаллов объяснялись строением их из частиц одинаковой формы. В дальнейшем возникли представления о структуре кристаллов как некоторых плотных шаровых упаковок. Первоначально изученные рентгенографически в Манчестерском университете у Брэгга, минеральные химические соединения считались структурами ионного типа, образованными противоположно заряженными ионами.

Величины радиусов ионов вычислялись путем сопоставления ряда межплоскостных расстояний (равных в данном случае межатомным) в бинарных соединениях, обладающих одинаковыми анионами. Так, из межатомных расстояний в простых решетках химических соединений CaSe , MgSe , MnSe определили, что радиус иона $\text{Se}^{2-} = 1,92 \text{ \AA}$, $\text{Ca}^{2+} = 1,04 \text{ \AA}$. Далее, из межплоскостных расстояний также в простой кубической решетке CaO вычислили радиус иона кислорода $\text{O}^{2-} = 1,33 \text{ \AA}$. Эта величина в настоящее время является масштабной, так как большинство природных минералов, и в том числе наиболее распространенные из них — силикаты, представляет собой кислородосодержащие структуры. Следовательно, по размерам кислородного иона можно легко определить и другие минералообразующие катионы и анионы.

В то же время следует иметь в виду, что размеры ионов, их радиусы и взаимные соотношения не являются абсолютными величинами, а зависят от многих факторов, в частности от величины заряда, несомого ионами в данной структуре. Так, для марганца имеем следующие значения радиусов ионов: $\text{Mn}^0 = 1,29 \text{ \AA}$, $\text{Mn}^{2+} = 0,91 \text{ \AA}$, $\text{Mn}^{3+} = 0,70 \text{ \AA}$ и $\text{Mn}^{4+} = 0,52 \text{ \AA}$. В большей мере на величине ионного радиуса сказывается также поляризующее действие соседних ионов, их электронных полей в решетке данного кристалла. Поляризующее действие ионов соседей особенно значительно у катионов с малыми радиусами и

большими зарядами; с другой стороны, поляризуемость особенно четко проявляется у анионов с большим радиусом и малым зарядом. При этом под действием внешнего электростатического

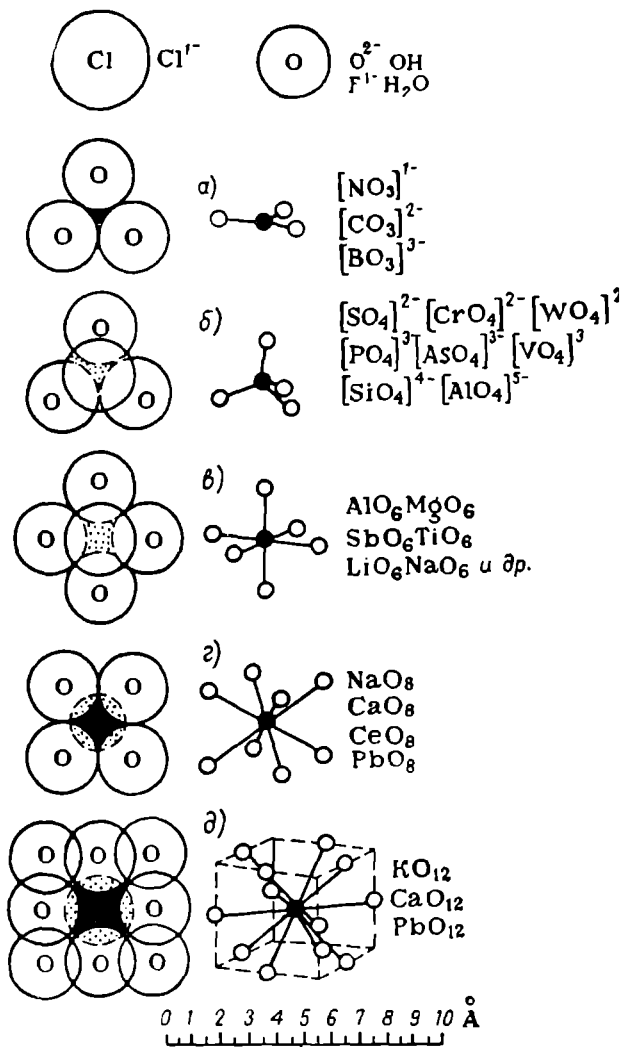


Рис. 41. Координация в кристаллах

поля, создаваемого соседними ионами, происходит смещение положения ядра иона по отношению к центру тяжести отрицательно заряженных электронных оболочек. В результате изменяются как размеры самого иона, так и величины сил связей, действующих между отдельными ионами. При этом в некоторых

случаях, особенно в кристаллах соединений типа AX_2 , таких, как $CdCl_2$, CdJ_2 и MoS_2 , в результате поляризации происходит параллельная ориентировка групп атомов, вследствие чего возникают слоистые структуры из одинаково ориентированных атомов. Структуры эти состоят из пакетов, каждый из которых представляет собой слой катионов (кадмия или молибдена), расположенный между двумя слоями сильно поляризованных анионов. Внутри пакетов связь между противоположно заряженными ионами имеет ясно выраженный электростатический характер, а между пакетами, обращенными друг к другу одинаково заряженными катионами, силы связи имеют характер остаточных или поляризационных.

3. Понятие о координационных числах. Учитывая, что межатомные расстояния и соответственно величины атомных и ионных радиусов непостоянны, следует обратить большее внимание на их соотношения, определяющие взаимное окружение атомов или ионов различных сортов, то что называется кристаллохимическим понятием координационных чисел. Для минералов класса силикатов наиболее важной является координация в них катионов по отношению к кислороду.

Различная координация катионов по кислороду показана на рис. 41, из которого видно, что с возрастанием величины ионного радиуса, например от малых по размерам (бора, углерода, азота) к более крупным (калию, кальцию и свинцу), закономерно возрастает и величина координационного числа.

Устойчивость того или иного типа координации в структуре определяется таким их взаимным расположением, которое исключает соприкосновение одинаковых и, стало быть, одноименно заряженных ионов. Очевидно, что вокруг большого центрального катиона можно расположить без взаимного соприкосновения большее число кислородных анионов, чем вокруг малого катиона.

Из простых геометрических соотношений легко установить пограничные значения отношений радиусов катион—анион, в пределах которых устойчивой является определенная координация (табл. 9).

Таблица 9

Отношения радиусов ионов и координационные числа

| Координация вокруг иона А | Пределы отношения радиусов А к радиусам В | Координационные числа |
|---------------------------|---|-----------------------|
| Треугольник | 0,15—0,22 | 3 |
| Тетраэдр или квадрат | 0,22—0,41 | 4 |
| Октаэдр | 0,41—0,73 | 6 |
| Куб | 0,73—1,37 | 8 |

На рис. 42 показано расположение ионов в решетке $NaCl$, имеющих каждый координационное число шесть. В плоском

сечении ион A окружается четырьмя противоположно заряженными B -ионами. Остальные два лежат сверху и снизу центрального иона. Диагональ квадрата равна его стороне, умноженной на $\sqrt{2}$, и, следовательно: $R_A + R_B = R_B \sqrt{2}$ и $R_A : R_B = \sqrt{2} - 1 = 0,41$. Величина 0,41 представляет собой нижний предел отношений радиусов ионов для структур с окружением одного иона шестью противоположно заряженными, или, иначе говоря, для случая, когда координационное число равно шести.

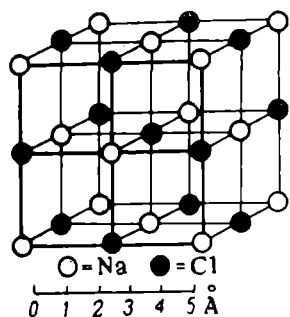


Рис. 42. Расположение ионов в решетке NaCl

При уменьшении радиуса центрального иона подобная структура становится уже неустойчивей, и достаточная ее стабильность достигается при изменении координационного числа центрального иона до четырех, при расположении периферических ионов в вершинах тетраэдра или квадрата.

При увеличении радиуса центрального иона достигается соотношение $R_A : R_B = 0,73$, выше которого оказывается возможным расположить наиболее плотно вокруг центрального иона уже восемь ближайших соседей без взаимного соприкосновения между собой. Таким образом, выше этого соотношения устойчивой является восьмерная координация.

§ 16. Плотнейшие шаровые упаковки

Согласно принципу минимума потенциальной энергии, каждый атом стремится взаимодействовать с максимально большим числом других атомов. Это должно привести к образованию структур с максимальными координационными числами, а потому для моделирования подобных структур особенно удобно использовать наиболее высокий коэффициент компактности, т. е. отношение объема шаров к общему объему модели, включающему и пустоты между ними в плотнейших упаковках.

Геометрический анализ показывает, что в случае сфер равных радиусов (для структур, состоящих из атомов одного вида) их пространственная трехмерная плотнейшая упаковка может быть выражена в двух вариантах следующим образом.

В одном плоском слое плотнейшая упаковка имеет вид, представленный на рис. 43, а. Здесь число треугольных пустот или промежутков между шарами в два раза больше числа самих шаров, поскольку каждый шар окружается шестью пустотами, а каждая пустота имеет вокруг себя три шара, и, следовательно, на один шар приходится $6 \cdot 1/3 = 2$ пустоты. Сами пустоты или лунки между шарами в одном слое разделяются на два типа: одни из них направлены своими вершинами вверх (тип С), а дру-

гие — вершинами вниз (тип В), причем лунки обоих типов закономерно чередуются.

Второй слой шаров может быть расположен либо на лунках типа С, либо на лунках типа В (рис. 43, б). При построении модели структуры, состоящей из двух слоев, выбор того или иного

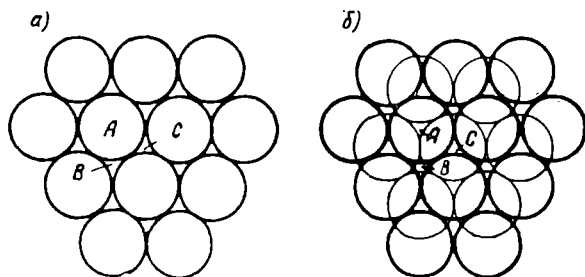


Рис. 43. Упаковка равновеликих шаров в плоском слое

способа наложения шаров второго слоя не имеет значения, поскольку, поворачивая на 180° плоскость чертежа, можно совместить положения лунок типов В и С.

Предположим, что шары второго слоя уложены на лунках типа С. Если шары третьего слоя будут уложены над лунками типа В нижнего слоя, то получим плотнейшую кубическую упаковку, характеризующуюся наличием элементов

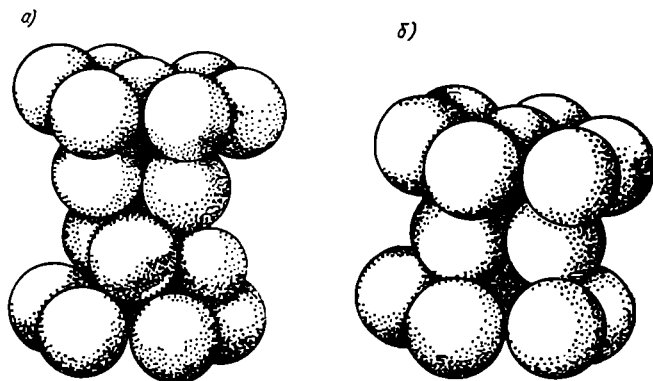


Рис. 44. Пространственное изображение плотнейших шаровых упаковок

a — кубическая; *б* — гексагональная

симметрии, свойственных кубической сингонии (рис. 44, а). В этой упаковке слои с шарами, расположенными точно друг над другом, будут разделяться двумя слоями шаров. Если же третий слой шаров укладывается над лунками типа В второго слоя (рис. 43, б), то получается плотнейшая гексагональная упаковка шаров (рис. 44, б). Здесь слои

с шарами, расположенными точно друг над другом, будут разделяться уже одним слоем шаров.

Структурами плотнейших упаковок обладают кристаллы многих химических элементов. По типу плотнейшей кубической упаковки располагаются атомы в кристаллах металлической меди, золота, серебра; по типу плотнейшей гексагональной упаковки построены решетки магния, цинка, бериллия.

Более сложные соотношения возникают в структурах химических соединений, построенных из различных атомов. Однако и здесь принципы плотнейших упаковок оказываются весьма полезными для анализа и таких структур, как это показал Н. В. Белов. Поскольку в структурах большинства минералов мы имеем дело с сочетаниями в одной решетке крупных анионов, например кислорода или серы, с более мелкими, как правило, катионами, то анионы укладываются по принципу плотнейшей упаковки, а катионы размещаются в ее пустотах.

Аналогичные структуры образуют многие металлические и близкие к ним интерметаллические соединения типа карбидов, боридов и т. п. В них плотнейшую упаковку образуют более крупные атомы металлов, в пустотах между которыми располагаются меньшие по размерам атомы бора, кремния, водорода, азота.

Характер распределения мелких атомов и ионов в пустотах плотнейших упаковок в значительной мере определяется формой и числом этих пустот.

Анализ показывает, что в плоском шаровом слое (рис. 43, а) имеются только треугольные лунки. В трехмерных же многослойных шаровых упаковках присутствуют одновременно пустоты двух видов — тетраэдрические и октаэдрические (между каждыми четырьмя шарами первого типа и между шестью второго типа). Подсчет показывает, что в плотнейших упаковках число тетраэдрических пустот вдвое больше, чем октаэдрических. Иными словами, на один шар приходится в сумме одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты или дырки.

Дальнейшее использование принципа плотнейших упаковок можно иллюстрировать следующими примерами: структуры сложных химических соединений можно изобразить путем заполнения всех или только некоторых из пустот в плотнейших анионных или металлических упаковках. Так, структуру хлористого натрия можно представить путем размещения всех ионов хлора в форме плотнейшей кубической упаковки, а ионов натрия — в октаэдрических ее пустотах соответственно. Структура цинковой обманки (ZnS) приобретает вид плотнейшей кубической упаковки атомов серы с размещением атомов цинка в половине тетраэдрических пустот, поскольку координаты этих атомов в структуре уже не будут соответствовать положению октаэдрических пустот.

Структуры соединений, характеризующихся общей формулой A_2X , воспроизводятся плотнейшей упаковкой анионов и размеще-

нием катионов во всех тетраэдрических пустотах. Структуры соединений типа A_2X_3 также воспроизводятся плотнейшей упаковкой анионов и заполнением двух третей октаэдрических пустот катионами.

Таким образом, для определения и изображения структуры по указанному методу необходимо установить:

- 1) тип плотнейшей упаковки;
- 2) вид и число запятых катионами пустот;
- 3) в случае неполного заполнения всех пустот данного вида — узор или геометрический мотив, по которому происходит избирательное замещение пустот между анионами.

Рассекая по тем или иным кристаллографическим сечениям подобные модельные упаковки, кристаллохимики определяют важные детали структуры кристаллов, взаимные замещения атомов и т. д.

В целях более отчетливого представления роли отдельных катионов в структурах, придающих, по существу, как было показано выше, химическую индивидуальность тому или иному анионному каркасу, построенному по принципу плотнейшей упаковки, — американским ученым Л. Полингом были предложены методы изображения структур кристаллов в виде симметрично расположенных многогранников или полиэдров (рис. 45).

Для построения катионных полиэдров центры анионов, окружающих данный катион, соединяются прямыми линиями. В результате получается многогранник, число вершин которого указывает координационное число данного катиона, а длины ребер — межатомное расстояние.

§ 17. Главнейшие структурные типы кристаллов

Под структурным типом понимают относительное расположение атомов или атомных групп одного кристалла в пространстве. Ниже мы приводим примеры наиболее распространенных структурных типов.

1. Простые вещества. Для простых веществ характерны структурные типы меди, магния, α -железа, алмаза и графита.

Структурный тип меди (рис. 46, а). Здесь атомы располагаются по узлам кубической гранецентрированной решетки. Элементарная ячейка меди образована восьмью атомами в вершинах и шестью атомами, лежащими в центрах граней куба. На одну элементарную ячейку приходится четыре атома. Расположение атомов в кубической гранецентрированной решетке соответствует плотнейшей кубической упаковке.

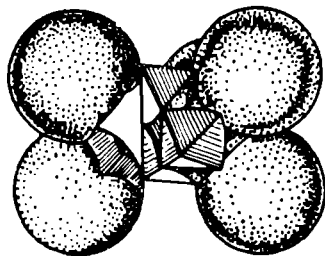


Рис. 45. Катионный многогранник по Л. Полингу

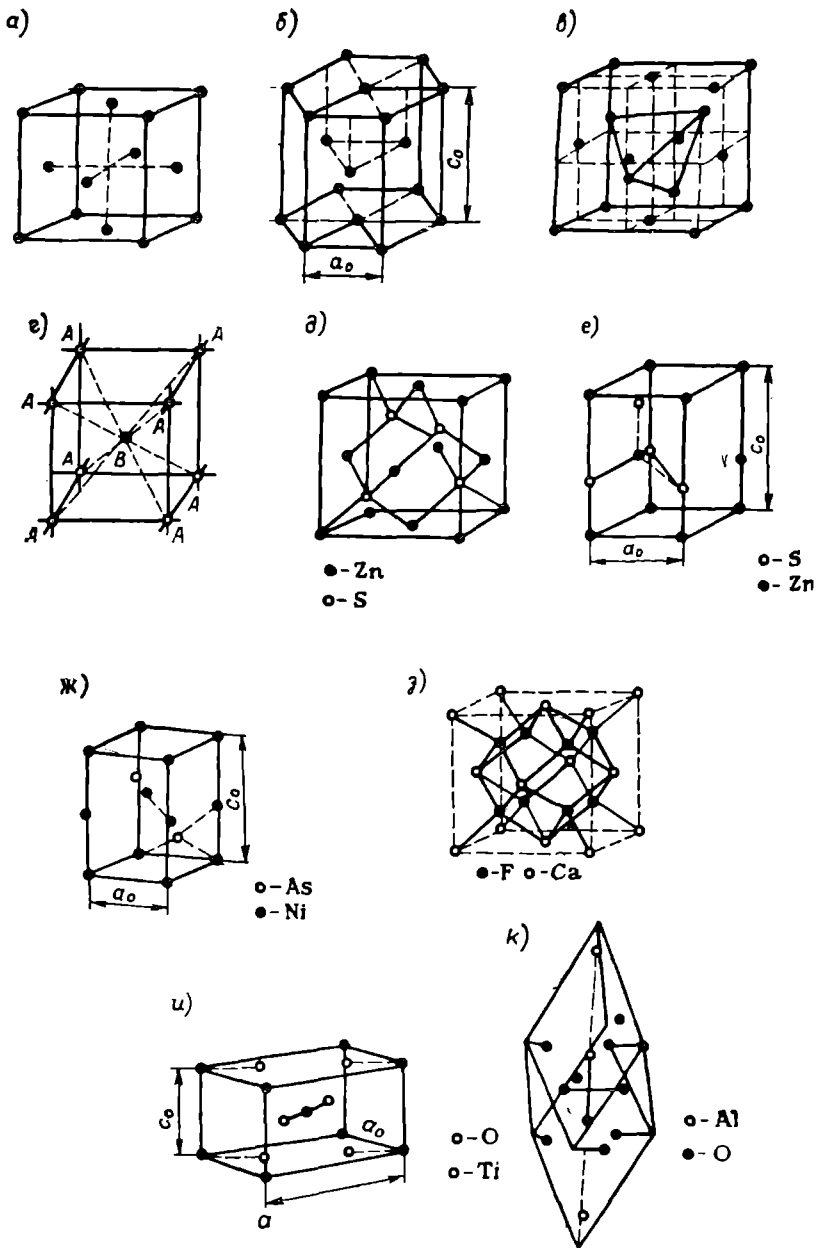


Рис. 46. Главнейшие структурные типы кристаллов

а - меди; б - магнезия; в - алмаза; г - хлористого цезия (CsCl); д - сфалерита (ZnS);
 е - вюртцита (ZnS); ж - никелина (NiAs); з - флюорита (CaF₂); и - рутила (TiO₂); к - ко-
 рунда (Al₂O₃)

Структурный тип меди распространен среди многих металлов: Au, Pt и др.

Структурный тип магния (рис. 46, б). Атомы лежат в вершинах гексагональной базоцентрированной ячейки и в центрах трех из шести тригональных призм, на которые эту ячейку можно разбить. Такая группировка атомов соответствует плотнейшей гексагональной упаковке.

Структуру типа магния имеют Be, Cd, Zn, Zr, α -Co и т. д.

Структурный тип α -железа. Элементарная ячейка этой структуры — объемноцентрированный куб. На одну ячейку приходится два атома.

В структурном типе α -железа кристаллизуются W, Li, Na, α -Cr и Mo (см. рис. 28, 13).

Структурный тип алмаза (рис. 46, в). Чтобы описать эту структуру, мысленно разбивают элементарную гранецентрированную кубическую ячейку на восемь маленьких кубов (октантов) тремя взаимно перпендикулярными плоскостями, проходящими через центр ячейки параллельно ее граням. На каждую элементарную ячейку алмаза приходится восемь атомов углерода, из которых четыре занимают узлы гранецентрированной кубической решетки, а остальные располагаются в центрах четырех октантов (из восьми). Каждый атом углерода окружен четырьмя соседними атомами, которые являются вершинами тетраэдра. Расстояние между атомами углерода равняется 1,54 Å.

Структуру алмаза имеют Si, Ge, α -Sn.

Структурный тип графита (см. рис. 50, б). Структура графита состоит из параллельных слоев, в которых атомы углерода располагаются в вершинах правильных шестиугольников. Центры шестиугольников остаются незаполненными. Расстояние между слоями в структуре значительно больше (3,40 Å), чем расстояние между атомами внутри слоя (1,42 Å), и потому связь между соседними атомами внутри слоя прочнее, чем связь между слоями. Этим объясняется весьма совершенная спайность графита по (0001).

2. Структурные типы бинарных соединений: АВ, АВ₂ и А₂В₃. Рассмотрим несколько примеров подобных соединений.

Структурный тип NaCl (см. рис. 42). Атомы Na и Cl попеременно располагаются в вершинах куба, причем атомы каждого сорта образуют гранецентрированную кубическую решетку. Каждый атом Na октаэдрически окружен шестью атомами Cl и, наоборот, каждый атом Cl координируется шестью атомами Na. Координационное число (к. ч.), следовательно, в таких структурах равно шести.

Из теории плотнейшей упаковки следует, что атомы Na заполняют октаэдрические пустоты, образованные атомами Cl. В одной элементарной ячейке содержатся четыре атома Na и четыре атома Cl ($Z = 4$).

Структурный тип NaCl наиболее распространен среди бинарных соединений АВ. Среди них известны хлориды, фториды, бромиды, йодиды Li, Na, K, окислы Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, сульфиды, селениды и теллуриды Ca, Sr, Ba, Pb, Mn.

Для соединений со структурой NaCl характерна спайность, проходящая параллельно плоским сеткам с максимальной ретикулярной плотностью и наибольшим межплоскостным расстоянием (спайность по кубу).

Структурный тип CsCl (рис. 46, з). В структуре CsCl атомы Cs располагаются в узлах примитивной кубической решетки, атомы Cl помещаются в центрах кубов, т. е. в узлах такой же решетки, сдвинутой относительно первой. Каждый атом Cl окружен восьмью атомами Cs, расположенными на равных расстояниях в вершинах куба. Координационное число равно восьми, число атомов в элементарной ячейке — два.

Структуру типа CsCl имеют CsBr, CsJ и др.

Структурный тип сфалерита ZnS (рис. 46, д). Очень сходен со структурой алмаза. Здесь имеются две гранцентрированные решетки, в которых узлы одной заняты атомами Zn, а другой — атомами S. Решетки так «вставлены» друг в друга, что они смещены друг относительно друга на одну четверть пространственной диагонали элементарного куба. Каждый атом Zn в решетке окружен четырьмя атомами S. Координационное число равно четырем. На одну элементарную ячейку приходится восемь атомов: четыре атома Zn и четыре атома S. Каждый вид атома образует плотнейшую кубическую шаровую упаковку. Кристаллы сфалерита имеют совершенную спайность, проходящую параллельно граням ромбододекаэдра (110).

Структуру типа сфалерита имеют AgJ, CuCl, HgTe, HgS, SiC и др.

Структурный тип вюртцита ZnS (рис. 46, е). Вюртцит кристаллизуется в гексагональной сингонии — это гексагональная модификация ZnS, метастабильная при обычных условиях. Элементарная ячейка вюртцита гексагональная, и здесь оба вида атомов образуют гексагональную плотнейшую упаковку. Аналогично сфалериту атомы одного рода тетраэдрически окружены четырьмя атомами другого рода. На одну элементарную ячейку приходится два атома.

В структуре типа вюртцита кристаллизуются ZnO, CdS, BeO и др.

Структура типа никелина NiAs (рис. 46, ж). Элементарная ячейка NiAs состоит из двух коротких призм, составленных основаниями (такие ячейки часто называют «двухэтажными»). Атомы Ni располагаются в вершинах и центрах базисных граней каждой призмы. Вся ячейка разбивается на шесть тригональных призм. Атомы As находятся во всех шести призмах по три на каждом этаже. Таким образом, на каждом этаже имеются три «заселенных» призмы и три пустые. Над каждой за-

селенной призмой и под нею размещается пустая призма первого этажа, а под каждой пустой призмой первого этажа и над нею располагаются заселенные призмы второго этажа.

Атомы As образуют плотнейшую гексагональную упаковку, все октаэдрические пустоты которой заняты атомами Ni. Координационное число равно шести. Атомы Ni окружены по октаэдру, атомы As — по тригональной призме. На одну элементарную ячейку приходится два атома.

Структурный тип NiAs свойствен многим сульфидам, арсенидам, селенидам, теллуридам и антимонидам — веществам, обладающим металлическим блеском, значительной плотностью и не совершенной спайностью.

Структурный тип флюорита CaF_2 (рис. 46, з). Атомы (ионы) кальция располагаются по узлам гранцентрированной кубической решетки, атомы фтора — в центрах каждого октанта (на которые можно разделить кубическую элементарную ячейку флюорита). На одну ячейку приходится четыре атома Ca и восемь атомов (ионов) F. Каждый атом Ca окружен восемью атомами F и, наоборот, каждый атом F окружен четырьмя атомами Ca. Следовательно, для F координационное число равно восьми, а для кальция к. ч. = 4. Координационные многогранники — гексаэдр и тетраэдр. Атомы кальция образуют плотнейшую кубическую упаковку, в которой атомы фтора располагаются в тетраэдрических пустотах. Соединения типа AB_2 носят ионный характер.

Структуру типа CaF_2 имеют многие двуокиси — ThO_2 , UO_2 , а также некоторые галониды — BaF_2 и др.

Антифлюоритовый тип структуры. К нему относятся структуры, геометрически подобные флюоритовой, в которой места катионов занимают анионы, а места анионов — катионы.

Такую структуру имеют многие соединения типа A_2B (аргентит — Ag_2S , халькозин — Cu_2S и др.).

Структурный тип рутила TiO_2 (рис. 46, и). Рутил кристаллизуется в тетрагональной сингонии и имеет элементарную ячейку в виде объемноцентрированного прямоугольного параллелепипеда, в вершинах и центре которого располагаются ионы Ti. Каждый ион Ti октаэдрически окружен шестью ионами O и вокруг каждого иона O размещаются три иона Ti, образуя равносторонний треугольник. В направлении оси L_4 октаэдры, соединяясь смежными ребрами, образуют цепочки, следствием чего является характерный длиннопризматический до игольчатого облик кристаллов рутила, вытянутых по оси c .

Структуру рутила имеют касситерит (SnO_2), полианит (MnO_2), платтнерит (PbO_2) и др.

Структурный тип корунда Al_2O_3 (рис. 46, к). Структура корунда похожа на деформированную структуру NaCl, в которой Na и Cl заменяются энантиморфными группами

Al_2O_3 . Эту структуру можно описать и как несколько деформированную гексагональную плотнейшую упаковку из атомов кислорода, в которой две трети октаэдрических пустот заняты атомами алюминия. Подобную структуру имеют также и гематит (Fe_2O_3) и многие полуторные окислы.

Структурный тип перовскита CaTiO_3 . В структуре перовскита атомы Ca находятся в вершинах элементарного куба, в центре которого находится атом Ti. Атомы O располагаются по серединам всех ребер куба (см. рис. 115, а). Общее число всех атомов Ca, Ti и O в элементарной ячейке перовскита равно пяти. Атомы Ti октаэдрически окружены шестью атомами O; с каждым атомом O связаны два атома Ti.

§ 18. Систематика кристаллохимических типов кристаллов по характеру физико-химических связей

Как было отмечено выше, в зависимости от характера связи выделяют следующие основные типы структур:

- 1) структуры с металлической связью;
- 2) структуры с ковалентной (гомеополярной) связью;
- 3) структуры с ионной (гетерополярной) связью;
- 4) структуры с остаточной, или ван-дер-ваальсовской связью;
- 5) структуры с водородной связью;
- 6) структуры со смешанными связями.

1. Структуры с металлической связью. В металлических кристаллах большую роль играют слабо связанные и легко перемещающиеся между атомами электроны. Относящиеся сюда кристаллы характеризуются большими координационными числами (к. ч.) и нередко плотнейшими упаковками — как кубической (Cu, Au, Pt, γ -Fe и др.; к. ч. = 12), так и гексагональной (Zn, Mg, Cd, Ti и др.; к. ч. = 12). Встречаются здесь и структуры с кубической объемноцентрированной неплотнейшей упаковкой (α -Fe и др.; к. ч. = 8).

Характерными свойствами кристаллов с металлической связью являются ковкость, высокая электропроводность, теплопроводность, непрозрачность и металлический блеск. Однако по ряду свойств металлы отличаются друг от друга (по температуре плавления, кипения, коэффициенту теплового расширения, сжимаемости, пластичности и т. д.), что обусловлено различными силами связи между атомами.

2. Структуры с ковалентной (гомеополярной) связью. В неметаллических (гомеополярных) атомных кристаллах связь осуществляется за счет наличия общих электронов у двух связанных атомов. Ковалентная связь направлена и насыщена. Для структур с ковалентной связью характерны малые координационные числа (обычно до четырех включительно) и отсутствие плотнейших упаковок. К таким структурам относятся кристаллы химических элементов неметаллического характера (ал-

маз). Ковалентная связь обуславливает ряд характерных свойств атомных кристаллов. При низкой температуре образуются молекулы (Cl_2 , J_2 , HCl , H_2O и т. д.), обладающие низкими температурами плавления и испарения. Вещества с более высокой координацией (алмаз, карбиды) характеризуются нерастворимостью, имеют большую твердость, высокую температуру плавления, низкую электропроводность (или они являются диэлектриками), высокие показатели преломления, сильную отражательную способность (несмотря на прозрачность).

3. Структуры с ионной (гетерополярной) связью. Чередующиеся в ионных кристаллах катионы и анионы удерживаются электростатическими силами притяжения. Силы связи ненаправленны и весь кристалл представляет собой как бы одну огромную молекулу. Координационные числа здесь обычно высокие — шесть и восемь, нередко плотнейшие упаковки. Стабильность ионного кристалла зависит от типа и поляризуемости кристалла. Небольшая поляризация обуславливает устойчивые и высокосимметричные структуры. В сложных ионных структурах в качестве структурных единиц могут встречаться комплексные ионы или радикалы, например, CO_3^{2-} — в кальците (CaCO_3).

Характерными свойствами ионных кристаллов являются низкие электропроводность и теплопроводность, хрупкость, высокая температура плавления, средние плотности и, иногда, хорошая растворимость в воде (галогены). Большинство ионных кристаллов прозрачно и бесцветно, хотя встречаются и окрашенные разновидности. Ионные структуры пользуются огромным распространением среди кристаллов природных минералов (NaCl , KCl , CaCO_3 и т. д.).

4. Структуры с остаточной, или ван-дер-ваальсовской, связью. Структуры молекулярных кристаллов сложены из ясно обособленных групп атомов — молекул, связанных между собой остаточным, или ван-дер-ваальсовскими, силами — дипольными взаимодействиями между полярными молекулами и объемными силами у неполярных молекул. Связи здесь ненаправленные и ненасыщенные. Часто наблюдаются плотнейшие упаковки. Координационные числа разнообразны.

Характерными свойствами кристаллов с ван-дер-ваальсовской связью являются летучесть, легкоплавкость, отсутствие электро- и теплопроводности, малая твердость, очень низкие показатели преломления (около единицы) и пр. Все это свидетельствует о слабости межмолекулярных сил (от 0,5 до 3 ккал/моль). Остаточной связью обладают инертные газы, а в качестве одной из составляющих она часто присуща различным органическим соединениям.

5. Структуры с водородной связью. Водородную связь наряду с ван-дер-ваальсовской отмечают в гидросилах типа $\text{A}(\text{OH})$, $\text{A}(\text{OH})_2$, $\text{A}(\text{OH})_3$. Например, в гидрагиллите — $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ отдельные слои соединены друг с другом как

ван-дер-ваальсовской, так и водородной связью, причем последняя здесь прочнее.

6. Структуры со смешанными связями. Соединения, в структурах которых во всех направлениях господствует одинаковый тип связи (ионный, ковалентный, металлический), называются гомодесмическими или изостеническими. Однако такие соединения встречаются редко. Большинство кристаллов имеет связи промежуточного характера, т. е. в них одновременно действует несколько типов связей. При этом связи разных направлений могут быть различными. Такие структуры называют гетеродесмическими или гетеростеническими.

В кристаллах, в которых преобладает гетерополярная связь, одной из причин образования промежуточной связи является поляризация. В молекулярных структурах связь внутри молекул — ковалентная, а между молекулами — остаточная. В кристаллах связь внутри тетраэдров — промежуточная между ионной и ковалентной. Единичные тетраэдры и тетраэдры, соединенные в цепочки и ленты, удерживаются через катионы металлов гетерополярной связью, в то время как в слоистых силикатах между отдельными слоями действуют ван-дер-ваальсовские силы. Свойства кристаллов с промежуточными связями между атомами (ионами) будут соответствовать либо отдельным типам связи (как у сфалерита — ZnS), либо в таких кристаллах возникают совершенно новые свойства.

§ 19. Систематика структурных типов по координационным признакам

По характеру группировок составляющих структуру единиц, по способам связи атомов или атомных полиэдров в пространстве различают координационные, островные, кольцевые, цепочечные, слоистые и каркасные типы кристаллических структур или структурных мотивов.

1. Координационные структуры. Такие структуры характеризуются равномерным распределением межатомных связей в трех измерениях. Атомы и ионы имеют высокое координационное число, соответствующее координационному полиэдру (октаэдру, кубоктаэдру и др.) Атомные полиэдры содержат значительное число общих элементов (граней, ребер, вершин). Число вершин не должно быть менее трех. В координационных структурах сложные узлы (состоящие из двух, трех и более структурных единиц) обычно отсутствуют.

В качестве примера кристаллов с координационными структурами можно привести самородную медь (Cu), золото (Au), платину (Pt), галенит (PbS), флюорит (CaF_2) и др. (см. рис. 45).

2. Островные структуры. Они характеризуются структурными узлами — комплексами — радикалами (островами), связь

внутри которых значительно прочнее и иная по типу, чем между окружающими атомами (узлами).

Структурные узлы-радикалы могут быть простыми или иметь линейную (S_2), треугольную (CO_3 , BO_3), пирамидальную (SeO_3), тетраэдрическую (SiO_4 , PO_4), октаэдрическую (TiO_6 , ZrO_6) или более сложную форму (см. рис. 47, а). В последнем случае они состоят из двух полиэдров (Si_2O_7 , B_2O_5) или могут быть представлены еще более сложными ассоциациями. Сложные радикалы занимают промежуточное положение между островными и кольцевыми структурами.

Островными структурами обладают природные минералы пирит (FeS_2), оливин $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$, барит ($BaSO_4$), в которых обособленные комплексные ионы $[S_2]^{2-}$, $[SiO_4]^{4-}$, $[SO_4]^{2-}$ образуют отдельные «острова» в структуре.

3. Кольцевые структуры. Данные структуры характеризуются наличием атомов (Si, As и S) или атомных полиэдров (SiO_4 , PO_4 , AsO_4 и т. д.), прочно связанных между собой в кольца. Эти кольца могут быть трех-, четырех-, шести- и восьмизначными. Кольца скрепляются друг с другом атомами с менее прочными связями или иногда просто остаточными связями. Так, например, в структуре серы обособленные молекулы сочленяются в прочные восьмерные кольца, связь внутри которых ковалентная, а между ними — остаточная.

Кольцевую структуру имеют также берилл ($Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$), турмалин — $Na(Fe, Mg)_3Al_3[B_3Al_3Si_6O_{27}(OH)_3]$ и другие минералы.

4. Цепочечные структуры. Такие структуры характеризуются тем, что прочнейшие связи в них имеют резко выраженную линейную направленность (рис. 47, б). Отдельные структурные узлы скреплены одинаковым типом связи в бесконечные цепочки, которые могут быть простыми $[Se]_n^0$, $[SiO_3]_n^2$ или двойными $[Si_4O_6]_n^6$, $[Si_4O_{11}]_n^{6-}$, получающимися путем отражения простой цепочки в плоскости симметрии. В последнем случае образуются ленточные структуры. Отдельные цепочки скрепляются между собой либо остаточными связями, либо с помощью низковалентных (см. рис. 47, в) атомов.

Цепочечную структуру имеют кристаллы самородного селена (Se) и теллура (Te), природные минералы — миллерит (NiS), рутил (TiO_2), а ленточную — антимонит (Sb_2S_3), гетит (Fe_2O_3) и др.

5. Слоистые структуры. Они получают при бесконечном отражении цепочки или ленты в параллельных им плоскостях. Атомы или атомные полиэдры группируются в плоскости, и прочнейшие связи имеют, таким образом, двухмерное распределение. Слои могут состоять как из отдельных атомов (графит), так и из полиэдров в виде треугольников ($H_3[BO_3]$), пирамидок (AsS_3), тетраэдров (силикаты и алюмосиликаты), октаэдров

(MoO_3) и призм (MoS_2). Толщина слоя может быть одноатомной (S) или многоатомной. В последнем случае слой состоит из двух, трех и более слоев атомов: брусит — $\text{Mg}(\text{OH})_2$, каолинит — $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ и т. д.

Иногда в слоистых структурах встречаются гофрированные слои (PbO , AsS_3 и др.). Они удерживаются ковалентными или ионными связями (включая и гидроксильно-водородные связи). Так как расстояние между слоями превышает расстояние между соседними узлами внутри слоя и поскольку связь между отдельными слоями слабее, чем между узлами внутри слоя, то кристаллы со слоистой структурой характеризуются совершенной спайностью по плоскости слоев.

6. Каркасные структуры. Аналогично координационным такие структуры характеризуются равномерным распределением прочнейших межатомных связей в пространстве. Они являются как бы дальнейшим усложнением цепочек и могут быть получены путем отражения цепочки в двух взаимно перпендикулярных плоскостях симметрии (см. рис. 48). Каркасные структуры обычно строятся из полиэдров в виде тетраэдров (SiO_4 , PO_4 , AlO_4 , BO_4 , BeO_4 , MgO_4) или октаэдров (AlF_6 , MoO_6 , WO_6). Однако общими у этих полиэдров являются не грани и ребра (как у координационных структур), а главным образом вершины, число которых не должно превышать двух. Это обуславливает наличие в каркасах (остовах) таких структур крупных пустот, в которых могут располагаться те или иные катионы, а также добавочные анионы и вода.

Каркасную структуру имеют кварц (SiO_2), тридимит (SiO_2), полевые шпаты (микроклин — KAlSi_3O_8), нефелин ($\text{KNa}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$), борациит — $(\text{MgFe})_3\text{O}[\text{B}_3\text{B}_4\text{O}_{12}]\text{Cl}$ и др.

Цепочечные, слоистые и каркасные структуры обладают однородными структурными мотивами, т. е. слагающие их структурные полиэдры обычно имеют одинаковые размеры и форму. Это создает возможность химического замещения одних элементов другими в структурных полиэдрах, что особенно характерно, как отмечалось выше, для класса силикатов, где Si в кремнекислородных тетраэдрах может замещаться B, Al, Be, результатом чего является образование алюмосиликатов, боросиликатов и бериллосиликатов.

Однако существуют минералы, структурные мотивы которых состоят из полиэдров различной формы. Такие структурные мотивы называют гетерогенными. Они известны в некоторых титано- и цирконосиликатах, где в структурные мотивы входят как тетраэдры SiO_4 , так и октаэдры TiO_6 и ZrO_6 .

Необходимо отметить, что между указанными выше структурными типами (мотивами) существуют переходные ступени. В структурах сложного состава иногда наблюдаются элементы нескольких мотивов. В этом случае отличают относительную роль или степень развития преобладающего структурного мо-

тива, выражая ее в процентах (степень каркасности, слоистости и т. д.). Для отнесения структуры минерала к тому или иному структурному типу (мотиву) надо иметь математические данные об относительной прочности связей в различных направлениях.

§ 20. Кристаллохимия силикатов

Метод катионных многогранников особенно успешно был применен Н. В. Беловым для изучения структур многих минералов, относящихся к классу силикатов, и создания ряда важнейших разделов кристаллохимии силикатов.

В течение длительного времени силикаты рассматривались в качестве солей нескольких гипотетических кремневых кислот, формулы которых выводили по аналогии с формулой нормальной ортокремневой кислоты: H_4SiO_4 — ортокремневая, H_2SiO_3 — метакремневая, $H_6Si_2O_7$ — ортодидокремневая, $H_2Si_2O_5$ — метадиокремневая. Эти формулы сыграли определенную прогрессивную роль в минералогии. До настоящего времени некоторые силикаты имеют названия, являющиеся производными от указанных кислот: так, силикат Mg_2SiO_4 называют ортосиликатом магния, $Ca_3Si_2O_7$ — диортосиликатом кальция, $MgSiO_3$ — метасиликатом магния и т. д.

В. И. Вернадский (1863—1945) развил представления об особой роли алюминия в силикатах и рассматривал алюмосиликаты типа полевых шпатов и другие в качестве производных комплексных алюмокремневых ангидридов. В современных рентгенографических исследованиях силикатов эти положения В. И. Вернадского получили свое подтверждение.

Наряду с этим рентгенографические и спектроскопические исследования в инфракрасной части спектра показали, что силикаты — это наиболее обширный тип химических соединений, в которых сочетаются ионные и ковалентные типы химических связей. Значительно меньшую роль в них играют ван-дер-ваальсовские и водородные связи. Основным элементом структуры силикатов является катионный полиэдр, представляющий собой тетраэдр, в вершинах которого располагаются четыре атома кислорода, а в центре — атом кремния (рис. 47, а).

Подобная координация кремния по отношению к кислороду определяется величинами их ионных радиусов $R_{Si^{4+}}: R_{O^{2-}} = 0,43$. Кремнекислородные тетраэдры могут находиться в структурах силикатов либо в изолированном виде, либо сочетаться в отдельные изолированные группы, либо создавать бесконечные линейные, слоистые или каркасные радикалы. Сочленение подобных простых или сложных радикалов осуществляется посредством положительно заряженных катионов.

Вследствие близости размеров некоторых других катионов к Si^{4+} (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) кремнекислородные тетраэдры в некоторых минералах могут замещаться соответственно алюмокислородными,

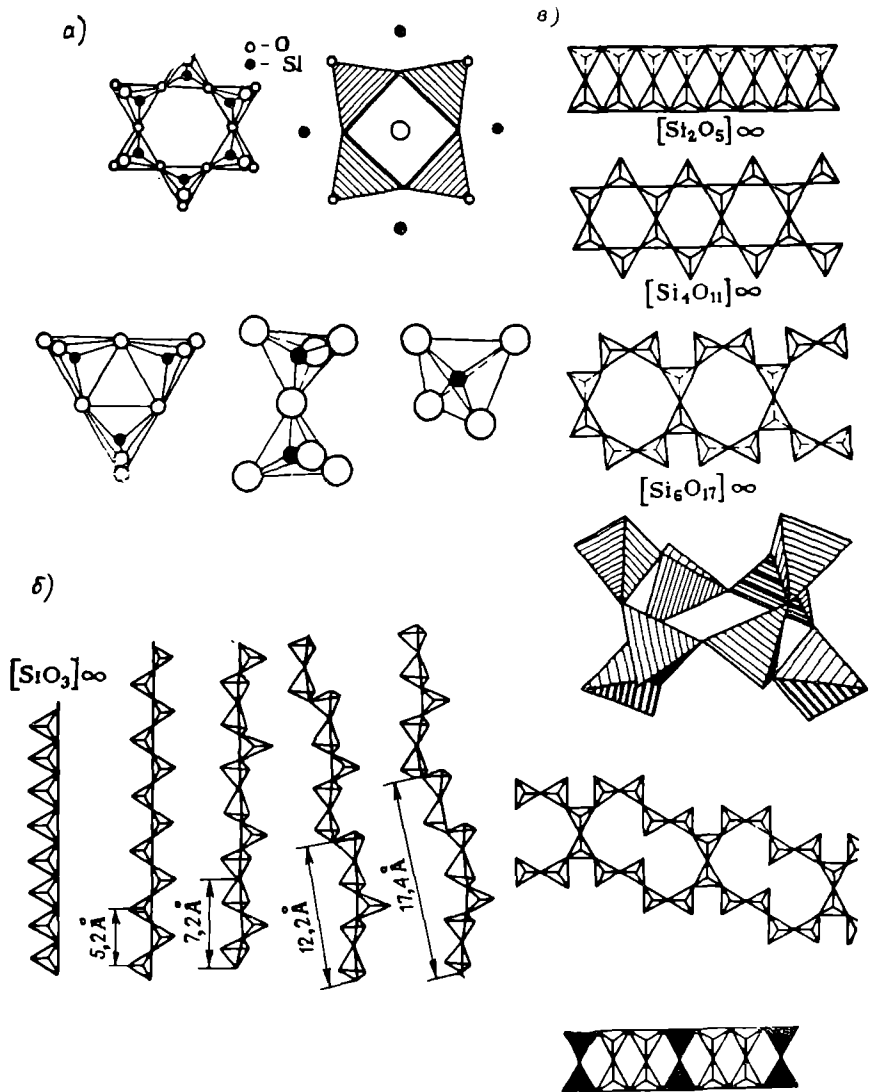


Рис. 47. Кремнекислородные радикалы:
 а - островные; б - цепочные; в - листовые

железокислородными, хромкарбидными и т. п. тетраэдрами. Все это обуславливает удивительное разнообразие типов химических соединений, относимых к минералам класса силикатов.

В основу современной кристаллохимической классификации силикатов положен характер расположения и взаимные сочетания таких кремнекислородных тетраэдров в кристаллических решетках силикатов.

Наиболее распространена следующая классификация силикатов:

А. Островные силикаты с изолированными кремнекислородными радикалами:

- а) островные с одиночными изолированными радикалами;
- б) островные с двойными, тройными, четверными, шестерными изолированными радикалами.

Б. Цепочечные силикаты с бесконечными линейными кремнекислородными радикалами.

В. Слоистые силикаты с бесконечными двухмерными кремнекислородными радикалами.

Г. Каркасные силикаты с бесконечными трехмерными кремнекислородными радикалами.

Примером силиката с изолированным расположением тетраэдров, соединяющихся между собой через положительно заряженные ионы металлов, может служить природный минерал оливин $(Mg, Fe)_2SiO_4$.

В том случае, если одна из четырех вершин кремнекислородного тетраэдра занята кислородом и используется для связи со вторым таким же тетраэдром, а остающиеся в вдвоенной группировке шесть атомов кислорода служат для связи с катионами, получается простейший тип сочлененных тетраэдров — радикалов $[Si_2O_7]^{6-}$, лежащий в основе всей кристаллохимии силикатов с крупными катионами — калия, натрия, стронция, кальция, редкоземельных элементов, объединяемых Н. В. Беловым во «вторую главу» силикатной кристаллохимии. В первой же оказываются силикаты малых катионов — алюминия, железа, магния и т. п.

Таким образом, классическая кристаллохимия силикатов Брэгга определяется сравнительно «мелкими» катионами Mg, Fe, Al, которые создают вокруг себя кислородные октаэдры, ребра которых (2,7—2,8 Å) близки ребрам Si-тетраэдров (2,55—2,7 Å). Для крупных катионов (Ca, Na) ребра октаэдров (3,8 Å) будут значительно отличаться от ребер Si-тетраэдров, и здесь основной строительной силикатной единицей становится более крупная группа Si_2O_7 .

Если же в структуре островного силиката присутствуют комплексы из трех, четырех или шести тетраэдров, соединяющихся через общие «мостиковые» атомы кислорода, мы получаем характерные кольцевые изолированные радикалы состава $[Si_3O_9]^{6-}$.

$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$. В некоторых структурах, например у минерала миларита — $\text{KCa}_2\text{AlBe}_2[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ найдены двойные, двухэтажные шестичленные кольца $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$.

Все рассмотренные типы структур силикатов характеризуются наличием в них кремнекислородных радикалов, состоящих из одного, двух и большего, но конечного числа тетраэдров (табл. 10).

Таблица 10

Островные и цепочечные радикалы в структурах силикатов

| Радикал | Минерал | Структурная формула минерала |
|---------------------------------------|---------------------------------|--|
| Островные радикалы | | |
| $[\text{SiO}_4]^{4-}$ | Оливин | $(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$ |
| $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ | Тортвейтит | $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ |
| $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ | Бенитоит | $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ |
| $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ | Баотит | $\text{Ba}_4(\text{Ti, Nb})_8\text{O}_{16}\text{Cl}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ |
| $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ | Берилл | $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ |
| $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$ | Миларит | $\text{KCa}_2\text{AlBe}_2[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ |
| Цепочечные радикалы | | |
| $[\text{SiO}_3]^{2-}$ | Синтетический метагерманат меди | $\text{Cu}[\text{GeO}_3]$ |
| $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ | Диопсид | $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ |
| $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ | Волластонит | $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ |
| $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]^{10-}$ | Родонит | $(\text{Mn, Ca})_5[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ |
| $[\text{Si}_7\text{O}_{21}]^{14-}$ | Пироксмангит | $(\text{Mn, Fe, Ca})_7[\text{Si}_7\text{O}_{21}]$ |

Островным силикатам в кристаллохимии противопоставляются силикаты с бесконечными радикалами — линейные, слоистые или каркасные. Простейшим типом такого радикала является цепочка кремнекислородных тетраэдров, сочленяющихся между собой через общие атомы кислорода (рис. 47, а).

Формула упомянутого радикала (Si_2O_6) показывает не определенное количество атомов в реально существующей дискретной группе решетки, а только отношение атомов различного вида в радикале, характеризующем бесконечную цепочку. Например, в цепочке минерала диопсида ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) элементарным ее звеном считаются каждые два тетраэдра, бесконечным повторением которых в одном направлении можно воспроизвести всю цепочку. Здесь в каждом звене два атома кислорода являются общими с соседними парными тетраэдрами, а пять атомов кислорода полностью относятся к самому звену, поэтому на долю одного звена приходится всего лишь $1/2 + 1/2 + 5 = 6$ атомов кислорода и два атома кремния; поскольку у общих или «мостиковых» атомов кислорода обе связи оказываются насыщенными в пределах самой цепочки, то на звено остаются четыре связи, показанные в формуле радикала. Так как у двух атомов

кислорода из каждого тетраэдра остаются две свободные связи, то формула радикала приобретает вид $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$.

В табл. 10 и на рис. 47 показано, что уже известно несколько типов цепочек, в которых число элементарных тетраэдров в каждом звене может быть различным. В соответствии с этим и формулы таких цепочечных радикалов будут различаться между собой. Так, например, Н. В. Беловым установлен новый цепочечный тип с формулой $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ (рис. 47, в).

Не меньшее разнообразие встречается также и в структурах со двоянными или ленточными радикалами. Если еще сравнительно недавно ленточные радикалы типа $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ (рис. 47, в) были известны только в группе минералов, называемых роговыми обманками или амфиболами, то в настоящее время число и разнообразие подобных и близких к ним радикалов значительно увеличилось.

С еще большей степенью усложнения кремнекислородных радикалов мы встречаемся в слоистых и каркасных структурах силикатов.

Если представить себе, что ленточный радикал отражается бесконечное число раз в плоскости, нормальной чертежу, то получим бесконечный двухмерный слой или лист (рис. 48), в котором все тетраэдры, расположенные в одной плоскости, имеют по три общих атома кислорода. Подсчет числа атомов, входящих на элементарное звено (в данном случае имеющее вид шестиугольника — рис. 48), дает формулу $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. Этот радикал типичен для минералов пластинчатого или листового строения (слюд, каолинита, талька и т. д.).

Пятый тип радикала — каркасный — получается путем сочленения кремнекислородных тетраэдров в бесконечные трехмерные решетки или каркасы. Образование этих структур можно представить себе как взаимное наложение плоских слоев из тетраэдров друг на друга. В этом случае взаимно сочетаются свободные связи четырех атомов кислорода в каждом тетраэдре и возникает бесконечный нейтральный трехмерный радикал типа $[\text{SiO}_2]^0$, образующий структуры кварца, тридимита, кристобалита, коусита, стишовита и других полиморфных разновидностей кристаллического кремнезема (SiO_2).

В структурах данного типа, так же как и в слоистых, алюминий, германий, титан, хром, цирконий и некоторые другие элементы могут частично замещать кремний, входящий в решетку в четверной координации. При замещении четырехвалентного кремния трехвалентным алюминием в структуре возникает комплексная алюмокремневая группа $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$. При этом создается добавочная свободная «валентность» за счет замещения $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, для компенсации которой и придания электростатической нейтральности и устойчивости решетки в целом необходимо включение в нее дополнительных положительно

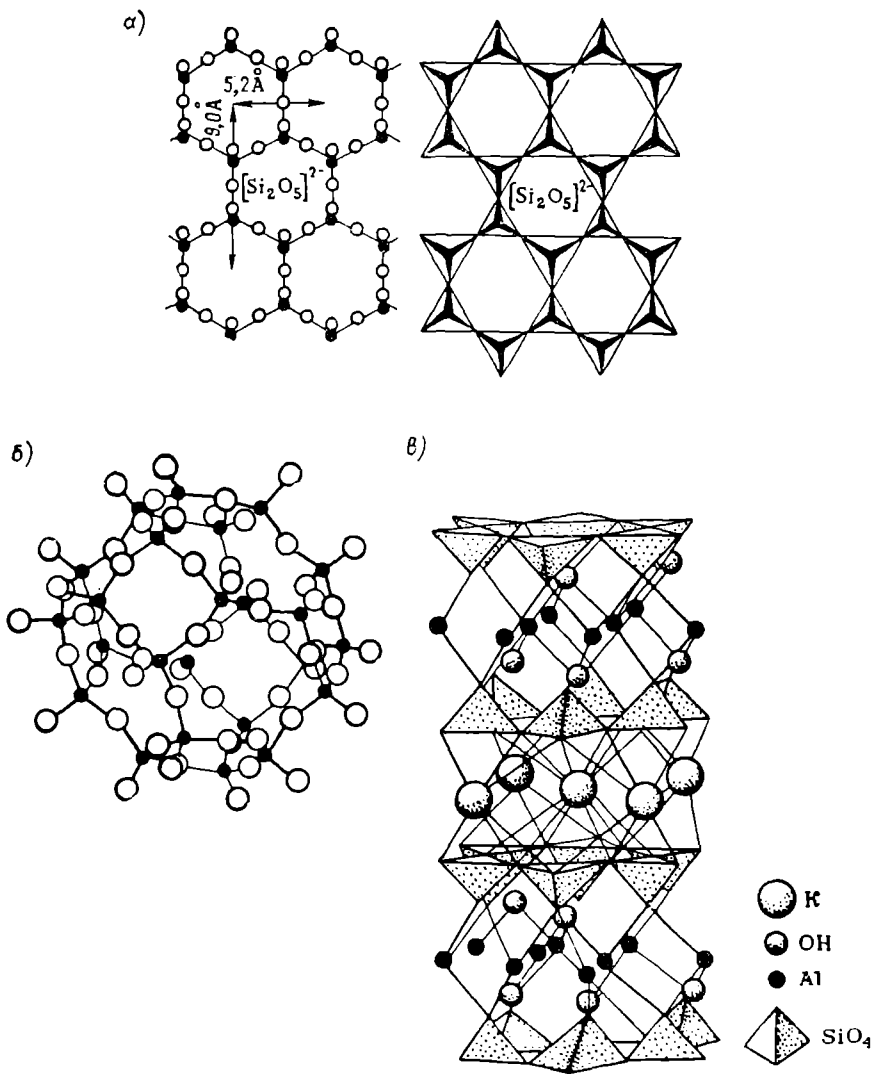


Рис. 48. Слоистые и каркасные структуры
 а - кремнекислородный сетчатый радикал в силикатах; б - каркасный трехмерный радикал в силикатах; в - слоистая структура слюды-мушкетера

заряженных ионов (K^{1+} , Na^{1+} , Ca^{2+}). Таким образом получаем структуры большинства алюмосиликатов — полевых шпатов, нефелина, цеолитов, т. е. минералов, слагающих в основном твердую земную кору.

Так, при замещении одной четверти атомов кремния атомами алюминия группа $[Si_4O_8]^0 = 4SiO_2$ замещается группой $[(Al, Si_3)O_8]^{1-}$. Одна валентность кислорода остается ненасыщенной, и решетка может сохранить устойчивость лишь при дополнительном вхождении в нее новых катионов, как это имеет место в полевых шпатах — ортоклазе ($KAlSi_3O_8$) и альбите ($NaAlSi_3O_8$). При замещении одной трети атомов кремния атомами алюминия мы приходим к радикалу $[(AlSi_2)O_6]^{1-}$, как, например, в минерале лейците $K[(AlSi_2)O_6]$.

В структурах нефелина ($KNa_3[AlSiO_4]_4$) и анортита ($CaAl_2Si_2O_8$) половина атомов кремния замещается алюминием.

Весьма интересны структуры каркасных силикатов, относящихся к группе цеолитов. Цеолиты обладают так называемой пористой структурой. Эта пористость позволяет их использовать в качестве своеобразных молекулярных сит для разделения и очистки жидких или газовых смесей, состоящих из молекул различных размеров.

§ 21. Полиморфизм

Полиморфизм заключается в образовании одним и тем же веществом модификаций с различными структурами и различным отношением к нагреву. Полиморфизм широко распространен среди природных и синтетических минералов и используется при диагностике и разнообразных технических операциях (переходы в сегнетоэлектрическое состояние, объемные изменения и т. п.).

В настоящее время исследования полиморфных превращений кристаллов производятся особенно интенсивно в связи с созданием аппаратуры сверхвысоких давлений до нескольких сотен тысяч килограммов на квадратный сантиметр. В результате непрерывно увеличивается число новых кристаллов и становятся более ясными термодинамические процессы, протекающие в глубинных зонах земной коры, а также закономерности образования различных ассоциаций минералов.

С термодинамической точки зрения полиморфные превращения кристаллов можно рассматривать в качестве фазовых переходов, обусловливаемых определенными изменениями температуры, внешнего давления и электромагнитных излучений, воздействующих на изучаемый кристалл.

Обратимые полиморфные превращения называются энантиотропными, необратимые — монотропными.

Примерами энантиотропных превращений могут служить переходы $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -кварца (рис. 49), с большой скоростью протекающие

при $t = 573^\circ \text{C}$; моноклинных — необратимый переход природного ромбического карбоната кальция, минерала арагонита (CaCO_3) в тригональный кальцит (CaCO_3) при нагреве.

Подобные же моноклинные соотношения возникают между модификациями двуокиси титана — минералами рутилом, брукитом и анатазом. Последние два при нагреве переходят в рутил, превращения же рутила в две другие формы не наблюдается. Такие превращения играют большую роль в процессе производства радиокерамических изделий на основе двуокиси титана, а также титановых белил. В этих случаях говорят об устойчивых, или стабильных, и неустойчивых, или моноклинных,

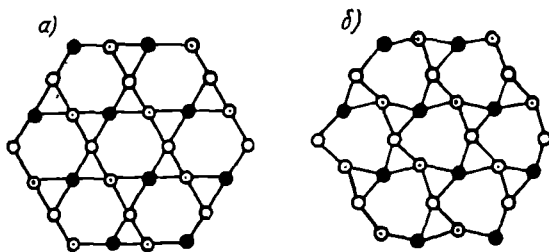


Рис. 49. Структура α - и β -кварца
а — α -кварц; б — β -кварц

полиморфных модификациях. Существование же в обычных условиях одновременно обеих модификаций одного и того же вещества в структурах существенно различающихся между собой кристаллов (алмаз и графит — рис. 50) обуславливается явлениями торможения превращений неустойчивых модификаций в устойчивые. Переохлаждение служит одной из причин, замедляющих такие превращения.

Иногда у минералов наблюдается необычайное разнообразие полиморфных разновидностей. Например, безводный кристаллический кремнезем известен не менее чем в десяти различных по структурам модификациях, испытывающих сложные превращения при определенных давлениях и температурах. В некоторых случаях различают модификации первого (кварц, тридимит, кристобалит, коусит, стишовит) и второго (α - и β -кварц) порядков в зависимости от изменения структуры и скорости протекания этих превращений.

Наличие полиморфных превращений устанавливается путем сравнительного исследования рентгенограмм, оптических свойств, плотности, электрических и магнитных свойств изучаемых минералов при различных температурах и давлениях.

Механизм полиморфных превращений детально рассмотрен М. Бюргером, согласно которому основным здесь является вопрос о причинах различий в скоростях подобных переходов. Скорость полиморфных превращений зависит от высоты энергии

тического барьера, который разделяет две формы, или, иначе говоря, от доли атомов, которые имеют достаточную энергию при температуре превращения, позволяющую преодолеть данный барьер.

Превращение представляет собой переход от структуры с одной внутренней энергией к структуре с другой внутренней энергией. На промежуточной стадии, в соответствии с правилом В. Оствальда, уровень внутренней энергии вещества может быть выше, чем в исходном и конечном его состояниях.

Внутренняя энергия вещества есть функция размещения атомов в кристаллической решетке, т. е. функция его химических

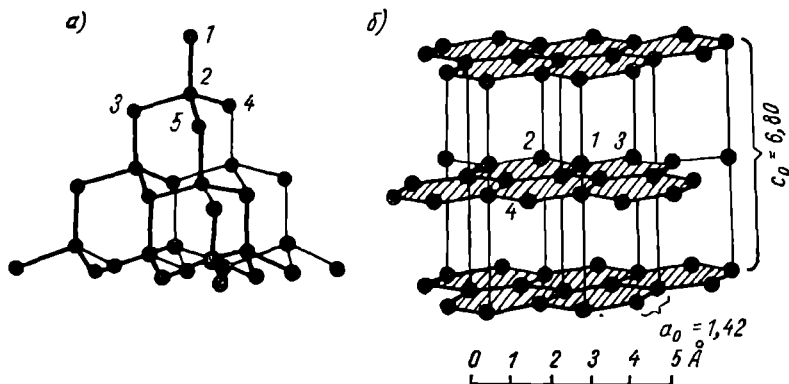


Рис. 50. Структура двух полиморфных модификаций углерода: алмаза (а) и графита (б)

связей. Чем больше число связей, образованных каждым атомом, и чем ближе атомы расположены друг к другу, тем меньше внутренняя энергия (поскольку тем большее количество энергии выделяется при образовании решетки). У полиморфных модификаций, устойчивых при более высоких температурах и обладающих большей внутренней энергией, координационные числа должны быть меньше. В то же время в этом случае межатомные расстояния увеличиваются, что может влиять как на ближайших соседей, так и на более удаленные атомы.

Полиморфные превращения могут сопровождаться изменением первичной или вторичной координации (ближайшие и следующие за ними соседние атомы). Первичная и вторичная координации в молекулярных решетках соответствуют внутри- и межмолекулярным расстояниям. Кроме того, у полиморфных модификаций наблюдается различие типов химических связей, что может сопровождаться резкими изменениями физических (например, электрических или магнитных) свойств.

Возникновение ионной проводимости или появление свободных электронов и металлической проводимости при полиморфных

превращениях являются весьма наглядными индикаторами подобных изменений природы химической связи при таких превращениях.

Согласно М. Бюргеру, все превращения могут быть разделены на следующие четыре класса.

1. Превращения, связанные с изменением первичной координации. Они сопровождаются глубокой перестройкой структуры и поэтому встречаются при полиморфных превращениях менее часто. Такие превращения сопровождаются большими изменениями во внутренней энергии системы, определяемой в основном силами притяжения ближайших атомов. К этим превращениям относится, например, переход в кристаллах от структуры объемноцентрированного куба к структуре гранецентрированного куба, осуществляющейся путем удлинения объемноцентрированной ячейки в одном направлении и увеличения координационного числа атомов от 8 до 12*. В этих случаях (так же как и при превращениях с изменением вторичной координации) за счет смещения атомов отсутствует заметный энергетический барьер, разделяющий две модификации, и, следовательно, при соответствующей температуре такие процессы должны протекать с большой скоростью.

2. Превращения, связанные с изменением вторичной координации. Они связаны с менее глубокими изменениями, чем те, при которых изменяется первичная координация, т. е. расположение ближайших соседей вокруг центрального атома.

3. Превращения, связанные с разупорядочением структуры. Они сопровождаются изменением вторичной координации, первичная координация остается неизменной. В процессе перестройки нарушаются старые связи и образуются новые.

4. Полиморфные превращения, протекающие с изменением типа химической связи. Эти превращения имеют более сложный характер и, как указывалось выше, здесь имеет значение изменение в поведении электронов.

Мартенситные переходы. Особый вид превращений представляют так называемые мартенситные переходы, иногда называемые бездиффузионными, при которых происходит сдвиг одной или нескольких атомных плоскостей на сравнительно короткие расстояния, меньшие, чем межатомные. Во время таких сдвигов связь между плоскостями не нарушается. Превращение не распространяется на весь кристалл одновременно, а затрагивает лишь небольшие его участки в определенной последовательности. Такой механизм полиморфного превращения сопровождается нарушением поверхности кристалла.

* Структура, характеризующаяся малыми координационными числами, является менее плотной, имеет более высокую энтропию и теплоемкость, более слабые межатомные связи и более высокую внутреннюю энергию,

§ 22. Изоморфизм и твердые растворы

У кристаллических веществ, обладающих однотипным химическим составом и близких между собой по физическим свойствам, нередко обнаруживается также значительное, а иногда и полное сходство кристаллических структур. Такие вещества называются изоморфными. Классическими примерами изоморфных кристаллов являются KH_2PO_4 и KH_2AsO_4 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Mg_2SiO_4 и Fe_2SiO_4 и многие другие.

Изоморфные вещества обнаруживают весьма характерное свойство, заключающееся в способности при совместной кристаллизации из растворов или расплавов образовывать вполне однородные кристаллы с переменным содержанием исходных компонентов. Подобные кристаллы можно считать, согласно Я. Вант-Гоффу, аналогичными растворам, но только называть их следует твердыми растворами.

Так, при кристаллизации водного раствора смеси хромовых и алюминиевых квасцов получаются вполне однородные кристаллы, имеющие форму правильных октаэдров, состав которых определяется той пропорцией, в которой были растворены первоначально обе исходные соли. Физические свойства полученных кристаллов, в частности их плотность, будут иметь промежуточные значения по сравнению со свойствами исходных солей.

Если обозначить через C — плотность кристаллов, через A и B — плотность исходных компонентов, через D и $(100 - D)$ — процентное их содержание в смеси, то получим:

$$C = \frac{DA + (100 - D)B}{100},$$

т. е. результирующая плотность оказывается в прямой зависимости от пропорции компонентов, входящих в твердый раствор, — хромовых и алюминиевых квасцов. Подобные же однородные кристаллы могут быть получены из расплавов силикатов Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 и т. д.

Детальные кристаллохимические исследования показали, что изоморфизм у ионных кристаллов различного состава наблюдается в тех случаях, когда они имеют сходные формулы и у соответствующих ионов обоих веществ заряды одинаковы по знаку, а степень поляризации не выходит за известные пределы.

В некоторых случаях изоморфные отношения наблюдаются между кристаллами, у которых близки объемы и природа замещаемых ионов или радикалов, но формальное сходство уже не столь очевидно. Таковы, например, изоморфные пары BaSO_4 и KClO_4 , KFeSO_4 и SrSO_4 и т. д.

Вопросы теории изоморфизма, весьма важные для понимания состава и природы минералов, были детально и глубоко разработаны В. М. Гольдшмидтом, В. И. Вернадским и А. Е. Ферсманом.

Наибольшее значение в минералогии имеют следующие виды изоморфизма:

а) изовалентный изоморфизм при образовании твердых растворов за счет взаимного замещения в кристаллической решетке ионов одного и того же заряда; примеры: KCl и KBr , $MgSiO_3$ и $FeSiO_3$ и т. п.;

б) гетеровалентный изоморфизм, когда замещаются ионы различной валентности, например в ряду $FeSO_3-SeBO_3$, где происходит замена групп $Fe^{2+}S^{4+} \rightleftharpoons Se^{3+}B^{3+}$ или $Na^{1+}Si^{4+} \rightleftharpoons Ca^{2+}Al^{3+}$.

Сумма зарядов взаимозамещаемых групп в указанных случаях одинакова для каждого члена изоморфного ряда. Второй пример относится к весьма важной для минералогии группе изоморфных известково-натриевых полевых шпатов, или плагиоклазов: $NaAlSi_3O_8-CaAl_2Si_2O_8$, — главной составной части изверженных горных пород.

В настоящее время выделяются работы в области анионного изоморфизма для минералов с бесконечными линейными, слоистыми и каркасными анионами, специфическими для силикатов, германатов, цирконатов, титанатов и пр. При наличии в структуре таких крупных катионов изоморфные замещения осуществляются преимущественно за счет анионных группировок (радикалов). Энергетические и структурные особенности подобного сложного изоморфизма в последние годы установлены в Институте химии силикатов АН СССР (Р. И. Гребенщиков, Н. А. Торопов).

Кристаллохимические подсчеты показывают, что образование непрерывных серий твердых растворов двух веществ наблюдается только в тех случаях, когда разница в размерах взаимно замещающих атомов, ионов или радикалов составляет примерно не более 15%. При больших различиях обычно получаются некоторые разрывы непрерывности, распад при образовании серий изоморфных твердых растворов. Определенное значение имеют и поляризационные свойства замещающих друг друга компонентов. Так, неизвестны случаи изоморфного замещения ионов меди и ионов натрия, несмотря на значительную близость их ионных радиусов ($Cu^{1+} = 0,96 \text{ \AA}$ и $Na^{1+} = 0,98 \text{ \AA}$). Отсутствие изоморфизма в соединениях данных элементов объясняется различным строением электронных оболочек этих ионов, что, в свою очередь, обуславливает различие их поляризационных свойств.

Существенную роль играют также внешние условия, в частности температура. Например, при совместной кристаллизации из расплавов $NaCl$ и KCl при высокой температуре, согласно С. Ф. Жемчужному, образуются вполне однородные твердые растворы. Однако при охлаждении твердый раствор распадается на самостоятельные мелкие кристаллики каждого из компонентов. Аналогичное явление распада твердых растворов, устойчи-

вых при высоких температурах, часто можно наблюдать в структурах природных минералов. Так, (кристаллы цинковой обманки (ZnS) нередко содержат закономерно ориентированные включения кристаллов пирротина $Fe_{1-n}S$, выделившихся в результате распада твердого раствора.) Подобные же структуры наблюдают в кали-натриевых полевых шпатах, ортоклазе и альбите, называемых в таких случаях пертитами и антипертитами.

Влияние давления на изоморфные замещения изучено лишь в самые последние годы. Так, Г Куллерудом было предложено термодинамическое уравнение изменения величины изоморфной смесимости с увеличением давления:

$$x_1 = xe \frac{\Delta\sigma(P - P_1)}{RT},$$

где x и x_1 — мольные доли растворенного вещества при давлениях P и P_1 ;

e — основание натуральных логарифмов;

$\Delta\sigma$ — разница в молярном объеме изоморфной примеси;

RT — произведение газовой постоянной на абсолютную температуру, при которой изучается образование изоморфного твердого раствора.

Увеличение координационного числа по мере повышения давления на примере KF показало, что величина давления, при которой обычная модификация с решеткой типа NaCl превращается в структуру CsCl (координационное число 8), линейно возрастает с повышением температуры. Соответственно изменяется изоморфная смесимость KF и CsCl. Таким образом, увеличение координационного числа с повышением давления приводит к полиморфным превращениям компонентов и образованию новых серий изоморфных твердых составов. Так, оливины Fe_2SiO_4 , Ni_2SiO_4 превращаются в шпинели, кварц переходит в коусит и стишовит; в последнем кремний находится в шестерной координации и структура соответствует рутиловой (TiO_2).

Наряду с полной изоморфной смесимостью очень часто можно наблюдать также образование изоморфных твердых растворов ограниченной концентрации. В этом отношении показателен изоморфный ряд карбонатов двухвалентных металлов — кальцита ($CaCO_3$), магнезита ($MgCO_3$), сидерита ($FeCO_3$) и смитсонита ($ZnSO_3$), кристаллизующихся в формах ромбоэдров.

(Кристаллическая структура кальцита может быть представлена в виде двух ромбоэдрических решеток, образованных ионами Ca^{2+} и CO_3^{2-} и как бы вдвинутых одна в другую.) В связи с существенными различиями в ионных радиусах $Mg^{2+} = 0,78 \text{ \AA}$ и $Ca^{2+} = 1,04 \text{ \AA}$ у карбонатов этих металлов наблюдается весьма слабо выраженная способность к образованию твердых растворов. Кристаллы кальцита обычно содержат весьма незначительные изоморфные примеси $MgCO_3$, а кристаллы магнезита —

лишь небольшие количества CaCO_3 . Более близкие между собой размеры ионов Mg^{2+} и Fe^{2+} (0,80 Å), напротив, вызывают и большую взаимную растворимость карбонатов в кристаллическом состоянии.

(Структурные различия (размеры ионов и величины углов ромбоздров) у кристаллов карбонатов магния и кальцита настолько велики, что в этом ряду карбонатов наблюдается не только ограниченная взаимная замещаемость, но и образуется совершенно индивидуальное соединение с особой симметрией кристаллической решетки — карбонат типа двойной соли, называемый минералом доломитом ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)

Интересны опыты, показавшие, что кальцит с координационным числом $\text{Ca} = 6$, способный в очень ограниченном масштабе растворять в себе карбонаты Mn , Fe , Mg , превращается при высоких давлениях в ромбический арагонит, где координационное число $\text{Ca} = 9$, изоморфизм которого проявляется с карбонатами, содержащими более крупные катионы Sr , Ba , Pb , что подтверждает высказанное выше положение. Это явление кажется парадоксальным, противоречащим принципу А. Ле Шателье. Однако, если допустить, что относительное увеличение размера катиона в действительности сопровождается большим уменьшением размера аниона и отношение $R_i K / R_i A$ будет повышаться при высоких давлениях, то катион и анион, сжимаясь, уменьшают свои размеры. Согласно В. В. Щербине, дело заключается в том, что атом металла, теряя валентные электроны, превращается в катион, уменьшая свой размер. Атом же неметалла, приобретая электрон, наоборот, увеличивает свой размер. Соответственно повышается и сжимаемость у катиона, что приводит к возрастанию отношений размеров катиона к аниону (аналогичные явления наблюдаются в результате изменения величины координационного числа).

§ 23. Твердые растворы второго рода. Дефектные решетки

Образование твердых растворов в ряде случаев происходит и при отсутствии изоморфизма компонентов. В этом отношении несомненный интерес представляет связь таких своеобразных твердых растворов (второго рода) с отклонениями от геометрически правильного (без пропусков) распределения атомов или ионов по отдельным узлам пространственной решетки. Подобные отклонения представляют дефекты кристаллической решетки. Приведем наглядный пример из минералогии сульфидных руд. Так, у магнитного колчедана (Fe_{1-x}S) постоянно наблюдается некоторый переменный избыток серы по отношению к железу. По мере увеличения содержания серы постепенно снижается плотность кристаллов, как показано на рис. 51.

Элементарными расчетами доказано, что уменьшение плотности в данном случае не может быть обусловлено замещением

атомов железа атомами серы в определенных узлах кристаллической решетки. По-видимому, здесь имеет место образование твердого раствора вычитания с пустыми вакантными узлами в решетке. Это подтверждается химическими методами и рентгеноструктурным анализом.

Исследования последних лет также показывают, что с повышением давления увеличивается способность кристаллов к образованию также твердых растворов внедрения и размещения при этом дополнительных атомов или ионов в пустотах и междоузлиях кристаллической решетки (с увеличением пределов их устойчивости).

§ 24. Дефекты строения кристаллов

Как природные, так и синтетические кристаллы часто содержат многочисленные и разнообразные дефекты, имеющие большое значение для их технического применения в различных оптических, лазерных, пьезоэлектрических и других приборах и аппаратах.

Дефекты атомных или молекулярных размеров могут быть подразделены на следующие:

- 1) вакансии;
- 2) дислокации;
- 3) мозаичное строение кристаллов.

1. Вакансии, или вакантные места. Такие дефекты в кристаллической решетке возникают вероятнее всего в результате сильных тепловых колебаний, которые выбивают ионы из их узловых положений в решетке и создают возможность миграции частиц по вакансиям или междоузловым позициям. Симметрия кристалла в таких случаях сохраняется лишь благодаря тому, что некоторое определенное число эквивалентных кристаллографических положений статистически замещается меньшим числом атомов.

Учение о свободных узлах кристаллической решетки и атомов, расположенных в междоузлиях, было развито в работах Я. И. Френкеля, В. Шоттки, У. Вагнера и других ученых. Это учение имеет важное значение в физике твердого тела и практическом использовании кристаллов.

В настоящее время описаны многие разновидности основных типов вакансий. Существенно то, что атомы, окружающие вакансию, вызывают изменения в строении некоторой области

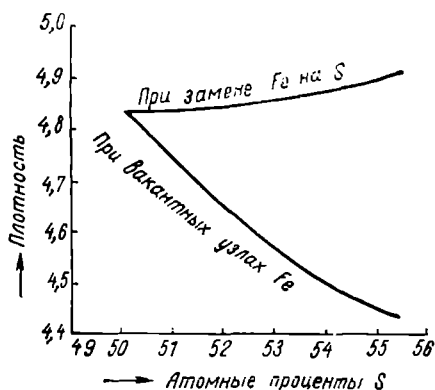


Рис. 51. Расчет решетки магнетитного колчедана ($Fe_{1-x}S$)

вблизи вакансии. Точно так же влияет внедрение дополнительного атома в междоузлие.

2. Дислокации. Они представляют собой линейные дефекты в строении кристаллической решетки, которые возникают по различным причинам: либо в процессе роста кристалла при ориентированном (по одному направлению) накоплении вакансий, либо в результате механических деформаций преимущественно сдвигового характера. По геометрическому строению различают:

а) краевые дислокации, образованные укороченными плоскими сетками кристаллической решетки (аналогично точечному дефекту область решетки, прилегающая к дислокации, оказывается несколько искаженной);

б) винтовые дислокации, обусловленные весьма незначительным отклонением плоскостей решетки от строго параллельного взаимного расположения по закону винта.

Наличие дислокаций в кристаллах снижает механические свойства (например, твердость).

В отношении возможностей увеличения прочности монокристаллов путем ликвидации дислокаций весьма интересный успех достигнут при изготовлении нитевидных кристаллов, иногда называемых вискер а м и, что в дословном переводе обозначает «кошачьи усы». Такие «усы» в сотни раз прочнее массивных деталей, изготовленных из того же самого материала. Так, прочность массивного железа при разрыве — около 30 кг/мм^2 , а железного «уса» (диаметром 15 мк) достигает 1400 кг/мм^2 .

В настоящее время проводятся большие работы по изготовлению вискеро в из окиси алюминия, карборунда и многих других керамических материалов. Интересны также композиционные материалы, получаемые сочетанием вискеро в с матрицами, играющими роль компенсаторов упругих напряжений, — например, запрессованием корундовых «усов» в более пластичные медь или бронзу.

Выявление дислокаций в кристаллах производится разнообразными физическими и химическими методами: съемкой рентгенограмм по методу неподвижного кристалла, измерением зарядов на дислокациях в процессе деформации, избирательным травлением, электронографией, поляризационно-оптическим методом и т. д.

3. Мозаичное строение кристаллов. Изучение характера расположения пятен на рентгенограммах образцов монокристаллов показывает, что они не вполне монолитны; структура их формируется как бы из мозаики, образуемой мелкими, примерно параллельно ориентированными блоками. Каждый блок содержит многие тысячи элементарных ячеек кристалла. Блоки ориентированы не строго параллельно, образуя между собой углы в несколько секунд или даже минут. В некоторых случаях границы между отдельными блоками образуются в результате

выстраивания дислокаций в определенном порядке. Получаются своеобразные дислокационные стенки; таким образом, блоки, образующие мозаику, можно рассматривать как отдельные области кристалла, разграниченные этими стенками.

Как показывают наблюдения в электронном микроскопе, а также ориентированные рентгенограммы, линейные размеры блочных областей находятся в пределах $5 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ см.

Рассмотренные дефекты строения — вакансии, дислокации и блоки структурной мозаики — представляют собой тонкие, субмикроскопические дефекты строения монокристалла. Существуют и более грубые нарушения структуры: поры, трещины, шероховатые, огрубленные грани, царапины, механические включения — все они в той или иной степени снижают качество технических монокристаллов. Некоторые из них рассматриваются в следующем параграфе, посвященном описанию явлений роста и растворения монокристаллов.

§ 25. Возникновение и рост кристаллов

Кристаллы могут образовываться из жидких, газообразных и твердых фаз. Ниже кратко описаны известные в настоящее время способы образования кристаллов.

1. Кристаллизация из растворов (водных и безводных). При такой кристаллизации растворитель отдает избыток растворенного в нем вещества, т. е. выпадение кристаллов может происходить только из пересыщенных растворов. Пересыщение же раствора может быть вызвано различными причинами: выпариванием растворителя, введением в раствор веществ, понижающих растворимость получаемых кристаллов, изменением давления и изменением температуры.

Растворимость большинства веществ (медного купороса — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, сегнетовой соли — $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, квасцов — $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и т. д.) с понижением температуры падает. Они имеют положительный температурный коэффициент растворимости (т. к. р.).

Вещества, растворимость которых понижается с повышением температуры, т. е. имеющие отрицательный температурный коэффициент растворимости, встречаются редко. Примером могут служить сильвин (KCl), сульфат лития ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и т. д. Некоторые вещества (поваренная соль — NaCl) имеют температурный коэффициент растворимости, близкий к нулю; поэтому при выращивании монокристаллов таких веществ метод изменения температуры непригоден.

В природе очень широко распространены процессы кристаллизации из растворов. Результатом их являются мощные отложения всевозможных солей на дне озер и периодически высыхающих заливов (Кара-Богаз-Гол, оз. Эльтон, Баскунчак и другие, залежи каменной соли в Донбассе, Соликамские месторо-

ждения калийных солей и т. д.). Этим же процессам обязана своим происхождением значительная часть морских осадков.

Искусственная кристаллизация из растворов производится в исследовательских лабораториях и на химических заводах.

2. Кристаллизация из расплавов. Процессы кристаллизации из расплавов происходят при охлаждении вещества до точки его затвердевания. Так, в природе, в результате застывания огненно-жидкого расплава — магмы, возникли огромные массивы кристаллически-зернистых, глубинных и излившихся горных пород (граниты, диориты, габбро, диабазы и т. д.)

В технике кристаллизация из расплавов нашла воплощение в пирометаллургическом методе получения металлов.

3. Кристаллизация из газообразного состояния (возгонкой). При данном способе кристаллы образуются непосредственно из пара и газа, минуя жидкую фазу. Такие процессы могут быть вызваны или резким понижением температуры, или резким повышением давления.

В природе кристаллизация из газообразного состояния происходит при извержениях вулканов, когда выделяющиеся вулканические газы проникают в сухие трещины, где охлаждаются и кристаллизуются (сера — S, поваренная соль — NaCl, сильвин — KCl и т. д.). Из паров образуются снежинки, иней и морозные узоры на оконных стеклах.

В технике методом возгонки получают, например, кристаллический магний (Mg) и карборунд (SiC), используя для этого $MgCl_2$, Si, Cl, находящиеся в газообразном состоянии.

В химической промышленности возгонка применяется для отделения и очистки таких препаратов, как йод, нафталин, камфара.

Белые налёты аммонийных солей, покрывающие банки и вытяжные шкафы в химических лабораториях, также являются результатом возгонки. Для ряда элементов (серы, ртути, мышьяка, сурьмы и др.) цвет получаемых при их нагреве возгонов, осевших на холодных частях стеклянных трубок или крышках тиглей, является диагностическим признаком.

4. Кристаллизация из твердого состояния. Характерным примером такой кристаллизации может служить образование кристаллов из аморфного состояния — закристаллизованных стекол (искусственных и природных вулканических лав). В ряде случаев с течением времени прозрачные искусственные, а также вулканические стекла мутнеют в результате образования в них многочисленных мельчайших кристалликов.

Процессы кристаллизации из твердого состояния используют при получении крупнокристаллических агрегатов или даже крупных монокристаллов металла из его тоннокристаллических агрегатов. Для этого металл подвергают различным термическим обработкам и деформациям (например, растяжению).

В природе процессы кристаллизации из твердого состояния наблюдаются на контактах карбонатных горных пород (известняков, доломитов) с магматическими горными породами (гранитами). В результате перекристаллизации под воздействием высокой температуры и давления мелкозернистые известняки переходят в крупнокристаллические мраморы.

С явлениями рекристаллизации связаны и такие природные процессы, как метасоматоз — замещение одних кристаллов горной породы другими; при этом растворение старых кристаллов и образование новых происходят почти одновременно, порода остается в твердом состоянии.

5. Зарождение кристаллов. Основным условием зарождения и роста кристаллов является переохлаждение или пересыщение, для чего необходимо удалить из кристаллизующейся среды твердые частицы. С этой целью жидкость подвергают нагреву значительно выше температуры плавления, фильтруют и защищают от проникновения в нее твердых частиц (пылинок) извне.

Зарождение кристаллов может быть самопроизвольным или вынужденным. В последнем случае требуется затравка, вводимая извне. В качестве затравок используются как мельчайшие кристаллики самого кристаллизующего вещества, так и близкие к нему по строению частицы других твердых веществ.

Если поместить пересыщенный раствор в герметически закрытый сосуд и удалить из него все зародыши кристаллов, то он может сохраняться в незакристаллизованном состоянии неопределенно долгое время. Однако пересыщение раствора имеет некоторый предел, при нарушении которого непременно произойдет самопроизвольная кристаллизация.

На зарождение кристаллов влияют также следующие факторы:

а) характер стенок сосуда (геометрическая форма, наличие неровностей — трещинок, каналов), в котором происходит кристаллизация;

б) электрические и магнитные поля, способствующие кристаллизации;

в) ионизирующее излучение (γ -излучение радия), приводящее к увеличению числа центров кристаллизации;

г) ультразвук, значительно ускоряющий процесс кристаллизации;

д) число предшествующих опыту операций — «обработок». Выращенные из раствора кристаллы подвергаются растворению в новой порции того же растворителя, а затем из полученного раствора вновь выращиваются кристаллы, которые снова подвергаются растворению, и т. д.

Скорость зарождения кристаллов снижается при увеличении числа чередующихся операций.

6. Рост кристаллов. Кристаллы растут в результате отложения новых слоев вещества; при этом каждая грань кристалла перемещается параллельно самой себе в направлении нормали — перпендикуляра, проведенного к грани из точки зарождения, т. е. нормаль указывает направление роста грани. Таким образом, скоростью роста некоторой грани называется *величина нормального к ее плоскости отрезка, на который данная грань перемещается в единицу времени*. Так как при росте кристалла грани его перемещаются параллельно самим себе, то *углы между двумя любыми гранями растущего кристалла остаются постоянными* (закон постоянства двугранных углов).

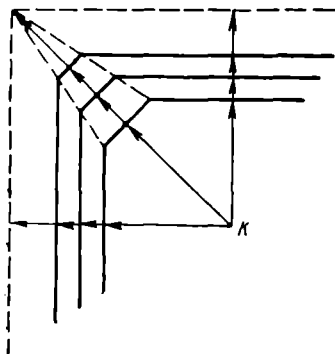


Рис. 52. Схема образования вершин и ребер кристалла

Вследствие того, что скорость роста различных граней неодинакова, некоторые грани кристалла увеличиваются в размерах, другие же постепенно уменьшаются и даже исчезают (рис. 52).

Наибольшее влияние на скорость нарастания граней оказывает их так называемая наибольшая ретикулярная (сетчатая) плотность. Согласно О. Браве, на кристаллах преобладают грани, соответствующие плоским сеткам с наибольшей ретикулярной плотностью.

Таким образом, грани с наибольшей ретикулярной плотностью чаще всего обладают наименьшими скоростями роста. Медленный рост граней обычно способствует увеличению их поверхности, их разрастанию. Такие грани становятся в кристалле доминирующими; это объясняется тем, что в плоских сетках с большой ретикулярной плотностью преобладают силы, действующие между атомами в плоскости самой сетки (тангенциальные силы). Силы же, которые вызывают притяжение атомов из окружающего раствора, нормальные к плоским сеткам, проявляются значительно слабее. В плоских сетках, имеющих малую ретикулярную плотность, превалируют нормальные силы.

§ 26. Зонарные кристаллы

В тех случаях, когда при росте кристалла состав окружающего его раствора меняется, кристалл приобретает зонарное строение. Нарастающие новые слои образуют так называемые зоны роста, которые могут отличаться друг от друга по окраске, прозрачности, наличию включений. Так, в кристаллах турмалина — $\text{Na}(\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_3[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_3]$ часто отчетливо видны различно окрашенные зоны: внутри бесцветные, затем

красные и, наконец, зеленые. Такая окраска объясняется различиями в химическом составе зон: красный цвет обусловлен примесями марганца, зеленый — хрома и т. д.

Зонарная структура свойственна и дымчатому кварцу (SiO_2), в котором наблюдается послойное распределение слабо и интенсивно окрашенных участков. В кристаллах каменной соли (NaCl) бесцветные слои нередко чередуются с окрашенными в синий цвет.

При выращивании кристаллов квасцов — $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ из сильно пересыщенного раствора, периодически меняя температуру, получают зонарные кристаллы, в которых чередуются прозрачные и менее прозрачные слои.

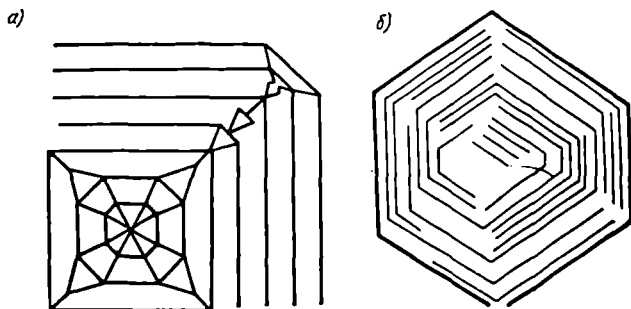


Рис. 53. Рост кристаллов
а — прерывная пирамида роста; б — зонарное строение кристаллов

Отдельные зоны в зонарных кристаллах располагаются параллельно определенным граням кристаллов, что позволяет воссоздать облик кристалла на отдельных стадиях его роста (рис. 53).

Как указывалось выше, при росте кристалла его грани перемещаются параллельно самим себе. Поскольку при этом размеры граней изменяются, то они образуют внутри кристалла как бы особую пирамиду — пирамиду роста (рис. 53, а). Вершиной такой пирамиды служит начальный центр кристаллизации, а основанием — сама грань. Аналогично зонам роста, пирамиды роста граней также часто отличаются друг от друга по химическим и физическим свойствам.

Единой теории образования реального кристалла в настоящее время не существует.

Согласно термодинамической теории А. Гиббса (1876) кристалл, находящийся в равновесии с собственным раствором, должен иметь форму, которая отвечает минимуму его суммарной поверхностной энергии при постоянном объеме.

По теории Ю. В. Вульфа (1901), «Минимум поверхностной энергии при данном объеме многогранника достигается при

таким взаимном расположении его граней, когда они удалены от одной и той же точки на расстояния, пропорциональные их капиллярным постоянным».

О. Фольмер (1926) объяснял рост кристаллов адсорбционным механизмом. Согласно его теории при соответствующем пересыщении частицы кристаллизующего вещества, достигнув поверхности, выделяют лишь какую-то часть своей скрытой теплоты. Благодаря потере некоторого количества тепловой энергии частицы, отлагающиеся на твердой поверхности, несмотря на их сильное взаимодействие с поверхностью кристалла, сохраняют значительную свободу движения по поверхности кристалла, т. е. могут по ней перемещаться. Совокупность перемещающихся частиц и представляет собой адсорбционный слой, расположенный между фиксированной «успокоенной» поверхностью растущего кристалла и прилегающим слоем раствора.

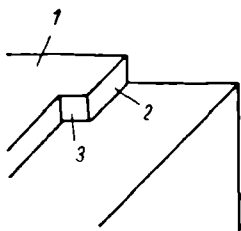


Рис. 54. Кристалл в стадии роста
1 — посадка частиц на грань; 2 — посадка частиц в двугранный угол; 3 — посадка частиц в трехгранный угол (по Касселю)

Особое место занимает молекулярно-кинетическая теория роста и растворения кристаллов, объясняющая явления роста с позиций атомно-молекулярных свойств поверхности кристалла. Теория эта разработана в 1927—1928 гг. В. Кассель и И. Н. Странским и исходит из роста идеально совершенных кристаллов, поверхность которых не деформирована. Такие идеально гладкие поверхности у кристаллов могут быть только при температуре абсолютного нуля и при незначительном пересыщении раствора. Грани же реальных кристаллов, рост которых происходит при температуре выше абсолютного нуля, обычно неровны, шероховаты, ступенчаты, покрыты ямками, бугорками, бороздками.

Согласно теории В. Кассель и И. Н. Странского, присоединение частиц при росте кристаллов происходит в том случае, когда выделяется наибольшая энергия.

На рис. 54 изображен кристалл, находящийся в стадии роста. Здесь наибольшее выделение энергии будет при посадке частицы в входящий трехгранный угол 3; когда частица садится в входящий угол 2, энергии выделяется меньше, и еще меньше будет ее выделяться, когда частица оседает на грань 1. Отсюда становится понятным, почему на какой-либо грани кристалла не образуется второй слой до тех пор, пока не сформирован полностью первый слой. Таким путем и возникают идеальные кри-

сталлы в виде выпуклых плоскогранных и прямореберных многогранников.

Нарушения правильного роста кристаллов могут быть следствием и так называемой дендритной формы кристаллизации. После образования в субмикроскопическом зародыше кристалла, имеющего правильную форму в соответствии со структурой кристаллической решетки, при дальнейшем росте правильность его очертаний нарушается, и он приобретает скелетную или дендритную форму. Возникновение дендритов происходит путем образования новых ветвей или утолщения имеющих.

§ 27. Структура граней кристалла

Чтобы получить наглядное представление о закономерностях, связанных с геометрически правильным внутренним строением кристаллов, на лабораторных занятиях по геометрической кристаллографии обычно используют модели идеально образованных кристаллов в виде выпуклых многогранников с плоскими гранями и прямыми ребрами. На самом же деле, как указывалось выше, грани реальных кристаллов не бывают идеально плоскими, так как при своем росте они покрываются бугорками, ямками роста, вициналями, спиральными структурами или растворениями и т. д.

Вицинали — грани, отклонившиеся целиком или частично от своего идеального положения. Причины их возникновения до сих пор еще полностью не выяснены. Согласно А. В. Шубникову, появление вициналей может быть объяснено расщеплением кристаллов во время их роста и сращиванием двух кристаллов. Расщепление вызывается механическими примесями, захваченными кристаллами при росте.

Советский ученый Г. Г. Леммлейн одним из первых обнаружил спиральное строение вициналей. Изучая рост кристаллов карборунда (SiC), он установил, что отложение вещества происходит по спирали (рис. 55), в центре которой имеется обычно какой-то дефект в виде винтовой дислокации, проявляющейся в незначительных смещениях мельчайших участков кристалла друг относительно друга.

В. Бартон, Н. Кобрер, Ф. Франк (1949) разработали особую теорию несовершенного роста кристаллов — теорию дислокаций, положив в ее основу явления винтовых дислокаций.

Комбинационная штриховка граней характерна для многих природных и искусственных кристаллов. Распола-

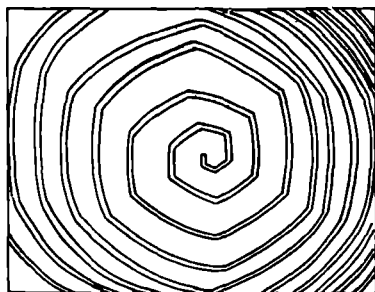


Рис. 55. Спираль роста

гается она обычно параллельно кристаллографическим ребрам (действительным или возможным — рис. 56).

Причина возникновения комбинационной штриховки разными авторами объясняется по-разному. Так, например,

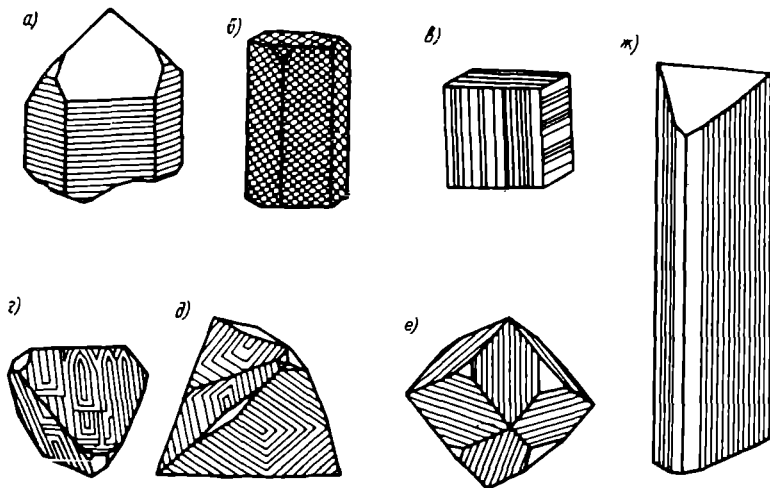


Рис. 56. Характерные штриховки на гранях кристаллов различных минералов

a — кварц (SiO_2); *б* — корунд (Al_2O_3); *в* — пирит (FeS_2); *г* и *д* — халькопирит (CuFeS_2); *е* — алмаз (C); *ж* — арсенопирит (FeAsS)

О. М. Аншелес механизм образования штриховки объясняет послойным нарастанием граней.

§ 28. Растворение и регенерация кристаллов

Если поместить кристалл в ненасыщенный раствор, то он будет растворяться. Процесс растворения кристалла вызывает притупление его вершин, искривление ребер, округление граней. Попадая снова в условия пересыщенного раствора, такой искаженный по форме кристалл приобретает свои обычные формы в виде выпуклого многогранника с плоскими гранями и прямыми ребрами. Говорят — кристалл регенерирует. Таким образом, явления регенерации прекрасно иллюстрируют одно из важнейших свойств кристаллов — способность самоограпаться.

Процессы растворения существенно разнятся от явлений роста.

Самые ранние стадии растворения кристаллов характеризуются появлением фигур травления на их гранях.

Фигуры травления представляют собой углубления (ямки) определенной формы с округлыми или многогранными контурами.

На последующей стадии растворения отдельные ямки могут сливаться, в результате чего поверхность кристалла кажется покрытой более или менее симметричными неровностями.

Особенно интенсивное растворение происходит в вершинах и ребрах, обуславливая общую закругленность форм.

Кроме того, большую роль играет и анизотропность кристаллов.

Различная скорость растворения кристаллических тел по неодинаковым направлениям заметна на многих кристаллических телах при их растворении.

Формы растворения кристаллов представляют особый интерес потому, что могут рассматриваться как один из источников сведений об условиях образования кристаллов.

При растворении иногда особенно четко выявляются дефекты строения кристаллов.

Помимо этого, скорость растворения граней кристаллов зависит от природы примесей и от характера их распределения в кристалле.

Наоборот, если мы поместим искаженный процессами растворения кристалл в соответственно пересыщенную среду, то будем наблюдать восстановление его нормальной плоскогранной и прямореберной формы.

Такое восстановление кристаллических многогранников носит название регенерации кристаллов.

Любой механически поврежденный или изуродованный кристалл, помещенный в подходящую среду, регенерирует.

Так, например, если из октаэдрической формы кристалла калиевых квасцов — $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ выточить шар и поместить его в соответствующий раствор, то в конце концов он примет вновь характерную октаэдрическую форму.

Исследования процессов роста, растворения и регенерации кристаллов имеют огромное практическое значение. Для получения разнообразных синтетических кристаллов необходимо знать как условия их зарождения и роста, так и растворения.

Возросшее за последние тридцать лет использование монокристаллов способствовало развитию многочисленных теоретических и экспериментальных работ в области изучения закономерностей роста и растворения кристаллов.

§ 29. Факторы, влияющие на внешний облик кристаллов. Концентрационные потоки

Идеальные кристаллы образуются при всестороннем и равномерном притоке питательных веществ к телу кристалла.

Как отмечалось выше, П. Кюри показал, что на кристаллах должны сохраниться только те элементы их собственной симметрии, которые совпадают с элементами симметрии окружающей среды. Так, в условиях идеального роста кристалла, когда

к нему со всех сторон устремляются струйки питающего вещества, среда обладает бесконечным количеством осей симметрии бесконечного порядка. В этом случае должны сохраниться и все оси симметрии кристалла, так как они обязательно совпадают с теми или иными осями среды. Следовательно, кристалл полностью сохраняет собственную симметрию и в связи с этим он развивается в виде идеально образованной формы.

Но в природных условиях подобная кристаллизация почти никогда не происходит. Поэтому среди природных кристаллов обычны искаженные формы, а также различные скульптурные усложнения на их гранях (штриховые узоры, бугорки и впадины роста и т. д.).

Над установлением зависимости между средой и формой кристалла много и плодотворно работали советские ученые Д. П. Григорьев [9, 10], В. А. Мокиевский, И. И. Шафрановский [29], А. В. Шубников и др.

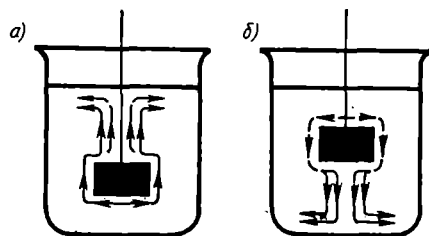


Рис. 57. Концентрационные потоки в пересыщенном (а) и ненасыщенном (б) растворах

Концентрационные потоки.

Как мы только что показали, в тех случаях, когда образование кристаллов происходит в идеальных условиях роста: медленно, при равномерном и всестороннем притоке вещества ко всем его граням, образуются правильные кристаллические многогранники. Обычно же среда, в которой растет кристалл, не сохраняет своей однородности. Соприкасающийся с растущим кристаллом пересыщенный раствор отдает ему некоторый избыток растворенного вещества, в результате чего около кристалла появляется зона менее пересыщенного или даже только насыщенного раствора; эта зона называется двориком кристаллизации. Температура в нем будет выше, чем в окружающем растворе, так как кристаллизация сопровождается выделением тепла.

Снижение концентрации и повышение температуры приводят к уменьшению удельного веса раствора внутри дворика кристаллизации, в результате чего жидкость отсюда будет подниматься вверх в виде восходящих потоков, называемых концентрационными потоками (рис. 57). При растворении кристаллов эти потоки, наоборот, направляются сверху вниз, ибо растворение кристалла вызывает увеличение концентрации раствора внутри дворика кристаллизации и повышение его удельного веса.

Возникающие при росте кристаллов концентрационные потоки оказывают значительное влияние на их форму. Растущий в пересыщенном растворе кристалл снизу соприкасается с более насыщенными слоями раствора, в то время как с боков и

сверху его омывают струйки менее насыщенных концентрационных потоков. В том случае, когда кристалл лежит на дне кристаллизатора, он будет быстрее расти в стороны и медленнее вверх; расти вниз ему мешает дно сосуда. Более равномерно растет кристалл, находящийся в подвешенном состоянии; при этом быстрее всего будут расти нижние грани, менее быстро — боковые и наиболее медленно — верхние.

Таким образом, наличие концентрационных потоков обуславливает образование искаженных форм кристаллов, уплощенных или вытянутых, т. е. развитых лишь в некоторых определенных направлениях.

При сильных концентрационных потоках может быть нарушена и однородность кристаллов, ибо такие потоки препятствуют нормальному развитию отлагающихся на них новых слоев.

Для уменьшения влияния концентрационных потоков на форму кристалла, его вращают с одной грани на другую и непрерывно перемешивают раствор.

Кроме концентрационных потоков, на форму кристалла влияют примеси в растворе, степень его пересыщения и температура, давление и некоторые другие факторы.

ФИЗИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Физические свойства кристаллов определяются в основном двумя факторами:

- а) природой химических элементов, входящих в их состав;
- б) взаимным расположением указанных элементов.

Кроме того, большую роль играет тип кристаллоструктурных связей.

Кристаллы, в отличие от аморфных веществ, характеризуются векториальностью физических свойств, которая в некоторых случаях подчиняется закону эллипсоида. Но чаще закономерности изменения физических свойств по различным направлениям носят более сложный характер. Примером может служить расположение векторов упругости в кристалле корунда — Al_2O_3 (рис. 58).

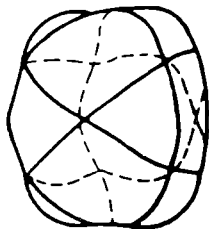


Рис. 58. Симметрия поверхности векторов упругости в кристалле корунда

Специфические физические свойства некоторых кристаллов позволяют широко их использовать в металлургии, радиотехнике, приборостроении, оптике и т. д. Так, например, кристаллы кварца (SiO_2), обладающие пьезоэлектрическим эффектом, применяются в радиотехнической промышленности (стабилизаторы частоты) и в дефектоскопии. Кристаллы рубина (Al_2O_3) используются для изготовления лазеров и т. д.

Ниже дано описание некоторых наиболее характерных физических свойств кристаллов.

§ 30. Механические и тепловые свойства кристаллов

1. Спайность. Способность кристаллов раскалываться (или расщепляться) по определенным плоскостям называется спайностью; при этом плоскости раскалывания получают зер-

кально-гладкими. Плоскости, по которым происходит раскалывание кристалла, называются плоскостями спайности. Они располагаются параллельно действительным или возможным граням кристалла.

Спайность прекрасно выражена у слюды, раскалывающейся при измельчении на тонкие блестящие листочки и пластинки. При измельчении кристаллов каменной соли (NaCl), свинцового блеска (PbS), кальцита (CaCO_3) получаются осколки с ясно выраженными плоскостями спайности (она проявляется в нескольких кристаллографических направлениях). В некоторых кристаллических веществах, например в кварце и апатите — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F})$, плоскости спайности или совсем не наблюдаются, или же обнаруживаются чрезвычайно редко.

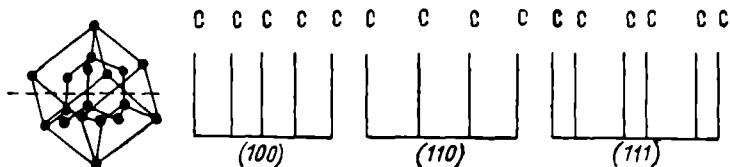


Рис. 59. Спайность и структура алмаза

Раскалывание кристаллов по спайности обуславливается характером сил химической связи, действующей между определенными плоскими сетками пространственной решетки кристалла. Геометрически закономерное ослабление этих сил может возникать из-за больших расстояний между сетками или вследствие изменения самого характера связи. Наиболее удаленные друг от друга плоские сетки одновременно максимально густо усажены атомами и ионами, т. е. обладают наибольшей ретикулярной плотностью; поэтому плоскости спайности и располагаются параллельно действительным или возможным граням кристалла.

На рис. 59 изображена структура решетки алмаза, а также приведены схемы взаимного расположения плоских сеток, параллельных различным кристаллографическим граням. Из этого рисунка можно легко установить, что наиболее взаимно удаленные плоскости соответствуют граням октаэдра с индексами (111), параллельно которым и наблюдается у алмаза спайность.

У кристаллических веществ более сложного химического состава в узлах пространственной решетки находятся атомы или ионы различной химической природы, и поэтому здесь придется различать плоские сетки, заполненные одинаковыми и различными атомами. Силы связи, действующие между плоскими сетками, в данном случае могут уменьшаться за счет взаимного притяжения атомов различной природы, расположенных в пределах одной сетки.

На рис. 60 изображена структура цинковой обманки (ZnS), геометрически аналогичная структуре алмаза. Однако здесь в пределах одних и тех же плоскостей находятся разноименные атомы (Zn и S), а потому силы связи между плоскостями

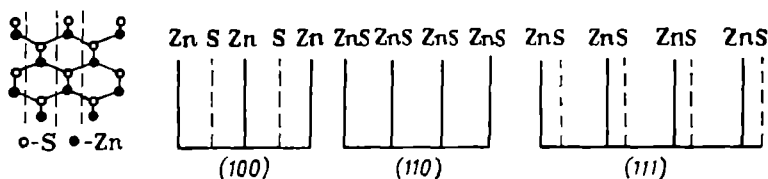


Рис. 60. Спайность и структура цинковой обманки

ослаблены и спайность развита по плоскости ромбического додекаэдра (110).

В табл. 11 приведены данные о спайности некоторых наиболее распространенных минералов.

Таблица 11

Примеры спайности минералов

| Кристаллическая форма спайности | Число плоскостей спайности | Углы между плоскостями спайности, град | Минералы |
|---------------------------------|----------------------------|--|--|
| Куб (100) | 3 | 90 | Каменная соль ($NaCl$) |
| Октаэдр (111) | 4 | 109 | Плавленый шпат (CaF_2) |
| Ромбический додекаэдр (110) | 6 | 120 | Цинковая обманка (ZnS) |
| Ромбоэдр (1011) | 3 | 105 | Кальцит ($CaCO_3$) |
| Пинакоид (001) | 1 | — | Слюда-мусковит — $KAl_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$ |

Спайность кристаллов имеет важное значение при использовании их в различных областях науки и техники. Так, например, если зерна кристаллов, применяемых в качестве абразивного материала, обладают хорошо развитой спайностью, то они быстро срабатываются, ибо при их измельчении в процессе шлифования получаются спайные пластинки с пониженной шлифовальной способностью. Пластинчатая структура некоторых минералов (например, графита или талька) позволяет применять их в качестве составных частей смазочных материалов.

2. Отдельность. Разрушение кристаллов нередко происходит также вдоль плоскостей отдельности, силы связи между которыми ослабляются не структурными особенностями кристаллов, а некоторыми внешними факторами — колебаниями температуры, давлением, двойникованием, посторонними включениями,

ориентированными вдоль определенных кристаллографических плоскостей.

Например, отдельность по плоскости пинакоида (0001), наблюдаемая у естественных кристаллов корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, возникает, по Н. В. Белову, в результате наличия включений в них мельчайших кристалликов диаспора.

Кристаллы синтетического корунда, не содержащие посторонних примесей, не обнаруживают скальвания по плоскости (0001).

3. Твердость. Под твердостью кристалла подразумевают степень его сопротивляемости внешним механическим воздействиям (царапанию, шлифованию, сверлению и т. д.). За меру твердости может быть принята работа, которая затрачивается на преодоление данного воздействия.

Существует много методов определения твердости кристаллов: путем вдавливания твердого, обычно алмазного наконечника под определенной нагрузкой в испытуемое тело; шлифованием его более твердыми абразивами; высверливанием в испытуемом образце отверстия вращающимся алмазным острием; нанесением царапины движущимся под определенной нагрузкой вдоль поверхности образца острием и т. д. Однако величины твердости, полученные различными методами, не всегда сопоставимы.

В минералогической практике чаще всего применяется простой метод приближенного определения твердости при помощи сопоставления испытуемого образца с эталонами так называемой шкалы Мооса* (табл. 12), включающей десять минералов.

Таблица 12

Шкала твердости Мооса

| Минералы | Твердость по шкале Мооса | Минералы | Твердость по шкале Мооса |
|--|--------------------------|---|--------------------------|
| Тальк — $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ | 1 | Полевой шпат (ортоклаз) — $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ | 6 |
| Гипс — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 2 | Кварц — SiO_2 | 7 |
| Кальцит — CaCO_3 | 3 | Топаз — $\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_2[\text{SiO}_4]$ | 8 |
| Плавиновый шпат — CaF_2 (флюорит) | 4 | Корунд — Al_2O_3 | 9 |
| Апатит — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$ | 5 | Алмаз — C | 10 |

Твердость минералов в шкале условно обозначается целыми числами. Минералы расположены таким образом, что каждый последующий может процарапать все предыдущие. Надо помнить, что обозначение твердостей по шкале Мооса имеет

* Фридрих Моос (1773—1839) — австрийский минералог.

условный характер, так как порядковый номер минерала этой шкалы не означает, во сколько раз один минерал тверже другого. Так, например, твердость алмаза по шкале Мооса равна 10, кварца — 7, а талька — 1. В то же время кварц, как показали более точные методы определения твердости, тверже талька в 3500 раз, а алмаз тверже кварца в 1150 раз. Определение твердости методом Мооса производится путем царапания. Более твердые, чем испытуемый образец, эталонные минералы оставляют на нем царапину; на более мягких сам испытуемый минерал прочерчивает царапину.

Из точных количественных методов определения твердости хрупких тел (к которым относится большинство минералов) в последние годы широко применяется метод определения микротвердости, разработанный советскими учеными М. М. Хрущевым и Е. С. Берковичем. В испытуемый образец под определенной нагрузкой вдавливаются острие маленькой четырехгранной алмазной пирамиды, и по величине получаемого при этом отпечатка судят о твердости минерала.

Прибор Хрущева — Берковича представляет собой микроскоп, на тубусе которого смонтированы осветитель и корпус для установки алмазной пирамиды. Столик микроскопа может поворачиваться на 180° так, что образец, вначале помещаемый непосредственно под острие алмазной пирамиды, после поворота переходит в поле зрения микроскопа, где и производится измерение полученного отпечатка. Алмазной пирамиде сообщают определенную нагрузку (от 2 до 200 г), в результате чего в образец вдавливаются ее острие, затем держатель поднимают и полученный отпечаток после поворота на 180° измеряют под микроскопом.

Микротвердость характеризуется числом твердости, представляющим собой отношение нагрузки к боковой поверхности полученного отпечатка.

Форма алмазной пирамиды подбирается с таким расчетом, чтобы число твердости H могло быть вычислено по формуле

$$H = 1,854 \frac{P}{d^2},$$

где P — нагрузка на острие, кг;

d — диагональ отпечатка, мм.

Прибор Хрущева — Берковича позволил значительно улучшить методику определения твердости. М. М. Хрущев уточнил также первоначальную шкалу Мооса, введя пятнадцать классов твердости вместо прежних десяти, что имеет важное значение для измерения особенно твердых минералов. В качестве характеристики класса микротвердости он предложил использовать величину $H_0 = 0,7 \sqrt{H}$, где H — число твердости.

В табл. 13 приведены сравнительные величины твердости минералов, определенные различными методами.

Твердости минералов, определенные различными методами

| Твердость по шкале Мооса | Минералы | Число твердости <i>H</i> , определенное на приборе Хрущева — Берковича | Класс твердости по М. М. Хрущеву | Число твердости по методу П. А. Ребнидера — сошлифовыванием* | Число твердости по методу нанесения царапин** |
|--------------------------|----------------------------|--|----------------------------------|--|---|
| 1 | Тальк | 2,4 | 0,9 | 1 | 1 |
| 2 | Гипс | 36 | 2,3 | 3 | 11 |
| 3 | Кальцит | 109 | 3,3 | 15 | 129 |
| 4 | Плавниковый шпат (флюорит) | 189 | 4,0 | 33 | 143 |
| 5 | Апатит | 536 | 5,7 | 74 | 517 |
| 6 | Полевой шпат (ортоклаз) | 795 | 6,5 | 117 | 975 |
| 7 | Кварц | 1 120 | 7,3 | 365 | 2 700 |
| 8 | Топаз | 1 427 | 7,9 | 626 | 3 420 |
| 9 | Корунд | 2 060 | 8,9 | 960 | 5 300 |
| 10 | Алмаз | 10 060 | 15,1 | — | — |

* Сошлифовывание минералов карборундовым диском, работающим под одинаковой нагрузкой, за разные промежутки времени.

** Алмазным острием, движущимся под определенной нагрузкой по поверхности образца.

Из иных методов определения твердости следует упомянуть о методе шлифования А. Розиваля, основанном на степени сопротивления минерала истиранию. Минерал шлифуется взвешенным количеством определенного абразива до тех пор, пока абразив полностью не сработается. Показателем твердости минерала по этому методу является потеря его веса.

Твердости минералов из шкалы Мооса, определенные методом Розиваля, указаны в табл. 14.

Таблица 14

Твердости минералов из шкалы Мооса, определенные методом Розиваля

| | Твердость по шкале Мооса | | | | | | | | | |
|--|--------------------------|------|------|------|------|----|-----|-----|-------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Относительная твердость шлифования, рассчитанная на твердость корунда, равную 1000 | 1/33 | 5/4 | 9/2 | 5 | 13/2 | 37 | 120 | 175 | 1 000 | 140 000 |
| То же, на твердость кварца, равную 100 | 0,03 | 1,04 | 3,75 | 4,17 | 5,42 | 31 | 100 | 146 | 833 | 117 000 |

Значения твердости могут быть выражены в виде особых фигур — розеток твердости. Для построения таких фигур из какой-либо точки на грани кристалла откладывают векторы,

выражающие в определенном масштабе значение твердости по данному направлению. Соединив концы векторов, получают характерные фигуры — розетки твердости. Симметрия этих фигур полностью соответствует симметрии грани.

На рис. 61 изображены кристаллы каменной соли (NaCl) и флюорита (CaF_2) с нанесенными на их гранях (100) и (111) розетками твердости.

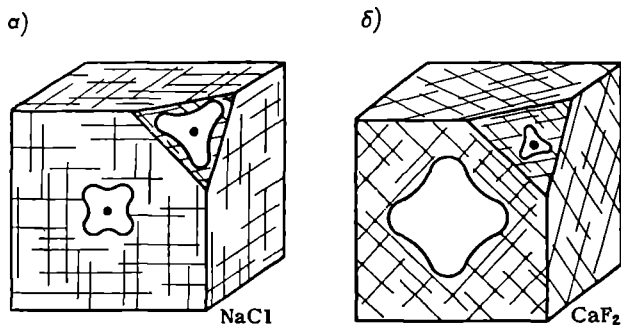


Рис. 61. Фигуры (розетки) твердости:

a — у каменной соли на плоскостях (100) и (111) — трещины спайности параллельны ребрам куба; *б* — у флюорита на плоскостях (100) и (111) — трещины спайности параллельны (111)

4. Тепловые свойства. Из тепловых свойств кристаллов наибольшее значение имеют теплопроводность и тепловое расширение

Теплопроводность. Простой опыт, заключающийся в том, что к поверхности кристалла, покрытой воском или парафином, прикасаются острием накалиной иглы, показывает векториальный характер теплопроводности кристалла. Образующаяся вокруг точки соприкосновения иглы и кристалла ямка расплавленного воска или парафина будет иметь форму круга или эллипса в зависимости от скорости распространения тепла от точки по разным направлениям в плоскости грани. Теплопроводность в кристалле определяется его симметрией и зависит от различных направлений.

На рис. 62 представлены фигуры плавления на гранях кристаллов высшей, средней и низшей сингоний. Как видим, на всех гранях куба эти фигуры имеют форму кругов, на гексагональной призме круг наблюдается только на гранях пинакоида, расположенных перпендикулярно L_6 , в то время как на всех гранях призмы мы имеем эллипсы. На гранях ромбического кристалла в виде кирпичика ($3L_23PC$), представляющего собой комбинацию трех пинакоидов, фигуры плавления всегда получают в виде эллипсов.

Теплопроводность кристалла может быть выражена и особыми фигурами — изотермическими поверхностями.

Для получения таких фигур надо мысленно поместить внутри кристалла точечный источник тепла и отложить по разным направлениям от него скорости распространения тепла за один и тот же промежуток времени.

Изотермические поверхности для кристаллов кубической сингонии (и аморфных тел) имеют форму шара, так как в них теплопроводность во всех направлениях одинакова.

Для кристаллов средней категории (тригональных, тетрагональных и гексагональных) поверхности, выражающие теплопроводность, имеют форму эллипсоида вращения (сфероида), получающегося вращением эллипса вокруг одной из его осей.

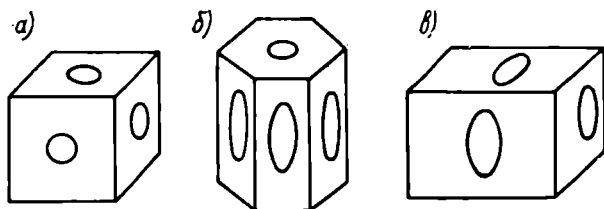


Рис. 62. Фигуры плавления на гранях куба (а); гексагональной призмы с пинакоидом (б), ромбической комбинации (е)

Ось вращения эллипса совпадает с L_3 , L_4 , L_{i4} , L_6 или L_{i6} и, следовательно, круговое его сечение располагается перпендикулярно одной из этих осей.

В кристаллах низшей категории (триклинных, моноклинных, ромбических) изотермическая поверхность выражается трехосным эллипсоидом, т. е. таким, в котором три взаимно перпендикулярные оси не равны между собой.

Анизотропия теплопроводности находится в прямой зависимости от структуры кристаллов, что особенно наглядно проявляется на кристаллах со слоистой структурой, т. е. имеющих хорошо выраженную спайность в одном направлении. Теплопроводность кристаллов значительно больше в направлениях, параллельных спайности, чем в перпендикулярных к ней.

В кристаллах с цепочечной структурой наибольшая теплопроводность совпадает с направлением цепочек.

Максимальная теплопроводность наблюдается в тех плоскостях и направлениях, в которых проявляются максимальные силы связи.

Теплопроводность кристаллов обычно выше, чем у аморфных веществ; кроме того, у кристаллов при подъеме температуры теплопроводность понижается, а у аморфных тел увеличивается.

5. Тепловое расширение. Если кристалл подвергать равномерному всестороннему нагреву, то он будет испытывать однородную деформацию в определенном направлении на

определенную величину. Относительное изменение длины кристалла в данном направлении при изменении температуры на 1°С называют коэффициентом линейного термического расширения в данном направлении.

Расширение кристаллов от нагрева с очень большой точностью может быть измерено интерференционным методом. Прозрачная клиновидная пластинка испытуемого кристалла освещается сверху пучком монохроматических световых лучей. В момент выхода этих лучей, отражающихся от верхней и нижней плоскостей пластинки, происходит их интерференция. Если лучи интерферируют в точке, где приобретают разность хода $\lambda/2$ (λ — длина волны примененного монохроматического света), то оба они будут взаимно погашены и в поле зрения возникнет темная полоса. Такие полосы будут размещаться в тех местах пластинки, где разность хода соответствует $\lambda/2$, $3\lambda/2$, $5\lambda/2$ и т. д. Если кристалл будет под воздействием теплоты расширяться, то расстояние между нижней и верхней плоскостями пластинки увеличивается, соответственно чему сместятся и темные полосы.

Подсчитывая число темных полос, проходящих через отметку на пластинке при ее нагреве, легко определить, на сколько единиц $\lambda/2$ увеличилась ее толщина.

Значение коэффициента линейного термического расширения α определяют по формуле

$$\alpha = \frac{n\lambda}{2b_c} (t_2 - t_1),$$

где b_c — толщина пластинки в точке измерения;

n — число полос, прошедших через отметку на пластинке;
 t_2 и t_1 — конечная и начальная температуры нагрева.

В табл. 15 приведены данные о термическом расширении некоторых минералов.

Таблица 15

Результаты измерения термического расширения кристаллов

| Минералы | Сингония (система) | Направление | Температура, °С | $\alpha = 1 \cdot 10^{-6}$ |
|-------------------------------|--------------------|----------------|-----------------|----------------------------|
| Кварц (SiO ₂) | Тригональная | L ₃ | 20 | 7,5 |
| | | L ₂ | 20 | 13,7 |
| Арагонит (CaCO ₃) | Ромбическая | (100) | 40 | 10,2 |
| | | (010) | 40 | 17,2 |
| | | (001) | 40 | 34,6 |

Явления термического расширения кристаллов также характеризуются векториальностью т. е. они анизотропны. Коэффициент термического расширения зависит от силы связи в кристалле. При одинаковом повышении температуры он будет тем больше, чем меньше сила связи между ионами или атомами.

Коэффициент термического расширения стеклообразного SiO_2 (кварцевого стекла) имеет весьма малое значение — всего лишь $0,54 \cdot 10^{-6}$, что придает особую устойчивость изделиям из этого материала по отношению к резким изменениям температуры.

Некоторые минералы с малыми значениями коэффициента термического расширения входят также в состав керамических масс, используемых в условиях резко изменяющихся температур.

§ 31. Магнитные свойства кристаллов

Степень магнитности кристаллов выражается магнитной восприимчивостью (κ), определяемой отношением магнитного момента единицы объема (намагниченности) к напряженности магнитного поля вдоль данного направления (H):

$$\kappa = \frac{I}{H}.$$

По величине магнитной восприимчивости кристаллы делятся на диамагнитные, парамагнитные и ферромагнитные.

Диамагнитные и парамагнитные кристаллы характеризуются относительно небольшими величинами магнитной восприимчивости, которая может иметь как положительные (парамагнитные вещества), так и отрицательные (диамагнитные вещества) значения.

Ферромагнитные кристаллы обладают сравнительно большой магнитной восприимчивостью, которая у них всегда положительна. Магнитные свойства кристаллов связаны с орбитальными движениями электронов вокруг атомных ядер, а также с вращением их вокруг собственных осей (спин). При этом ферромагнитные минералы характеризуются металлическим типом связи в кристаллической решетке, а парамагнитные и диамагнитные — ионным.

Диамагнитными свойствами обладают каменная соль (NaCl), кальцит (CaCO_3), вольфенит (PbMoO_4), лед (H_2O). По магнитной поляризуемости диамагнетики можно считать изотропными. Величина магнитной восприимчивости здесь не зависит от магнитного поля и представляет, таким образом, величину постоянную.

К кристаллам с парамагнитными свойствами, например, относятся природные минералы берилл — $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$, диоптаз — $\text{Si}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})$, сидерит (FeCO_3) и некоторые другие.

Ферромагнитными свойствами могут обладать лишь переходные элементы, имеющие недостаточные внешние электронные оболочки. Согласно Я. И. Френкелю, ферромагнетизм возникает вследствие обменного взаимодействия электронов недостроенных соседних атомов, что приводит к изменению

энергии системы. На ферромагнетизм сильно влияет величина внешнего магнитного поля.

Высокая магнитная восприимчивость ферромагнетиков связана с тем, что даже при приложении относительно слабых внешних магнитных полей в ферромагнитных кристаллах происходит параллельная ориентация магнитных моментов поля. По магнитным свойствам ферромагнитные кристаллы анизотропны — величина магнитной восприимчивости у них меняется с направлением, что проявляется даже в кубических кристаллах. Таким образом, в ферромагнитных кристаллах всегда можно найти направление, по которому кристалл намагничивается наиболее легко: у Fe — по (100), у Ni — по (111) и т. д.

К ферромагнитным относятся переходные металлы группы железа — α -Fe, Cu, Ni (с недостаточной $3d$ электронной оболочкой) и редкоземельные элементы — гадолиний, диспрозий и эрбий (с недостаточными $4f$ электронными оболочками). Ферромагнитностью обладают некоторые сплавы ферромагнитных элементов с неферромагнитными элементами, а также различные ферриты никеля, кобальта, марганца, цинка, кадмия (NiO , Fe_2O_3 , $CoO \cdot Fe_2O_3$ и т. д.).

Ферромагнитные свойства кристаллов широко используются в различных областях науки и техники. На магнитных свойствах минералов основаны некоторые методы обогащения руд (магнитная сепарация), поиски ряда минералов (магнетита — FeF_2O_4), а также диагностика отдельных минералов. Так как на ферромагнитные свойства кристаллов оказывают большое влияние механические напряжения и различные дефекты кристаллических структур, то они имеют значение и при анализе строения реальных кристаллов. В последние годы в радиоэлектронной технике все более широко применяются различные керамические магнитные материалы, состоящие из кубических ферритов никеля, кобальта, марганца, цинка, кадмия и редких элементов — гадолиния, иттрия и их твердых растворов. Особенно ценными радиотехническими свойствами обладают монокристаллы этих ферритов и их твердые растворы.

Большинство кристаллов проявляет магнитные свойства только при действии электромагнита. Для определения магнитности иногда применяют свободно вращающуюся магнитную стрелку, к концам которой подносят испытуемый кристалл, а для изучения характера магнитности используют особые крутящиеся весы А. К. Калашникова.

§ 32. Электрические свойства кристаллов

Электризацию кристаллов можно вызвать:

а) трением, в результате которого возникает трибоэлектричество;

б) механическими деформациями (сжатием, растяжением), возбуждающими пьезоэлектричество;

в) изменениями температуры (нагревом и охлаждением), результатом чего является пирозлектричество;

г) нагревом места соприкосновения двух кристаллов, вследствие чего иногда возникает термоэлектричество; такие пары тел называют термоэлементами или термопарами.

1. Пьезоэлектричество. Наиболее подробно явления пьезоэлектричества изучены на кристаллах кварца (SiO_2). Этот минерал кристаллизуется в тригональной сингонии и принадлежит к аксиальному виду симметрии (L_33L_2). При сжатии или растяжении кристалла кварца на концах каждой из двойных осей симметрии L_2 появляются разноименные электрические заряды — один конец L_2 заряжается положительным зарядом, а другой — отрицательным; при растяжении наблюдается обратное распределение зарядов. Разноименные электрические заряды возникают не на любых направлениях, а только на полярных.

Полярными называются направления, которые не связаны друг с другом элементами симметрии, т. е. не совмещаются один с другим при помощи этих элементов.

У кристаллов кварца полярными направлениями (электрическими осями) являются двойные оси симметрии $3L_2$, так как концы их не совмещаются при повороте вокруг L_3 на 120° . В связи с наличием тройной оси симметрии L_3 в кристалле один конец L_2 не равнозначен другому ее концу. Концы же оси L_3 могут быть совмещены при помощи двойных осей симметрии, расположенных к ней перпендикулярно. Оба конца L_3 равнозначны друг другу. Различие геометрических и физических свойств полярных направлений вызывается тем, что концы их отличаются не только геометрически, но и по строению. Очевидно, что полярные направления могут быть лишь в тех кристаллах, в которых отсутствует центр инверсии (C). При наличии центра инверсии концы любого направления кристалла совмещаются друг с другом. Таких видов кристаллов без центра инверсии имеется двадцать.

2. Пирозлектричество. Возбуждающееся в кристаллах в связи с колебаниями температуры, оно особенно характерно для кристаллов турмалина — $\text{Na}(\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_3[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_3]$, кристаллизующихся в тригональной сингонии и принадлежащих к планальному виду симметрии (L_33P). Полярной здесь является тройная ось симметрии L_3 , у которой при нагреве кристалла один конец электризуется положительно, а другой — отрицательно. Это наглядно было доказано еще в прошлом столетии опытом Кундта, который сводился к следующему. Поляризованный нагревом кристалл турмалина Кундт посыпал смесью порошков серы (S) и сурика (Pb_3O_4), предварительно просеиваемых через шелковое сито. При трении о шелк частицы серы приобретали отрицательные заряды, а частицы сурика —

положительные. В результате сера притягивалась к положительно заряженному концу кристалла, окрашивая его в желтый цвет, а сурик — к отрицательному, окрашивая этот конец в красный цвет (рис. 63).

Если снять имеющиеся заряды и охладить кристалл, то будет наблюдаться противоположный эффект: конец кристалла, заряженный ранее положительным электричеством, окажется заряженным отрицательно, и наоборот.

Пироэлектрические явления могут возникать только на кристаллах, обладающих особой полярной осью. К ним относятся десять видов симметрии, в которых нет центра инверсии, а также плоскостей и осей симметрии, расположенных косо или перпендикулярно относительно вертикальной оси.

Таковыми видами являются: L_1 ; L_2 ; L_3 ; L_4 ; L_6 ; P ; L_2P ; L_3P ; L_4P ; L_6P .

Электрические свойства кристаллов наряду с механическими и оптическими свойствами представляют большой научный и практический интерес.

По величине электропроводности твердые тела могут быть разделены на три основные группы: проводники, полу-

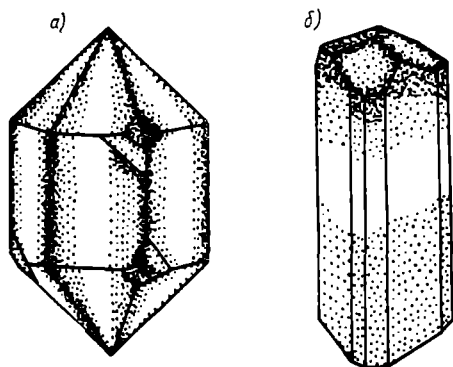


Рис. 63. Пироэлектрический эффект на кристаллах:

a — кварца; *b* — турмалина (по Кундту)

проводники и диэлектрики. Из этих трех групп полупроводники и диэлектрики могут быть как аморфными веществами, так и кристаллическими.

К аморфным веществам относятся неорганические стекла, ряд которых обладает полупроводниковыми свойствами. Однако такие свойства диэлектриков, как сегнетоэлектричество, пироэлектричество и пьезоэлектричество, присущи только кристаллам и не встречаются у аморфных веществ. Остановимся на них более подробно.

Одним из основных свойств любого диэлектрика является способность поляризоваться, т. е. образовывать электрическое поле определенной напряженности под воздействием внешнего электрического поля. Количественно поляризация оценивается диэлектрической проницаемостью, которая в большинстве кристаллических диэлектриков равна квадрату коэффициента преломления света. Исключение составляют кристаллы с высокой диэлектрической проницаемостью, превышающей квадрат коэффициента преломления света; в таких случаях, по мнению ряда ученых, проницаемость связана с возникновением

добавочного внутреннего тепла, направленного вдоль внешнего поля. Это, например, кристаллы рутила (TiO_2) и перовскита (CaTiO_3). Однако имеются кристаллы и твердые растворы, в которых поляризация не связана с наложением внешнего электрического поля, а является следствием структурных превращений, обусловленных либо тепловым, либо механическим воздействием.

К кристаллам, у которых поляризация связана со структурными превращениями, происходящими при переходе определенных температурных границ, относятся сегнетоэлектрики, получившие свое название от сегнетовой соли ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), у которой впервые была обнаружена поляризация подобного рода. Температура структурного перехода является определенной для каждого вида кристаллов и называется точкой Кюри. Выше этой температуры кристалл уже не будет сегнетоэлектриком, т. е. в нем не возникает самопроизвольная (спонтанная) поляризация.

При охлаждении кристалла ниже точки Кюри в нем возникает спонтанная поляризация, приводящая к появлению сверхвысокой диэлектрической проницаемости. Примером может служить метатитанат бария (BaTiO_3), обладающий при температурах выше точки Кюри (около 120°C) кубической структурой типа перовскита (CaTiO_3) и не являющийся сегнетоэлектриком выше этой температуры. При охлаждении ниже 120°C структура BaTiO_3 переходит в тетрагональную, что вызывает спонтанную поляризацию, причем на кривой зависимости диэлектрической проницаемости от температуры наблюдается острый пик ϵ при температуре перехода. Температурные зависимости сегнетоэлектриков, как правило, нелинейны, в отличие от кристаллов, в которых не наблюдается самопроизвольной поляризации и ϵ в которых возрастает либо падает при повышении температуры линейно.

Чтобы показать, насколько велика диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков, достаточно упомянуть, что, если ϵ ионных кристаллов находится в пределах 5—13 (кристаллы рутила — TiO_2 и перовскита — CaTiO_3 , обладающие несколько повышенной диэлектрической проницаемостью, имеют $\epsilon \approx 160 \div 130$), то ϵ метатитаната бария (BaTiO_3) при комнатной температуре составляет около 1500, а при температурах, лежащих вблизи точки Кюри, примерно 6000.

В последние годы открыты сегнетоэлектрические свойства у многих кристаллов, например метаниобата свинца (PbNb_2O_6), пирониобата кадмия ($\text{Cd}_2\text{Nb}_3\text{O}_7$) и целого ряда других.

Изучение электрических свойств кристаллов привело к практическому использованию в технике моно- и поликристаллических диэлектриков с высокими электрическими параметрами. Так, соединения на основе двуокиси титана, перовскита, двуокиси циркония, ниобатов и их смесей широко используются

в производстве высокочастотных конденсаторов, где диэлектриком служит рутиловая, циркониевая и иные виды керамики. Кристаллы кварца (SiO_2) и синтетические пьезоэлектрики применяются для генерирования ультразвуковых колебаний, как стабилизаторы в радиотехнике и т. д. Многие материалы на основе кристаллических соединений двуокиси кремния (SiO_2), окиси алюминия, бария, магния и другие применяются в качестве установочной керамики и изоляторов в радио- и электротехнике.

В настоящее время ведутся поиски и исследования новых диэлектрических материалов.

§ 33. Оптические свойства кристаллов

Оптические свойства широко применяются при исследованиях минералов и горных пород. Практическое значение этих свойств кристаллов в квантовых генераторах трудно переоценить. Элементарным актом излучения является переход структурных частиц (электронов, атомов, молекул и т. п.) из состояния с большим запасом энергии в состояние с меньшим запасом, с более высокого энергетического уровня на менее высокий, с выделением или поглощением, по М. Планку, квантов энергии:

$$E = h\nu_{ik},$$

где h — постоянная Планка;

ν_{ik} — частота излучаемого света.

Чем проще строение излучающей частицы, тем однообразнее излучаемые кванты. Спектры разреженных накаливаемых газов, состоящих из слабо взаимодействующих атомов, имеют линейный характер; спектры накаливаемых твердых тел состоят из множества очень близко расположенных друг к другу линий.

Для рассмотрения оптических свойств кристаллов возможно свет представлять в виде некоторого гармонического колебательного движения, волнообразно распространяющегося во все стороны от светящегося тела.

В световых колебательных движениях различают:

а) направление распространения колебаний, или направление светового луча;

б) направление колебаний (рис. 64).

Плоскостью колебаний служит плоскость, проходящая через оба эти направления. В оптически изотропных средах (характеризующихся постоянной скоростью распространения света во всех направлениях) направления колебаний точно перпендикулярны относительно светового луча, в анизотропных — распространение света носит более сложный характер. В случае распространения естественного света колебания совершаются в различных направлениях, перпендикулярных направлению распространения света. Здесь плоскость колебаний не-

прерывно и быстро меняется, как бы вращаясь вокруг луча. В поляризованном свете, обычно используемом при оптических исследованиях кристаллов, колебания совершаются в одной плоскости, в строго параллельном направлении (рис. 64).

Плоскость, перпендикулярная плоскости колебаний, называется плоскостью поляризации света.

Гармонический характер световых колебательных движений позволяет изображать явление распространения света в виде синусоидной кривой. Расстояние между ближайшими соответствующими точками этой синусоиды называется длиной

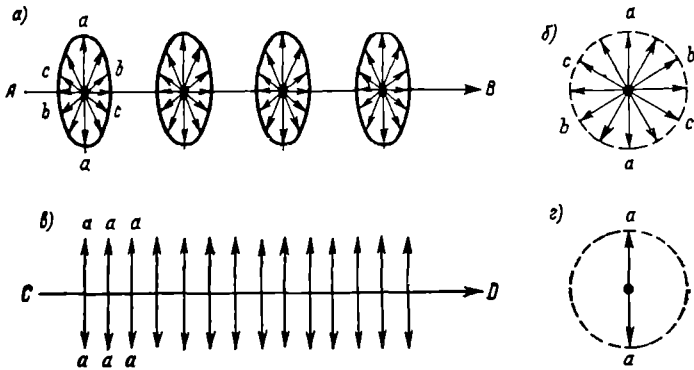


Рис. 64. Колебания естественного (а и б) и поляризованного (в и г) света

волны и обозначается греческой буквой λ . Если скорость распространения света обозначать через v , то

$$v = \lambda \nu,$$

где ν — частота колебательного движения, т. е. число колебаний, совершаемых излучением данной длины волны в одну секунду.

Частота колебаний определяет цвет монохроматического излучения. Так как скорость света в воздухе для всех лучей

Таблица 16

Приближенные значения длин волн (λ) в воздухе для характерных спектральных цветов видимой части спектра

| Цвет | λ , мик | Цвет | λ , мик |
|------------|-----------------|---------------|-----------------|
| Фиолетовый | 400—430 | Зелено-желтый | 500—530 |
| Синий | 430—480 | Желтый | 570—590 |
| Голубой | 480—500 | Оранжевый | 590—630 |
| Зеленый | 500—530 | Красный | 630—760 |

приблизительно одинакова, то поэтому и каждому цвету будет соответствовать определенная длина волны (табл. 16).

1. Преломление и отражение света. В оптически изотропных средах явление преломления света определяется только отношением скоростей прохождения света в среде падения v_1 и в среде преломления v_2 и измеряется при помощи показателя преломления n :

$$n = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin i}{\sin r},$$

где i — угол падения;

r — угол преломления.

Величина n — показатель преломления второй среды относительно первой. При соотношении $v_1 > v_2$ значение n будет больше единицы, а при $v_1 < v_2$ — меньше единицы (рис. 65).

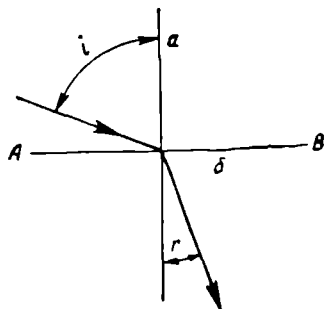


Рис. 65. Преломление света
 АВ — плоскость раздела сред падения и преломления света; i — угол падения; r — угол преломления

В первом случае $\sin i > \sin r$, соответственно чему луч, преломленный на границе двух сред, меньше отклоняется от перпендикуляра к поверхности раздела сред падения и преломления.

Во втором случае $\sin i < \sin r$, а потому при определенном значении угла падения i угол r становится больше 90° , т. е. свет отражается от поверхности раздела сред. Это явление называется полным внутренним отражением.

Максимальный угол падения $i_{\text{лп}}$, при котором наступает полное внутреннее отражение, называется предельным углом отражения. Очевидно, что для $i_{\text{лп}} n = \sin i / \sin r = \sin i$, так как $r = 90^\circ$

В том случае, когда показатель преломления данного вещества определяется относительно пустоты (или воздуха), скорости распространения света в которых практически очень мало различаются между собой, то говорят об абсолютном показателе преломления.

Абсолютный показатель преломления можно легко вычислить из относительного (определяемого на рефрактометре), исходя из следующих соотношений:

$$N = \frac{v_0}{v}, \quad n_1 = \frac{v_0}{v_1}, \quad n = \frac{v_1}{v},$$

где N — абсолютный показатель преломления вещества;

n — показатель, определенный относительно среды, абсолютный показатель которой равен N ;

v_0 — скорость распространения света в воздухе;

v — скорость распространения света в изучаемом веществе;

v_1 — скорость распространения света в среде падения (стекло прибора).

Таким образом, абсолютный показатель преломления данного вещества равен относительному, умноженному на абсолютный показатель стекла прибора.

2. Распространение света. Двупреломление лучей. Волновые поверхности. Световая энергия распространяется во все стороны от источника света. Если данный источник представить себе в виде светящейся точки, то поверхность волны можно построить, проведя из этой точки во все стороны прямые — векторы, пропорциональные скорости света в соответственном направлении, и соединив непрерывной поверхностью концы этих векторов. Если свет распространяется в изотропной среде, где скорость его не зависит от направления и где, следовательно, показатели преломления по всем направлениям сохраняют свое значение, поверхность световых скоростей и поверхность показателей преломления имеют сферическую (шаровую) форму.

В кристаллах низших и средних сингоний, а также в жидких кристаллах и многих других анизотропных материалах — волокнах растений и животных, закаленных стеклах, некоторых полимерах — не только скорости распространения света и показатели его преломления меняются с направлением, но и сами лучи в них раздваиваются. Из одного луча образуются два, каждый со своим показателем преломления.

Возникает, таким образом, новое и совершенно оригинальное явление двупреломления (двойного лучепреломления или преломления). Впервые оно наблюдалось на крупных кристаллах прозрачного кальцита (CaCO_3), названного исландским шпатом; оно было открыто датским ученым Эразмом Бартолином в XVII веке. Рассматривая через выколотую по спайности пластинку шпата изображение какого-либо мелкого предмета, точки или надписи на листе бумаги, мы получим его в удвоенном виде (рис. 66 и 67). Исследуя прошедшие через кристалл лучи, можно убедиться в том, что они поляризованы и соответствующие им световые колебания совершаются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

На кристаллах исландского шпата (CaCO_3) явление двойного преломления можно наблюдать невооруженным глазом, у других кристаллов оно выражено гораздо слабее и для его наблюдения требуются специальные приборы — поляризационный микроскоп или рефрактометр. Однако оно может быть обнаружено тем или иным способом у всех кристаллов, не относящихся к кубической сингонии.

Двойное преломление в оптически анизотропных кристаллах обуславливается одновременным распространением двух световых волн по каждому направлению, соответственно чему поверхности показателей преломления в таких кристаллах будут носить уже не одинарный, а двойной характер.

Непосредственные измерения на рефрактометре показывают, что для каждого кристалла исландского шпата двойная поверхность показателей преломления представляет собой сферу с вписанным в нее эллипсоидом вращения. Сферическая поверхность соответствует волне обыкновенного луча (o), распространяющейся во все стороны с одинаковой скоростью; эллипсоид вращения (сфероид) отражает волновую поверхность необыкновенного луча (e), меняющего скорость в зависимости от направления. Двойная поверхность показателей преломления показывает, что в данном случае в кристалле распространяются от источника света две световые волны: одна сферическая,

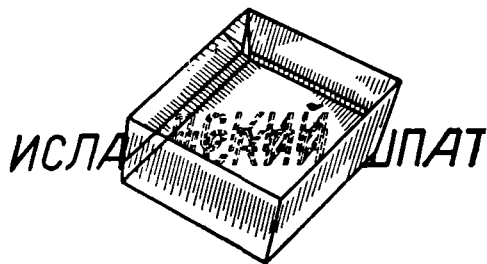


Рис. 66. Раздвоение надписи, расположенной под кристаллом кальцита — исландского шпата (CaCO_3)

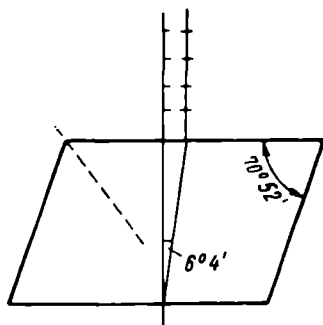


Рис. 67. Ход лучей в кристалле исландского шпата

отвечающая постоянному значению показателя преломления n_o , и другая, соответствующая переменному значению показателя преломления n_e .

Линия, соединяющая точки, в которых касаются указанные две поверхности, перпендикулярна круговому сечению эллипсоида. Световой луч, распространяющийся вдоль этой линии, не испытывает двойного преломления. *Направление в кристалле, по которому свет проходит, не двупреломляясь, называется оптической осью.*

В кристаллах средних сингоний (тригональных, тетрагональных и гексагональных) имеется одна оптическая ось, поэтому такие кристаллы называются оптически одноосными. Оптическая ось в них совпадает с осью высшего порядка — $L_3, L_4, L_{i4}, L_6, L_{i6}$.

Кристаллы низших сингоний (триклинные, моноклинные, ромбические) оптически двухосны. Расположение оптических осей в различных кристаллах низших сингоний постоянно.

В кристаллах средних сингоний наблюдаются два типа двойных поверхностей показателей преломления: эллипсоид вращения, вписанный в шар, где $n_o > n_e$, и шар, вписанный

в эллипсоид вращения, когда $n_e > n_o$. Первые кристаллы называют оптически одноосными отрицательными, вторые — оптически одноосными положительными.

Опытное изучение законов распределения величин показателей преломления у кристаллов низших сингоний (ромбической, моноклинной и триклинной) показывает, что характер двойных поверхностей преломления для них еще более сложен. Здесь, в частности, нет обыкновенных лучей, соответствующих шаровой волновой поверхности.

✓ **3. Оптическая индикатриса.** По предложению Г Френеля, для оптического анализа кристаллов обычно используют более простые одинарные поверхности, выводимые путем несложного

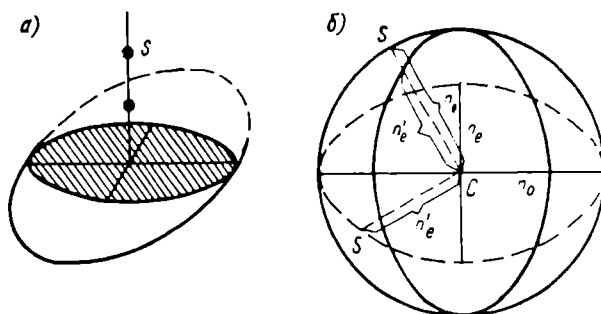


Рис. 68. Принцип построения индикатрисы (а) и поверхность показателей преломления и индикатриса (б)
 n_o — ось индикатрисы, соответствующая показателю преломления обыкновенной световой волны; n_e — ось индикатрисы, соответствующая показателю преломления необыкновенной волны

построения из двойных и называемые указательными оптическими поверхностями или индикатрисами кристаллов.

Оптические индикатрисы представляют собой одинарные поверхности световых волн, каждый радиус-вектор которых выражает преломление волны, совершающей свои колебания в направлении этого вектора. Оптические индикатрисы особенно удобны потому, что из них можно вывести оптические показатели преломления кристалла.

Индикатриса, или эллипсоид показателей преломления кристалла, строится так: величины двух показателей преломления для любого направления в кристалле принимают (откладывают) за главные полуоси эллиптического сечения индикатрисы, перпендикулярного данному направлению (рис. 68).

При использовании уже построенных индикатрис для определения показателей преломления в данном направлении S индикатрису надо рассесть через центр плоскостью, перпендикулярной вектору S, и измерить величины главных полуосей получающегося в разрезе эллипса. Одновременно следует отметить,

что полуоси эллиптического сечения индикатрис указывают также и направление колебаний световых волн, распространяющихся по нормальям (S) к данному сечению. На рис. 69, б сплошными линиями показан разрез двойной поверхности показателя преломления отрицательного одноосного кристалла.

Теоретически доказано, что индикатриса любого кристалла имеет форму эллипсоида. Это может быть либо эллипсоид с тремя равными осями — шар, либо эллипсоид вращения — сфероид, либо, наконец, эллипсоид с тремя неравными друг другу осями — трехосный эллипсоид.

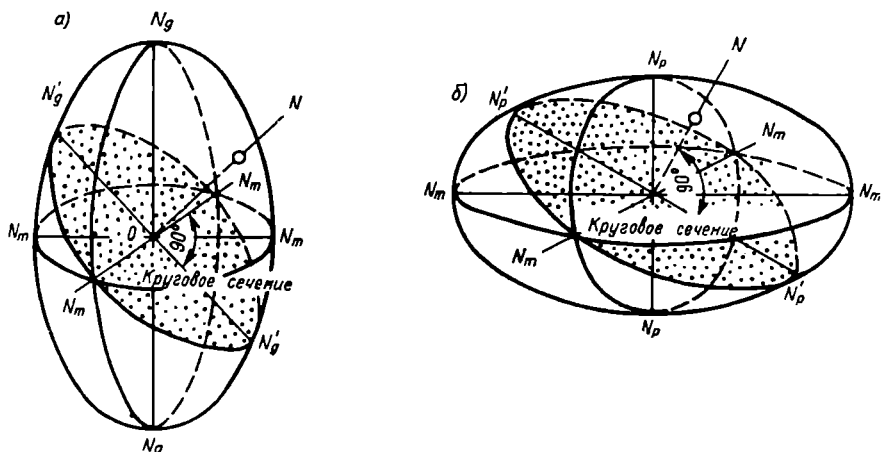


Рис. 69. Индикатрисы оптически одноосных кристаллов: а — положительного; б — отрицательного

Индикатриса в кристаллах кубической сингонии имеет форму шара. Эллиптические сечения здесь отсутствуют — кристаллы данной сингонии оптически изотропны. Лучи в них распространяются по всем направлениям с одинаковой скоростью, не дупреломляясь, и, следовательно, имеют один показатель преломления. Величиной, характеризующей шаровые индикатрисы, является их радиус, отвечающий показателю преломления n . Естественно, что относительно элементов симметрии кубических кристаллов шаровая индикатриса ориентирована безразлично.

Индикатриса в кристаллах тригональной, тетрагональной, гексагональной сингоний имеет форму эллипсоида вращения — сфероида, полученного вращением эллипса вокруг одной из его осей. При этом, если эллипсоид вращения образован вращением эллипса вокруг большей оси (N_g), он имеет вытянутую форму и отвечает оптически положительным кристаллам. Если же осью вращения эллипсоида служит меньшая ось (N_p), он имеет сплюснутую форму и отвечает оптически отрицательным кристаллам.

В эллипсоидах вращения все сечения являются эллипсами, кроме тех, которые расположены перпендикулярно оси вращения и представляют собой окружности.

Оси вращения эллипсоида в кристаллах средних сингоний совпадают с осями высшего порядка ($L_3, L_4, L_{i4}, L_6, L_{i6}$). Следовательно, круговые сечения индикатрисы таких кристаллов располагаются перпендикулярно осям симметрии высшего порядка, с которыми, как указывалось, совпадает в этих кристаллах и оптическая ось. Перпендикулярно круговым сечениям эллипсоида световые волны проходят, не двупреломляясь и не поляризуясь. Индикатриса кристаллов средних сингоний характеризуется двумя величинами — половиной оси вращения (N_g)

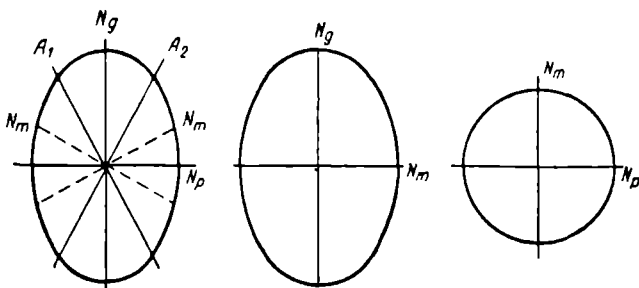


Рис. 70. Три главных сечения индикатрисы двухосного кристалла

эллипсоида и радиусом кругового сечения (N_p), выражающими наибольший и наименьший показатели преломления n_g и n_p .

В положительном эллипсоиде вращения, имеющем вытянутую форму (рис. 69, а), ось вращения совпадает с N_g , а радиусом кругового сечения служит N_p . В отрицательном эллипсоиде осью вращения является N_p , а радиусом кругового сечения — N_g . Следовательно, в положительном одноосном кристалле $n_o = n_p$, а $n_e = n_g$, в то время как в отрицательном $n_o = n_g$ и $n_e = n_p$.

В кристаллах триклинной, моноклинной и ромбической сингоний индикатриса имеет форму эллипсоида с тремя неравными взаимно перпендикулярными осями. Все три главные оси этого эллипсоида: N_g (наибольшая), N_m (средняя) и N_p (наименьшая) не равны между собой. Плоскости $N_g - N_p$, $N_g - N_m$, $N_m - N_p$, проходящие через главные оси индикатрисы, являются ее плоскостями симметрии; иногда эти плоскости называются главными плоскостями индикатрисы (рис. 70).

Наиболее важное значение в кристаллооптическом анализе имеет плоскость ($N_g - N_p$), перпендикулярно которой расположена ось N_m , называемая оптической нормалью двухосного кристалла. Сечения, проходящие через ось N_m , представляют собой эллипсы, у которых одна ось всегда есть N_m . Два

из этих сечений являются главными — это сечения $N_g - N_m$ и $N_m - N_p$, а остальные — промежуточными с осями $N_g - N_m$ и $N_m - N_p$. Так как $N_g > N_m$ и $N_p < N_m$, то в плоскости $N_g - N_p$ обязательно также будет лежать радиус-вектор, равный N_m .

Проведя сечение через вектор N_m и оптическую нормаль N_m , получим круговое сечение индикатрисы. Вследствие общей симметрии рассматриваемого эллипсоида таких круговых сечений будет два. Круговые сечения эллипсоида, как и в оптически одноосных кристаллах, весьма характерны в том отно-

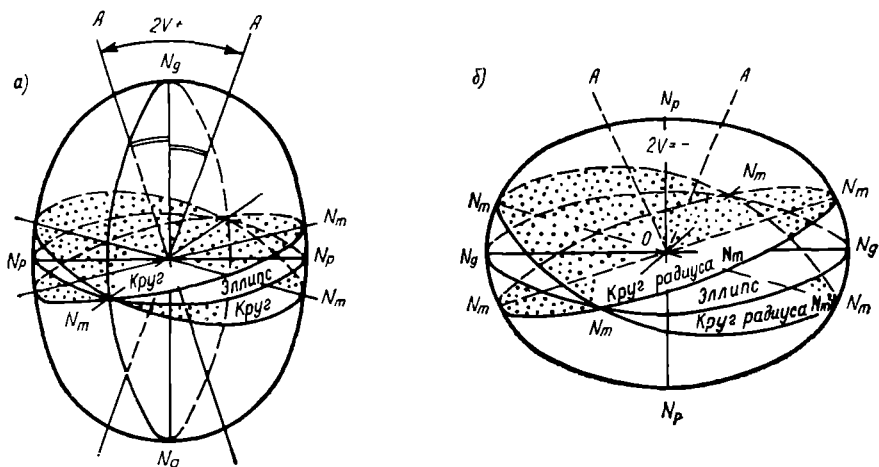


Рис. 71. Индикатрисы оптически двухосных кристаллов: а — положительного; б — отрицательного

шении, что перпендикулярно к ним не происходит двойного преломления, т. е. перпендикулярно к ним расположены две оптические оси (A_1 и A_2).

Главная ось эллипсоида, делящая пополам острый угол между оптическими осями, называется его острой биссектрисой (ОБ). Тупая биссектриса (ТБ) делит пополам тупой угол между оптическими осями.

Двухосные кристаллы называются оптически положительными в том случае, если острой биссектрисой является вектор N_g , и оптически отрицательными, — если вектор N_p (рис. 71). Острый угол между оптическими осями обозначается $2V$.

4. Оптическая ориентировка двухосных кристаллов. В кристаллах ромбической сингонии, характеризующихся прямоугольными кристаллографическими осями, последние совпадают с главными осями оптической индикатрисы.

В моноклинных кристаллах только одна кристаллографическая ось — II перпендикулярна двум другим — I и III, пересекающимся между собой под косым углом β , и поэтому в

них только одна главная ось индикатрисы совпадает с осью II . Две другие оси индикатрисы, хотя и лежат в сечении плоскости $I-III$, но не совмещаются с этими осями, образуя с ними некоторые углы. Здесь ось II совпадает с N_m , а N_g и N_p лежат в плоскости $I-III$, образуя косые углы с каждой из этих осей.

В триклинных кристаллах вообще отсутствуют прямые углы между кристаллографическими осями, вследствие чего не наблюдается совмещения последних с главными осями индикатрисы.

Исходя из изложенного, можно отметить, что при характеристике оптических свойств кристаллов различных сингоний количество наиболее важных оптических констант будет различно. Чем ниже симметрия кристалла, тем этих констант больше, что видно из следующего:

Кубическая сингония:

n — показатель преломления.

Тригональная, тетрагональная, гексагональная сингонии:

n_g — наибольший показатель преломления, в положительных кристаллах отвечающий n_e , а в отрицательных — n_o ;

n_p — наименьший показатель преломления, в положительных кристаллах отвечающий n_o , а в отрицательных — n_e ;

$n_g - n_p$ — величина двупреломления.

Оптический знак: положительный (+) или отрицательный (—).

Триклинная, моноклинная, ромбическая сингонии:

n_g — наибольший показатель преломления;

n_m — средний показатель преломления;

n_p — наименьший показатель преломления;

$n_g - n_p$ — величина двупреломления.

Оптический знак: положительный (+) или отрицательный (—). Угол оптических осей: $2V$.

5. Поляризационный микроскоп. Основным прибором для изучения оптических свойств кристаллов является поляризационный микроскоп, позволяющий исследовать оптические свойства мельчайших кристалликов размером до одного микрона (рис. 72). Такой микроскоп отличается наличием в нем особой поляризационной системы из двух призм Николя — поляризатора (нижнего николя) и анализатора (верхнего николя). Поляризатор предназначен для поляризации света, анализатор — для анализа явлений, происходящих при прохождении поляризованного света через исследуемое кристаллическое вещество.

Призма Николя, или николь, изготавливается из прозрачного кристалла исландского шпата ($CaCO_3$), распиленного по диагонали и склеенного при помощи специальной смолы (канадского бальзама), показатель преломления которой

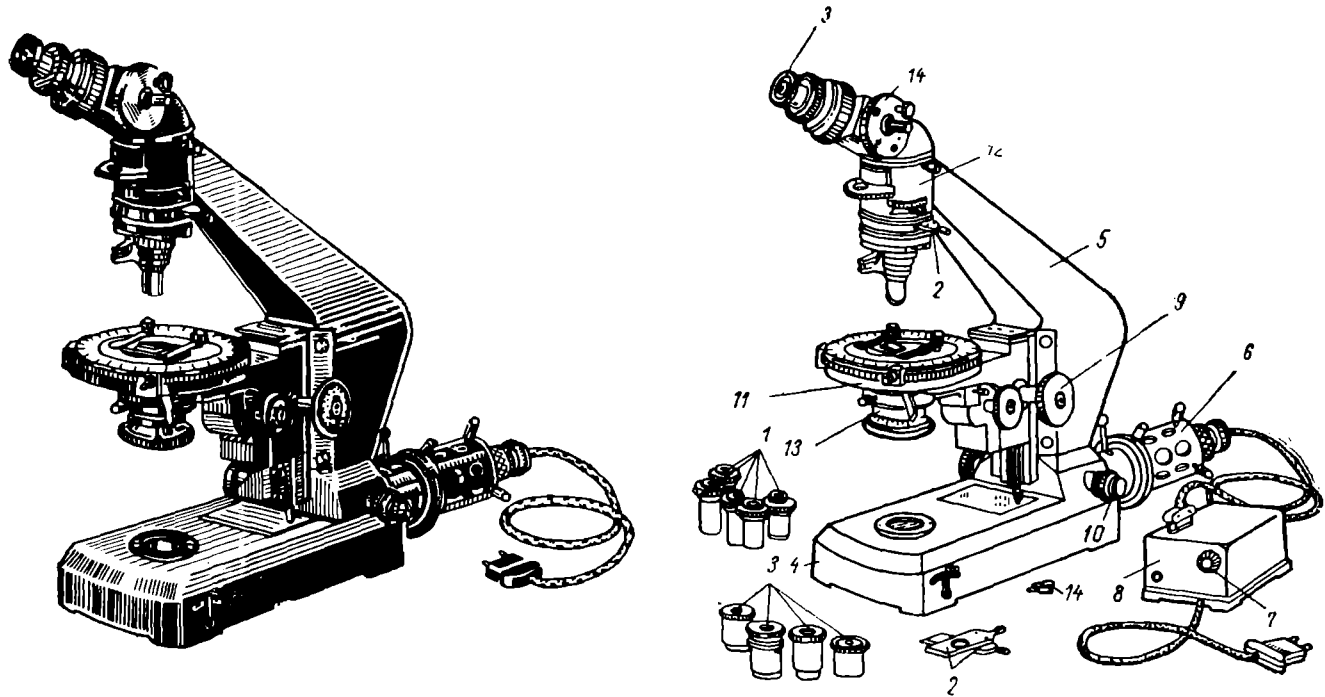


Рис. 72. Общий вид поляризационного микроскопа МИН-8

1 — объективы; 2 — компенсационные пластинки; 3 — окуляры; 4 — основание прибора; 4 — тубусодержатель; 6 — фонарь; 7 — ручка трансформатора для регулировки накала лампы; 8 — трансформатор; 9 — маховички грубой подачи; 10 — барабанчики микромеханизма; 11 — столик микроскопа; 12 — тубус микроскопа; 13 — оправа поляризатора; 14 — барашек для включения конденсора

$n = 1,54$. Параллельный световой пучок, поступающий снизу в призму Николя, разделяется в ней в результате двупреломления на два поляризованных пучка, распространяющихся с различными скоростями. При этом показатель одного из пучков (1,53—1,54) примерно равен показателю преломления канадского бальзама, а потому свет беспрепятственно проходит через него. Показатель преломления второго пучка значительно выше (1,658); он претерпевает полное внутреннее отражение и отбрасывается к зачерненной оправке николя, где поглощается. Таким образом, из николя выходит лишь один поляризованный пучок света (рис. 73).

Поляризатор и анализатор расположены в микроскопе таким образом, что плоскость световых колебаний, проходящих через анализатор, всегда находится под углом 90° к плоскости колебаний, прошедших через поляризатор. Поэтому световые колебания, поступающие из нижнего николя — поляризатора, верхним николем — анализатором будут уничтожаться, и поле зрения окажется полностью затемненным.

Вращающийся столик микроскопа с градусными делениями позволяет измерять углы в изучаемых кристаллах. Для исследования кристаллов в сходящемся (коноскопическом) свете поляризационный микроскоп имеет особые линзы — линзу Лазо (над поляризатором под столиком микроскопа) и линзу Бертраана (между анализатором и окуляром в тубусе микроскопа). Такие линзы в биологических микроскопах отсутствуют.

6. Препараты для микроскопических исследований. В практике кристаллооптического анализа при исследованиях в проходящем свете применяют либо тонкие прозрачные пластинки — шлифы толщиной 0,02—0,03 мм, заклиненные при помощи канадского бальзама между двумя стеклянными пластинками, либо имерсионные препараты, изготавливаемые путем погружения мелкого порошка в нанесенную на предметное стекло каплю жидкости с определенным светопреломлением.

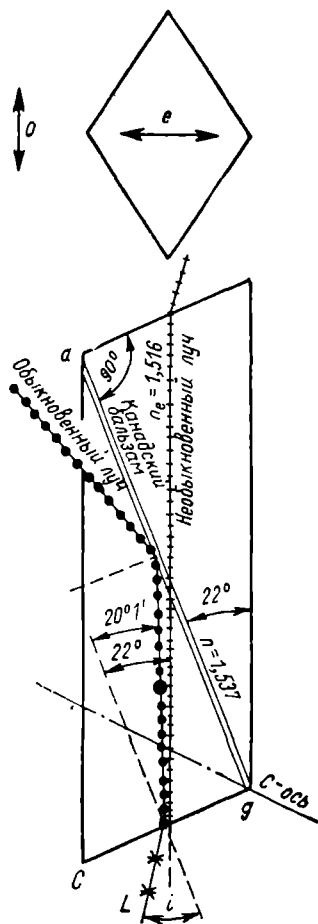


Рис. 73. Устройство призмы Николя

При исследованиях в отраженном свете применяют полированные шлифы или аншлифы. Аншлифы изготавливают, например, из рудных минералов, которые даже в тонких шлифах непрозрачны*.

§ 34. Исследование кристаллов в параллельном свете с выключенным анализатором

1. Окраска, абсорбция и плеохроизм кристаллов. Об естественной окраске кристаллов судят при просмотре их или при одном нижнем поляризаторе, или вовсе без николей. Обычно в тонких шлифах окраска кристаллов значительно бледнее, чем в крупных толстых кусках. Часто минералы, окрашенные в темные цвета, кажущиеся даже непрозрачными, в шлифах выглядят бесцветными или слабо окрашенными. Иногда при вращении столика микроскопа кристаллы в поляризованном свете изменяют свою окраску или ее интенсивность. Это явление называется плеохроизмом и полихроизмом.

Плеохроизм объясняется анизотропностью кристаллов. Из-за неодинакового общего поглощения или абсорбции всех лучей спектра в зависимости от направления интенсивность в общей окраске кристалла по разным направлениям становится неодинаковой.

При описании кристаллов абсорбция обычно выражается в виде формулы $N_g > N_m > N_p$ (прямая схема абсорбции) или $N_p > N_m > N_g$ (обратная схема абсорбции).

В результате частной или избирательной абсорбции может также изменяться и сам характер окраски по различным осям. Например, в обыкновенной роговой обманке — $(Ca, Na)_2(Mg, Fe)^{2+}(Fe^{3+}, Al)_5(OH, F)_2(Si_8O_{22})$ окраска изменяется от сине-зеленой по N_g до буро-зеленой по N_m и светло-желтой по N_p . В кристаллах кубической сингонии и аморфных телах поглощение световых колебаний не зависит от направления, и они в любых положениях представляются одинаково окрашенными. Особенно эффективно резкое проявление плеохроизма в кристаллах природного или синтетического хризоберилла ($BeAl_2O_4$).

2. Спайность. Спайность в шлифах обнаруживается в виде системы параллельных черточек — трещин спайности. Степень совершенства спайности определяется характером этих трещин: чем они тоньше, менее прерывисты и плотнее друг к другу расположены, тем спайность совершеннее. При наличии двух или более систем взаимно пересекающихся трещин спайности замеряют угол спайности.

3. Приблизительное определение показателя преломления в шлифах. Сравнивая показатели преломления кристалла и ка-

* Подробное описание изготовления шлифов и аншлифов см. Н. А. Горюнов и Л. Н. Булак — «Лабораторный практикум по минералогии» [27].

надского бальзама ($n = 1,54$), при помощи которого изготовляются все шлифы, можно приблизительно определить его показатель преломления. Если кристалл имеет показатель преломления, значительно отличающийся от показателя преломления бальзама, то поверхность его представляется грубошероховатой («шагреньевая поверхность») или рельефной. Если при этом кристалл кажется как бы возвышающимся над уровнем канадского бальзама, говорят, что он имеет положительный рельеф. Положительный рельеф присущ кристаллам, показатель преломления которых больше, чем у канадского бальзама. И, наоборот, если кристалл имеет отрицательный рельеф, он кажется как бы «погруженным», т. е. расположенным

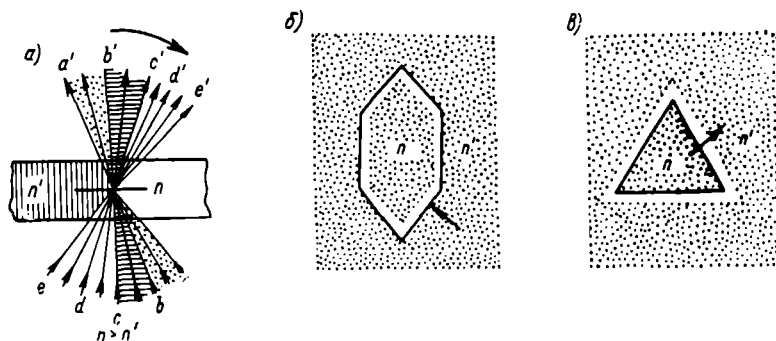


Рис. 74. Полоска Бекке

a — схема возникновения полоски Бекке; *б* — показатель преломления кристалла больше, чем среды; *в* — показатель преломления кристалла меньше, чем среды

ниже относительно уровня канадского бальзама (в данном случае его показатель преломления меньше, чем у канадского бальзама).

Кроме того, при отличии показателя преломления кристалла от показателя преломления бальзама, на границе между ними возникает особая световая полоса — так называемая полоска Бекке*, которая при подъеме тубуса перемещается в сторону вещества с большим показателем преломления. Полоска Бекке появляется в результате интерференций лучей, прошедших через кристалл и канадский бальзам, она усиливается лучами, претерпевшими полное внутреннее отражение от пограничной поверхности кристалла и канадского бальзама (рис. 74).

Если показатель преломления кристаллов близок к показателю бальзама, то рельеф, «шагрень» и полоски Бекке получают слабыми или вовсе исчезают (например, у кварца).

* Названа по имени австрийского минералога Ф. Бекке (1855—1931), разработавшего методику определения показателей преломления под микроскопом.

§ 35. Исследование кристаллов при скрещенных николях в параллельном свете

Изотропные вещества (кристаллы кубической сингонии и аморфные тела), а также разрезы анизотропных кристаллов, перпендикулярные оптической оси, не обнаруживающие двупреломления и соответствующие круговым сечениям индикатрисы, пропускают колебания плоскополяризованной волны, поступающей из нижнего николя (поляризатора), не изменяя их направления. Верхним николем (анализатором) такие колебания не пропускаются, и разрез кристалла при вращении его на столике микроскопа все время остается затемненным.

Иная картина наблюдается в разрезах кристаллов, соответствующих эллиптическим сечениям индикатрисы. При вращении такого разреза на столике микроскопа (повороте на 360°) между скрещенными николями наблюдается четырехкратное его погасание, во всех же промежуточных положениях столика кристалл остается освещенным.

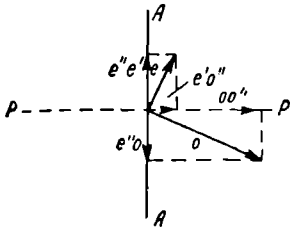


Рис. 75. Двупреломление в кристаллической пластинке

Выше отмечалось, что при прохождении света перпендикулярно эллиптическим сечениям индикатрисы световые колебания разлагаются по главным осям эллипса. Если колебания, поступающие из нижнего николя к двупреломляющему разрезу кристалла, будут совершаться параллельно одной из осей эллиптического сечения, то они, не меняя своего направления, беспрепятственно пройдут через кристалл и будут отражены анализатором. В таком положении разрез представится затемненным. Очевидно, что при повороте столика на 360° главные оси эллиптического сечения четыре раза совпадут с направлениями колебаний, прошедших через поляризатор. Поэтому потемнение или погасание разреза через каждые 90° будет повторяться.

Во всех промежуточных положениях кристалла (по отношению к направлению проходящих через него световых колебаний) поступающие из поляризатора (PP) колебания образуют некоторый угол α с главными осями эллиптического разреза индикатрисы; амплитуда этих колебаний будет разлагаться по правилу параллелограмма на две составляющие o и e' ; $o = a \cos \alpha$ и $e' = a \sin \alpha$, где a — амплитуда колебаний PP (рис. 75).

В нижней части анализатора амплитуды колебаний o и e' вновь будут разлагаться по направлениям AA и PP . Возникают, таким образом, четыре световые волны: две с колебаниями по PP (eo'' и oo''), две — с колебаниями по AA ($e''o$ и $e''e'$). Первые две в результате полного внутреннего отражения в анализаторе

будут им поглощены, а две другие пройдут сквозь анализатор, который сведет их в одну плоскость. В результате интерференции этих двух волн в кристалле возникнет определенная окраска, называемая поляризационной или интерференционной.

Вследствие того, что показатели преломления, а стало быть, и скорости распределения двух колебательных движений o и e' в двоякопреломляющей пластинке не равны между собой, к моменту выхода из кристалла одна световая волна обгонит другую на некоторый отрезок, называемый разностью хода (Δ). Результат интерференции двух волн в анализаторе обуславливается той разностью хода, которую эти волны приобретают во время прохождения через двупреломляющий разрез кристалла.

Разность хода выражается в миллимикронах ($ммк$) и зависит от толщины кристалла и разности показателей преломления интерферирующих световых волн, т. е.

$$\Delta = d(n_1 - n_2),$$

где d — толщина кристалла;

n_1 и n_2 — показатели преломления интерферирующих волн.

Из элементарной оптики известно, что максимальное увеличение интенсивности интерферирующих волн происходит в тех случаях, когда разность хода равна целому числу волн или четному числу полуволн колебательного движения. При разности хода, равной нечетному числу полуволн, и равенстве амплитуд колебаний интерферирующих волн взаимодействие двух световых волн создает темноту.

При анализе результатов интерференции в верхнем николе (анализаторе) необходимо иметь в виду, что в действительности максимальное увеличение интенсивности происходит при разности хода волн (по выходе их из кристаллической пластинки), равной нечетному числу полуволн. Эта поправка вызывается тем обстоятельством, что при прохождении световых колебаний через верхний николь плоскость их поворачивается на 90° и, таким образом, анализатор как бы добавляет к разности хода еще половину волны. В результате, если микроскоп освещается монохроматическим светом, то в зависимости от разности хода, с которой волны интерферируют, происходит либо усиление, либо ослабление интенсивности света (рис. 76).

При разности хода волн $n\lambda$ (n — целое число волн) двупреломляющий разрез в скрещенных николях в монохроматическом свете, подобно однопреломляющему, будет затемнен при любом положении столика.

В случае применения белого света световые колебания имеют длину волн от 390 до 760 $ммк$. Разность хода, получающаяся в кристалле для волн одной длины, будет равна четному, для других — нечетному числу полуволн и для третьих —

промежуточным значениям. Поэтому колебания, соответствующие одной длине волн, будут при интерференции уничтожаться, а другие, наоборот, усилятся. Полное же затемнение разреза никогда наблюдаться не будет. Поэтому интерференционные

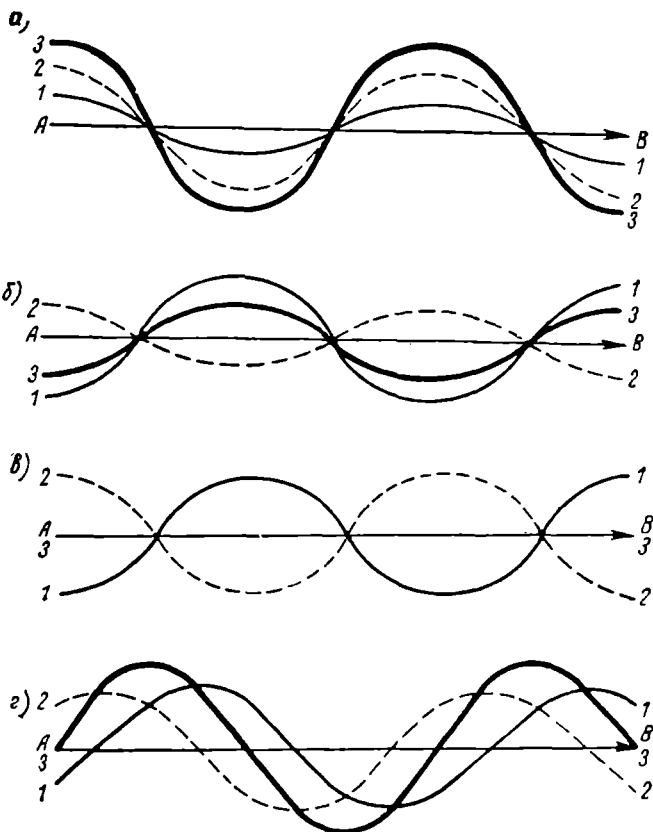


Рис. 76. Интерференция

- а) $\Delta = n\lambda = 2n \frac{\lambda}{2}$; б) $\Delta = n\lambda + \frac{\lambda}{2} = (2n + 1) \frac{\lambda}{2}$; в) то же (амплитуды интерферирующих колебаний равны); г) $2n \frac{\lambda}{2} < \Delta < (2n + 1) \frac{\lambda}{2}$ (1 — интерферирующие колебания; 3 — результирующее колебание)

цвета, наблюдаемые в скрещенных николях микроскопа, являются не чистыми монохроматическими спектральными цветами, а смешанными.

При постепенном возрастании разности хода волн интерференционная окраска изменяется или усиливается в известной последовательности, с закономерным чередованием различных цветов (рис. 77).

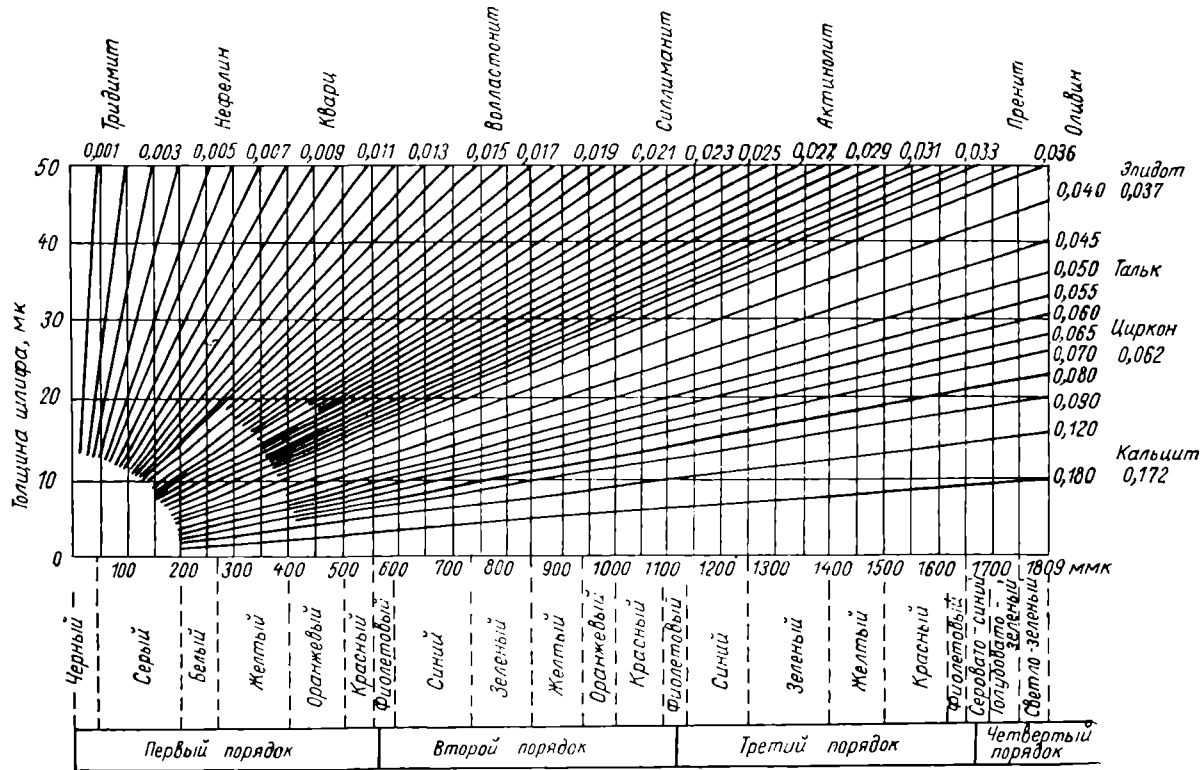


Рис. 77. Интерферирующие цвета кристаллических пластинок (таблица Мишель-Леви)

Совокупность интерференционных цветов от одного фиолетового до другого фиолетового называется порядком. Первый порядок отличается от остальных наличием серых и белых цветов. Интенсивность интерференционной окраски, начиная с третьего порядка, постепенно понижается, и по мере увеличения разности хода цвета становятся все более бледными, вследствие чего при очень высоких значениях интерференции получается уже общая светло-серая окраска, называемая белым цветом высшего порядка.

Изменение интерференционных цветов в зависимости от величины разности хода удобно наблюдать при помощи кварцевого клина, представляющего собой клиновидную пластинку, вырезанную из кристалла кварца (SiO_2). По длине клина расположена обычно наименьшая ось индикатрисы N_p . Вдвинув клин в специальную диагональную прорезь тубуса микроскопа, находящуюся между объективом и анализатором, и, постепенно передвигая его от тонкого к толстому концу, можно отчетливо наблюдать последовательную смену всех интерференционных цветов.

1. Сила двойного светопреломления. Главной силой двойного светопреломления является разность между наибольшим и наименьшим показателями преломления кристаллов данного вещества ($n_g - n_p$). Частная сила двойного преломления определяется для любого данного разреза кристалла как разность величин двух показателей преломления волн, колебания которых идут по эллиптическим осям этого разреза.

Силу двойного преломления можно определить, используя зависимость между двупреломлением пластинки, ее толщиной и разностью хода возникающих в ней двух волн. Если обозначить через n'_g и n'_p показатели преломления, а через v'_g и v'_p — скорости распространения света в воздухе и кристалле, то $v'_g < v'_p$. Если t'_g и t'_p — время, в течение которого лучи проходят через пластинку, причем $t'_g > t'_p$, Δ — разность хода, d — толщина пластинки, то

$$\Delta = (t'_g - t'_p) v = \left(\frac{d}{v'_g} - \frac{d}{v'_p} \right) v = d (n'_g - n'_p),$$

или

$$n'_g - n'_p = \frac{\Delta}{d}.$$

Таким образом, для вычисления силы двойного преломления в данном разрезе необходимо найти толщину пластинки и разность хода волн за период их прохождения через исследуемую пластинку. Разность хода определяют при помощи различных компенсационных приборов. Простейшим из них является оптический выше кварцевый клин.

Установив испытуемый разрез в положение погасания, поворачивают его, вращая столик микроскопа, на 45° , в результате

чего добиваются совпадения направления колебаний проходящих через разрез лучей с главными осями эллиптического сечения кварцевого клина, вдвигаемого в диагональную прорезь тубуса микроскопа.

Перемещая клин в прорези, подбирают такой его участок (полоску), разность хода в котором равна разности хода в исследуемом разрезе кристалла. Когда величины разностей хода выравниваются и оси эллиптических сечений клина и кристалла находятся в скрещенном положении, т. е. ось N'_g пластинки совпадает с N'_p клина, а N'_p пластинки — с N'_g клина, суммарная разность хода в клине и пластинке сводится к нулю и наступает явление компенсации, выражающееся в общем потемнении пластинки кристалла.

При параллельном расположении осей эллиптических разрезов кристаллической пластинки и клина величина разности хода увеличивается и компенсация не происходит. Для достижения компенсации в этом случае кристалл надо повернуть на 90°

Для установления точной величины разности хода клин имеет деления, отвечающие определенным значениям Δ . Существуют также иные типы компенсаторов (Берека, Бабине и др.).

Определив разность хода и зная толщину шлифа (обычно она равна 0,02—0,03 мм), значения $n_g - n_p$ находят по таблице Мишель-Леви* (см. цветную вкладку), на которой внизу приведены разности хода, слева указывается толщина, а сверху и справа — значения $n_g - n_p$.

2. Прямое и косое погасание. В кристаллах может наблюдаться прямое или косое погасание. Если в момент погасания ребро кристалла или трещины спайности расположены параллельно колебаниям одного из николей, погасание будет прямым; если же в этот момент ребро или трещины спайности расположены косо к колебаниям в николях, — погасание будет косым. Если в момент погасания ребра кристалла или трещины спайности расположены под одинаковыми углами к колебаниям в николях, — погасание будет симметричным.

Углы погасания замеряют относительно креста нитей в окуляре, которые располагаются параллельно колебаниям николей.

3. Знак главной зоны кристалла. Если исследуемый разрез кристалла имеет длинновытянутую игольчатую, призматическую или пластинчатую форму, то направление этого разреза, совпадающее с удлиненной стороной кристалла, называется его главной зоной.

Главная зона считается положительной (+), если большая ось $N_g(N'_g)$ индикатрисы является ближайшей к оси зоны (при косом погасании) или совпадает с ней (при прямом погасании).

* О. Мишель-Леви (1844—1911) — французский петрограф; широко использовал поляризационный микроскоп для изучения горных пород.

При отрицательной главной зоне (—) оси располагаются в обратном порядке — ближайшей к оси зоны будет уже меньшая ось индикатрисы $N_p (N'_p)$.

Для определения знака главной зоны применяют либо кварцевый клин, либо кварцевую пластинку. Последняя представляет собой плоскопараллельную пластинку из кварца такой толщины, при которой разность хода $\Delta = 575 \text{ мик}$, что обуславливает интерференционный красный цвет первого порядка.

Кварцевая пластинка применяется только в тех случаях, когда кристалл имеет серый или белый цвета интерференции первого порядка (малые значения разности хода). Вводя пластинку в диагональную прорезь тубуса микроскопа над кристаллом, наблюдают за изменением его окраски. При прямой параллельности осей индикатрис кварцевой

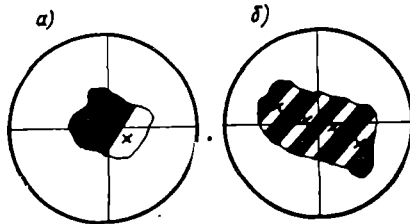


Рис. 78. Двойники под микроскопом в момент погасания одного из индивидуальных: а — простой; б — полисинтетический

пластинки и кристалла появляется синий цвет, а при обратной — желтый. Следовательно, появление синего цвета указывает на отрицательное удлинение, а желтого — на положительное (напоминаем, что у кварцевой пластинки по длине расположена ось N_p индикатрисы).

При больших значениях разности хода (кристалл имеет интерференционную окраску выше первого порядка) для определения знака главной зоны применяют кварцевый клин. При этом наличие компенсации указывает на положительное удлинение, а отсутствие ее — на отрицательное (у клина по длине расположена ось N_p индикатрисы).

4. Двойники. Они обнаруживаются при вращении столика микроскопа между скрещенными николями по разновременному погасанию сросшихся кристаллов двойника, из-за различной ориентировки их индикатрис относительно плоскости срастания (рис. 78).

Сложные, или полисинтетические, двойники, образованные в результате одновременного срастания большого числа индивидуальных, в скрещенных николях микроскопа обнаруживают полосчатую структуру, причем наблюдается поочередное погасание одновременно четных и нечетных кристаллов. При одном николе двойниковые зерна выглядят совершенно однородными.

§ 36. Изучение кристаллов в сходящемся свете

Дополнительные возможности для исследования оптических индикатрис и их соотношений с геометрией кристалла возникают при применении пучка сходящегося света, получаемого при по-

мощи коноскопа. Отличие от параллельного пучка заключается в том, что вдоль оптической оси прибора идет только один центральный луч. Остальные лучи в коноскопе наклонены по отношению к центральному и проходят через препарат под разными углами, образуя перпендикуляры уже не к одному, а к различным сечениям его эллипсоида.

Сходящийся свет получают при помощи короткофокусной линзы Лазо. После прохождения через кристалл, в котором находится фокус освещенного пучка, сходящийся пучок света превращается в расходящийся конус. Пучок лучей рассматривается не в плоскости препарата, а в задней фокальной плоскости объектива. Данное исследование производится непосредственно без окуляра, выдвигаемого из тубуса микроскопа, либо в значительно увеличенном виде с окуляром и дополнительной линзой Бертрана, находящейся в верхней части трубы микроскопа. Исследование ведется при сильном увеличении.

Применение сходящегося света позволяет: отличать оптически одноосные кристаллы от оптически двухосных; распознавать те или иные разрезы индикатрисы; определять оптический знак кристалла.

1. Одноосные кристаллы в сходящемся поляризованном свете. В оптически одноосном кристалле весьма характерны разрезы, перпендикулярные оптической оси. В параллельном свете и при скрещенных николях такие разрезы изотропны, т. е. при вращении столика микроскопа они остаются темными. Интерференционная фигура имеет вид темного креста, ветви которого располагаются вдоль главных сечений николей, проектируемых в поле зрения микроскопа при помощи нитей окуляра (рис. 79). Центр креста окружен концентрическими кольцами: темными и светлыми — при наблюдении в монохроматическом свете и цветными — в белом; при вращении столика микроскопа положение креста и колец не меняется.

Возникновение подобной картины объясняется следующим образом. Вдоль оптической оси распространяется только одна центральная поляризованная волна, отражаемая анализатором. Все остальные волны конического пучка света распространяются под определенным наклоном к оси и в общем случае раздваиваются, причем колебания их идут по двум взаимно перпендикулярным направлениям и интерферируют между собой в анализаторе, обуславливая появление той или иной окраски. Колебания по n'_e совершаются в главном сечении, пересекающем кристаллическую пластинку по диаметру, проходящему через точку пересечения луча со шлифом (рис. 80).

Колебания же тех из наклонно распространяющихся волн, которые выходят из главных сечений кристалла (параллельных соответствующим сечениям николей AA и PP), гасятся анализатором. В этом и заключается причина возникновения темных ветвей креста. Во всех других сечениях, как отмечалось выше,

возникают две поляризованные волны с определенной разностью хода. Они проходят в анализатор и вызывают появление той или иной интерференционной окраски

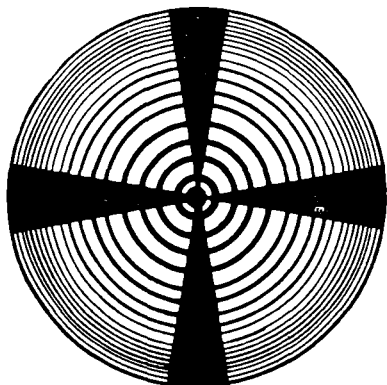


Рис. 79. Интерференционная фигура для разреза, перпендикулярного оптической оси оптически одноосного кристалла

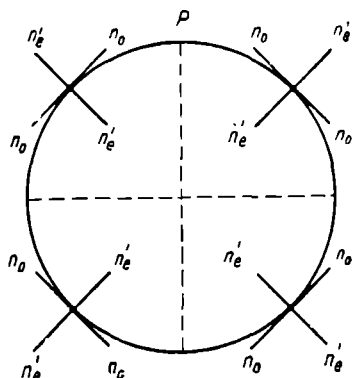


Рис. 80. Ориентировка направлений световых колебаний в одноосном кристалле на разрезе, перпендикулярном оптической оси

Точки выхода волн, расположенные на равных расстояниях от центра креста, создают вокруг него концентрические окружности, так как величина разности хода двух волн (o) и (e') для каждой точки одной и той же окружности будет одинаковой.

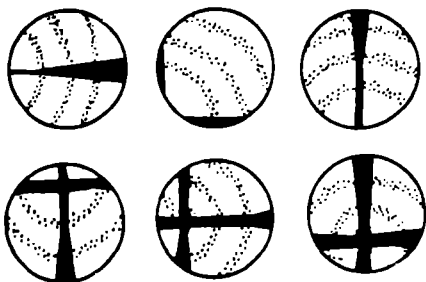


Рис. 81. Косые разрезы одноосного кристалла в сходящемся свете

Расстояния между концентрическими окружностями зависят от следующих факторов:
 а) силы двупреломления кристалла ($n_o - n_e$);
 б) толщины препарата;
 в) расстояния колец от центра креста.

Поэтому у сильно двупреломляющего кристалла при нормальной его толщине вокруг креста наблюдается большое число сильно сдвинутых к центру окружностей (кальцит — CaCO_3), а у слабо двупреломляющего — только одно широкое кольцо (кварц — SiO_2).

В разрезах одноосного кристалла, наклоненных к его оптической оси (рис. 81), в поле зрения попадают лишь отдельные ветви или часть креста. При вращении столика микроскопа эти ветви перемещаются параллельно нитям окулярного креста. В разрезах, параллельных оптической оси, получаются размытые, мало отчетливые темно-серые полосы.

2. Определение оптического знака одноосных кристаллов.

Оптический знак одноосного кристалла в сходящемся свете хорошо определяется в разрезах, либо перпендикулярных оптической оси, либо слабо к ней наклоненных. В этих случаях при вращении столика улавливается положение каждого квадранта интерференционного креста при вдвигании компенсационной пластинки в диагональную прорезь тубуса микроскопа.

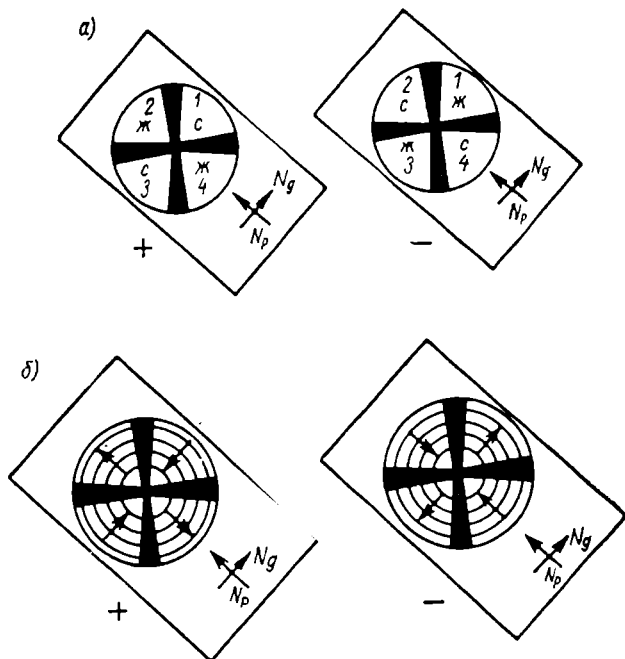


Рис. 82. Определение оптического знака одноосного кристалла: а — кварцевой пластинкой; б — кварцевым клином

В квадрантах креста, расположенных по длине пластинки, получается вычитание разностей хода (кристалла и компенсационной пластинки), т. е. $\Delta_1 - \Delta_2$, для положительного кристалла (где $n'_e > n_0$, и следовательно, $v'_e < v_0$) и суммирование их, т. е. $\Delta_1 + \Delta_2$, для отрицательного кристалла (где $n'_e < n_0$ и, следовательно, $v_e > v_0$).

В квадрантах, расположенных по ширине компенсационной пластинки, наблюдаются обратные эффекты: $\Delta_1 + \Delta_2$ — для положительного и $\Delta_1 - \Delta_2$ — для отрицательного кристалла.

При использовании кварцевой пластинки суммирование или вычитание разностей хода распознается по изменению красной окраски в пределах первого кольца квадрантов: она переходит

в синюю при $\Delta_1 + \Delta_2$ и в желтую при $\Delta_1 - \Delta_2$ (рис. 82, *а*). При продвижении кварцевого клина цветные кольца в квадрантах с $\Delta_1 + \Delta_2$ суживаются, сближаются между собой и как бы «бегут» по направлению к центру креста, к выходу оптической оси кристалла. В квадрантах с $\Delta_1 - \Delta_2$ наблюдается обратная картина: расширение, раздвигание колец, «убегание» их из центра, от выхода оптической оси (рис. 82, *б*).

3. Двухосные кристаллы в сходящемся поляризованном свете. Двухосные кристаллы образуют в коноскопе весьма характерную интерференционную фигуру в разрезах, перпендикулярных острой биссектрисе. Если оси индикатрисы такого разреза установлены параллельно главным сечениям николей, то

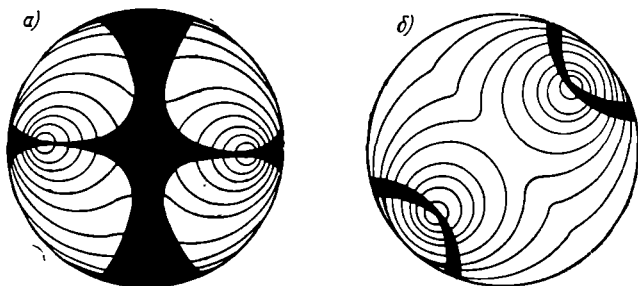


Рис. 83. Интерференционная фигура для разреза, перпендикулярного острой биссектрисе двухосного кристалла: *а* — в момент максимального затемнения; *б* — в момент максимального просветления

наблюдается темный крест (рис. 83, *а*). Ветвь этого креста, параллельная тупой биссектрисе, длиннее и уже, чем перпендикулярная к ней ветвь (параллельная оптической нормали). На первой ветви, на равных расстояниях от центра креста, выделяются две точки, окруженные кольцами, темными при монохроматическом освещении и спектрально окрашенными в белом свете. Это и есть места выходов оптических осей кристалла, а окружающие их кольца по своему происхождению и по свойствам вполне аналогичны кольцам, наблюдаемым вокруг выхода оптической оси в интерференционной фигуре одноосного кристалла. Они имеют форму кривых, называемых лемнискатами.

Ближе к выходам оптических осей лемнискаты расположены вокруг каждой из них, а при удалении сливаются в общие для обеих осей кривые.

При вращении столика микроскопа форма лемнискат остается неизменной. Вращаясь вместе с выходами оптических осей, они изменяют только свое расположение относительно николей. Форма креста при вращении столика резко нарушается: он раскрывается в гиперболу, вершины ветвей которой совпадают с выходами оптических осей. Гипербола интерференционной фигуры,

подобно интерференционному кресту, представляет собой геометрическое место таких точек, направления колебаний в которых совпадают с главными сечениями николей.

Темный крест, раскрывающийся при вращении столика в гиперболу, наблюдается в разрезах, перпендикулярных острой биссектрисе, — всегда. Лемнискаты же, наоборот, часто отсутствуют. Выходы оптических осей и при отсутствии лемнискат фиксируются при диагональном расположении плоскости оптических осей относительно николей; они находятся точно в вершинах ветвей гиперболы. Обе оптические оси далеко не всегда выходят в поле зрения.

Угол оптических осей (рис. 84), который мы видим в коноскопе ($2E$), не соответствует действительному $2V$, весьма значительно превосходя его, как это следует из соотношения $\sin E = \sin V n_m$, где n_m — средний показатель преломления. Предельная величина $2E$, при которой оптические оси еще выходят в поле зрения коноскопа, обычно едва достигает 80° .

Видимый и истинный углы оптических осей можно сблизить между собой, если проводить наблюдение не в воздухе, а в жидкой иммерсионной среде. Тогда, очевидно, будет иметь место следующее соотношение: $\sin V/n = \sin E/n_m$.

4. Дисперсия оптических осей. Величина $2E$ зависит от длины волны применяемого света, она непрерывно возрастает или непрерывно убывает вместе с длиной волны. В белом свете происходит так называемая дисперсия оптических осей. Когда дисперсия значительна, на интерференционной фигуре ветви гиперболы приобретают цветное окаймление, имеющее противоположные оттенки с выпуклой и с вогнутой их сторон. Если слабо преломляющие лучи имеют больший угол $2E$, чем сильно преломляющие (что изображается символом $r > v$), то на выпуклой стороне окаймление красное, а на вогнутой — синее; если же имеет место обратное отношение углов $2E$, т. е. $r < v$, то соответственно меняются своими местами и цветные каски.

Дисперсия оптических осей сказывается также на лемнискатах: в пределах одного и того же кольца по ту и другую сторону от оптической оси возникает разная окраска.

Интерференционная фигура двухосного кристалла, осложненная одной только дисперсией оптических осей, наблюдается в ромбической сингонии. В моноклинных и особенно триклинных кристаллах, где к дисперсии оптических осей присоединяется дисперсия главных геометрических осей индикатрисы, интерференционные фигуры по своей окраске гораздо менее симметричны.

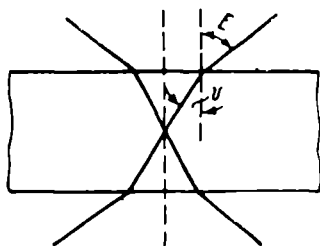


Рис. 84. Соотношение видимого и истинного углов оптических осей

Сечение, перпендикулярное одной оптической оси. В сечении, нормальном к одной из двух оптических осей ромбического, моноклинного или триклинного кристалла, в поле зрения микроскопа при соблюдении условий, необходимых для возникновения коноскопической картины, появляется центральный выход этой оси. Он фиксируется в виде темной точки, окруженной кольцами (или без них) и пересеченной темной балкой, изгибающейся при вращении столика в гиперболическую кривую, называемую изогирой. Если стороны изогирь согнуты под углом, близким к 90° , то угол оптических осей мал; при заметной кривизне изогирь он находится в пределах средних

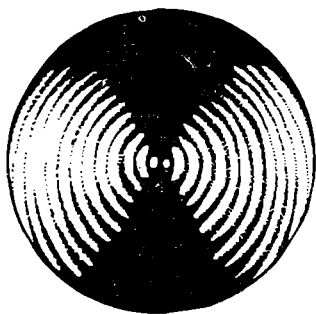


Рис. 85. Интерференционная фигура для разреза, перпендикулярного одной из оптических осей в двухосном кристалле

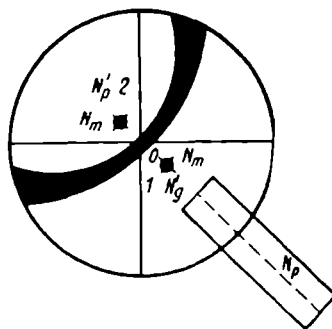


Рис. 86. Схема определения знака двухосного кристалла

угловых величин и, наконец, если изогиря образует почти прямую линию, то этот угол приближается к 90° (рис. 85).

Сечение, проходящее косо к оптической оси. Вращение и изгибание темных балок изогирь — частей креста, переходящих в гиперболу, повторяется также и в других, не строго ориентированных относительно осей оптической индикатрисы, двухосных кристаллах. Они позволяют отличать их от одноосных, у которых эти балки, как описано выше, перемещаются при вращении столика, все время сохраняя параллельность самим себе по нитям окулярного креста.

5. Определение оптического знака двухосных кристаллов.

Для этой цели применимы все разрезы, дающие выход хотя бы одной оптической оси, причем желательно, чтобы она выходила по возможности в середине поля зрения микроскопа. В параллельном пучке лучей эти разрезы распознаются по относительно слабому их двупреломлению. Выбрав в шлифе соответствующий разрез, устанавливаем его в сходящемся свете таким образом, чтобы след оптических осей проходил по диагонали между нитями окулярного креста и параллельно длинной стороне вдви-

ломления. Поэтому жидкости, применяемые в качестве иммерсионных, должны быть взаимосмешивающимися. Для определения высоких показателей преломления употребляются некоторые специальные жидкости или легкоплавкие твердые иммерсионные сплавы, например сплавы серы с селеном, преломление которых находится в пределах от 2,1 до 2,7, и сплавы пиперина ($C_{17}H_{19}NO_3$) с йодистой сурьмой с показателями преломления от 1,8 до 2,0 и некоторые другие.

§ 38. Изучение кристаллов в отраженном свете под микроскопом

В отраженном свете изучают непрозрачные или непросвечивающие в тонких пластинках кристаллы, которые при исследовании в проходящем свете остаются темными. В отраженном свете, при косом освещении сверху, эти кристаллы имеют такой же вид, как и при рассматривании их невооруженным глазом. Кроме исследования природных рудных минералов, метод исследования в отраженном свете широко применяется и при изучении ряда технических материалов — цементного клинкера, огнеупоров, ферритной керамики, металлургических шлаков и т. п.

При исследовании в отраженном свете большое диагностическое значение для кристаллов имеет их способность отражать свет, что зависит от показателя преломления и характера их поверхности: чем больше показатель преломления и чем ровнее поверхность, тем интенсивнее отражение, тем светлее выглядит кристалл.

Показатель отражения света непрозрачных веществ вычисляется по формуле

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2 K^2}{(n+1)^2 + n^2 K^2},$$

где n — средний показатель преломления кристалла по отношению к воздуху;

K — коэффициент абсорбции света отражающим телом.

Различия в отражательной способности кристаллов определяются либо качественно путем сравнения с некоторыми эталонами, либо количественно при помощи микрофотометра. Анизотропные кристаллы в разных направлениях имеют различные показатели отражения световых лучей.

В отраженном свете, кроме цвета и блеска, зависящих от интенсивности отражения и состава отраженного света, изучают также форму зерна кристаллов, трещины спайности и углы между ними, твердость, результаты химического и термического травления, а в некоторых случаях — окрашивание различными красителями (например, при изучении цементного клинкера).

Для получения отраженного света применяют или опак-иллюлятор, который прикрепляется к обычному поляризационному микроскопу (МП-3, МП-7 и др.), или же специальные

металлографические микроскопы МИН-7 либо МИМ-8, позволяющие вести исследование как в обычном, так и в поляризованном свете.

При использовании опак-иллюминатора луч S через николю P после отражения призмой M направляется на объект, находящийся на столике микроскопа, а после отражения от последнего через анализатор A поступает к наблюдателю (рис. 87). При этом применяют особые объективы с укороченными цилиндрами.

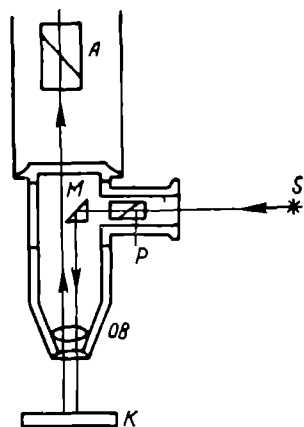


Рис. 87. Опак-иллюминатор

Просматривая крупные зерна в микроскопе МП-3, можно опустить предметный столик.

Препараты, применяемые при наблюдениях в отраженном свете, называются полированными шлифами или аншлифами; их называют также рудными шлифами или просто полировками. В отличие от прозрачного шлифа, у полировок отшлифовывается и отполировывается только одна поверхность. Размеры полировок различны: либо 2×2 , или 3×3 см. Толщина шлифа особого значения не имеет.

Для изготовления полировки кусок образца размером $3 \times 3 \times 0,5$ см отшлифовывают на быстро вращающемся диске шлифовального станка, покрытом мокрым порошком абразива.

В качестве абразива обычно применяют корунд (Al_2O_3) карборунд (SiC), а для шлифовки твердых объектов — карбид бора (B_4C). Из более мягких абразивов используют окись хрома (Cr_2O_3). При отсутствии шлифовального станка шлифование можно производить на чугунной плите, корундовом круге или куске толстого стекла, покрытом мокрым абразивом. Вначале применяют более крупные абразивные порошки — $1/2'$ или $3'$ (размеры частиц 125 и 75 мк), а затем более мелкие — $15'$ (20—28 мк) и шлифуют одну из сторон образца до тех пор, пока ее поверхность не станет совершенно гладкой. Потом образец шлифуют в течение 10 мин на ровном толстом зеркальном стекле, покрытом тонким слоем влажного абразива — $60'$ или $120'$ (10—14 и 7—10 мк соответственно). Заканчивают полирование на сукне, драпе или касторе, натянутых на доску.

Хорошо изготовленная полировка не должна иметь на своей поверхности царапин, что проверяется под микроскопом. Если поверхность полировок при хранении мутнеет, то их протирают микрошкуркой, а затем отполировывают на сукне окисью хрома.

Прозрачно полированные шлифы без покровного стекла с отполированной поверхностью (шлифы полиров-

ки) дают возможность производить исследования как в отраженном, так и в проходящем свете. Это особенно важно для объектов, содержащих совместно как непрозрачные, так и прозрачные кристаллы. Для исследования таких шлифов особенно удобен рудный микроскоп МП-5, оснащенный опак-иллюминатором, поляризатором и системой линз, имеющейся в обычном поляризационном микроскопе. Можно при этом использовать и специальный осветитель ОК-8.

В прозрачно полированных шлифах изучают структуру образца и определяют ряд оптических констант минералов. При использовании опак-иллюминатора полированный шлиф прикрепляют к предметному стеклу пластилином таким образом, чтобы отполированная поверхность была строго параллельна плоскости стекла.

В металлографических микроскопах МИН-7 и МИМ-8 препарат кладут нижней отполированной поверхностью на предметный столик, следя за тем, чтобы объектив микроскопа находился в центре отверстия вставленного диска. Отполированная поверхность препарата должна быть равномерно и сильно освещена.

Химическое травление заключается в том, что поверхность кристалла подвергается действию различных реактивов — кислот, щелочей, «солевых растворов» и т. п. При исследовании технических продуктов для травления часто применяют дистиллированную воду, 10%-ный раствор HCl , водный 5%-ный раствор NH_4Cl , плавиковую кислоту HF (1—10), спиртовой раствор (1%-ный) HNO_3 и др.

Реактив (капля) наносится пипеткой на поверхность кристалла, которая должна быть предварительно тщательно протерта суконкой или замшей для удаления пылинок.

Шлифы технических продуктов, содержащих легко растворимые в воде минералы, изготавливают на вазелиновом масле или другом каком-нибудь веществе.

Сравнивая протравленную поверхность кристалла с набором эталонов, можно определить природу изучаемого образца. Но основываться только на данных травления при диагностике кристаллов нельзя, так как одни и те же реактивы могут протравливать разные кристаллы. Кроме того, кристаллы с непостоянным химическим составом травятся различно.

Термическое травление — это изменение полированной поверхности кристаллов под воздействием температуры. Нагрев производят в вертикальной трубчатой печи при температуре 600°C в течение 8—10 мин или на электрической плитке, или на газовой горелке в окислительном пламени в течение 5—10 мин. После остывания протравленную поверхность полировки изучают в отраженном свете.

Термическое травление применяют при исследовании кристаллов, содержащих элементы переменной валентности, в частности хромитовых руд, хромитовых и хромагнетитовых

огнеупоров. Термическое травление хромомagneзитовых огнеупоров позволяет контролировать в них полноту реакций между хромшпинелидом и периклазом.

§ 39. Новые методы, применяемые для изучения кристаллов

Достаточно точные и методически несложные методы кристаллооптики прочно вошли в практику кристаллографов и минералогов. Однако в этих методах использовалась очень незначительная часть общего спектра электромагнитных колебаний. Поэтому следует также отметить новые, прогрессивные методы исследования кристаллических веществ, сущность которых заключается в изучении движения электронов и ионов в электрических и магнитных полях. В первую очередь к ним относятся различные методы электронной оптики и спектроскопии.

Современная спектроскопия построена на анализе, проводимом на основе квантовых представлений:

- а) спектров свободных атомов;
- б) спектров твердых тел — кристаллов.

Квантовый подход к анализу электронных спектров кристаллов связан с созданием Г. Бете в 1929 г. теории кристаллического поля. В дальнейшем, с открытием Е. К. Завойским в 1944 г. электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), в 1946 г. Ф. Блохом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерной гамма-спектроскопии В. Мессбауэром в 1958 г. — стало возможным применение теории кристаллического поля к истолкованию атомных спектров и электронного строения твердого тела.

Таким образом, в настоящее время для всей области электромагнитного спектра — от гамма-излучения до длинноволнового радиодиапазона — создана методика изучения электронного строения кристаллов.

Мы не останавливаемся подробно на методах и описании аппаратуры, применяемой для подобных исследований, поскольку они излагаются в специальных курсах, посвященных физике твердого тела. Отметим только, что для исследований кристаллов важное значение имеет мессбауэровская, или ядерная гамма-спектроскопия (ЯГР), помогающая устанавливать валентность железа в ряде природных и искусственных сульфидных минералов, а также определять количественное соотношение Fe^{2+} и Fe^{3+} и наличие неэквивалентных положений этих ионов.

В рентгеновской спектроскопии кристаллов выделяются два направления, важные для минералогии:

- а) определение энергетического строения в области уровней внутренних электронов и валентной зоны с помощью эмиссионных спектров поглощения и ультрамягкого рентгеновского излучения;

б) определение эффективных зарядов атомов по смещению $K_{\alpha 1-2}$ -линий в рентгеновских спектрах.

Оптическая спектроскопия минералов долгое время ограничивалась видимой областью, и входящие в нее полосы поглощения не получали четкого истолкования. Расширение измеряемой области от 200 мкм в ультрафиолетовой до 2—3 мкм в инфракрасной включает рассмотрение различных механизмов поглощения (межзонные переходы, спектры переноса заряда, переходы между уровнями ионов переходных элементов, возникающими вследствие расщепления их кристаллическим полем, и т. д.).

Существенное значение имеет метод исследования кристаллов, называемый электронным парамагнитным резонансом (ЭПР). Он заключается в исследовании парамагнитных примесей переходных и редкоземельных элементов в диамагнитных кристаллах по спектрам ЭПР и дает ценнейшие сведения об электронном строении минералов.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), помимо сведений о структурных особенностях минералов (упорядочение, положение отдельных групп атомов, их координация), также дают возможность характеризовать состояние и особенности кристаллического поля по величинам его градиента и значениям химического сдвига.

Исследование окраски кристаллов. Развитие перечисленных методов позволяет по-новому подойти к проблеме окраски кристаллов, получению синтетических окрашенных монокристаллов, новых типов квантовых генераторов, люминофоров и т. д.

Окраска кристаллов связана с наличием полос поглощения в узкой видимой области спектра, а также в непосредственно прилегающих к ней областях ультрафиолетового и инфракрасного спектров. Поэтому оптические спектры, попадающие в видимую область, характеризуют типы собственной идиохроматической окраски минералов. В настоящее время выделяют четыре типа окраски, обусловленной:

- а) собственным поглощением;
- б) спектрами кристаллического поля;
- в) спектрами переноса заряда;
- г) электронно-дырочными центрами.

Собственное поглощение связано с переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. Размеры запрещенной зоны определяют энергию этих переходов и тем самым принадлежность кристаллов к различным классам соединений по электрическим и оптическим свойствам, а также по состоянию химической связи.

Интенсивность собственного поглощения чрезвычайно велика — на несколько порядков выше, чем интенсивность спектров кристаллического поля и переноса зарядов. Поэтому от положения

края поглощения зависит прозрачность минералов. У большинства кристаллов край поглощения попадает в ультрафиолетовую область, и тогда они прозрачны, а если они не содержат элементов переходных групп, то и бесцветны.

Спектры кристаллического поля являются наиболее распространенной причиной окраски минералов. Следует отметить ограниченность числа ионов, которые могут давать спектры кристаллического поля, обусловленные переходами между уровнями, образованными в результате расщепления уровней свободного иона кристаллическим полем. Это ионы с незаполненными *d*- и *f*-оболочками, т. е. ионы элементов переходных групп, редких земель, актинидов, в которых наблюдаются спектры ЭПР. Но из них не для всех валентных состояний полосы поглощения попадают в видимую область: такие ионы, как Ti^{4+} , V^{5+} , W^{6+} , Mo^{5+} , в электронную конфигурацию которых не входят *d*-электроны, не дают спектров электрического поля.

Интерпретировать спектр — значит приписать все наблюдающиеся в нем полосы переходам между уровнями, соответствующими полю определенной симметрии. Особенности кристаллов в отношении спектров кристаллического поля являются:

а) присутствие двух и большего числа переходных ионов или неэквивалентных положений ионов, так что отдельные полосы могут прерываться и общая кривая поглощения представляет собой суммарную кривую, которая может быть разложена на отдельные составляющие;

б) низкая локальная симметрия, обуславливающая дихроизм (двойную анизотропную окраску минерала) и расщепление переходов;

в) большие искажения координационных полиэдров.

Наиболее важны для спектроскопии минералов ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , тогда как Mn^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{3+} имеют частное значение. Именно эти ионы железа окрашивают так называемые породообразующие минералы: хлориты — $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$, турмалины — $Na(Fe, Mg)_3Al_3[B_3Al_3Si_6O_{27}(OH)_3]$, оливины ($MgFeSiO_4$) и т. д.

Спектры кристаллического поля обладают значительно меньшей интенсивностью, чем собственное поглощение и спектры переноса заряда, так как они обусловлены переходами, запрещенными по правилу четности.

Теория кристаллического поля позволяет установить зависимость спектров от структуры, ориентировки, состава и оценить состояние химической связи.

Ранее окраска минералов сопоставлялась с расположением плоскости плотнейшей упаковки со структурным мотивом. С точки зрения теории кристаллического поля существует непосредственная связь между спектрами и локальной симметрией. Искажения октаэдров и тетраэдров приводят к понижению локальной симметрии и появлению дихроизма.

Спектры переноса заряда наблюдаются для всех ионов переходных металлов, в том числе таких, как Ti^{4+} , V^{5+} и других, не дающих спектров кристаллического поля, но для большинства из них полоса поглощения находится в ультрафиолетовой области и не влияет на окраску.

Важность такого механизма образования спектров поглощения для минералогического анализа обуславливается тем, что он наблюдается у иона Fe^{3+} в видимой области спектра. Точнее говоря, максимум полосы переноса находится в ультрафиолетовой области, но интенсивность поглощения настолько велика (около 7000 см^{-1} в силикатных стеклах по сравнению с $0,1\text{—}10\text{ см}^{-1}$ для спектров кристаллического поля), что даже часть полосы переноса заряда, попадающая в видимую, а при значительных содержаниях железа и в инфракрасную область, оказывает решающее влияние на характер поглощения и окраску минерала. Полосы запрещенных переходов Fe^{3+} и других ионов накладываются на этот спектр, но имеют гораздо меньшую интенсивность даже при больших содержаниях других ионов по сравнению с содержанием Fe^{3+} .

Электронно-дырочные центры в ряде случаев являются причиной той или иной окраски кристаллов. В последние годы с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в сочетании с оптическими спектрами были исследованы электронные и дырочные центры в облученных синтетических кристаллах, в природных кристаллах кварца (SiO_2) и его разновидностей (аметиста, цитрина, дымчатого кварца), апатита — $Ca_5(PO_4)_3Cl$, F, а также в ряде необлученных кристаллов.

Для выявления общих причин окраски кристаллов наиболее целесообразны комплексные исследования, сочетающие оптические и электронно-парамагнитные резонансные спектры совместно с другими спектроскопическими и структурными данными.

Глава четвертая

ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛОВ И ИХ СВОЙСТВА

§ 40. Общие сведения о минералах

Минералогия — наука о минералах. В ее задачу входит всестороннее изучение минералов: их химического состава, структуры, физических свойств, условий нахождения и распределения в природе, процессов образования (генезиса) и изменения. Задачей минералогии является также изучение минералов с целью их практического применения в различных областях народного хозяйства.

Термин «минерал» происходит от латинского слова «*minera*», что означает «рудный штупф, кусок руды». Подробное определение понятия «минерал» было приведено во введении.

В настоящее время известно примерно около двух тысяч минералов, остальные же представляют собой либо различные названия одних и тех же минералов, либо их разновидностей, выделяемых по различным признакам — окраске, прозрачности, составу и т. д. Например, для кварца (SiO_2) по окраске выделяют такие разновидности, как горный хрусталь, аметист, раухтопаз, морион, цитрин, празем, авантюрин; для берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ — изумруд, аквамарин, воробьевит, гелиодор. Прозрачную разновидность кальцита (CaCO_3) называют исландским шпатом. Разновидность циркона $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, содержащую до 16% HfO_2 , называют альвитом, а при содержании примесей P_2O_5 — ояма-литом и т. д.

Число названий минералов ежегодно увеличивается на 30—40. Из известных двух тысяч минералов широко распространено лишь несколько сотен. Эти минералы имеют важное практическое значение — как руды черных, цветных и редких металлов, сырье для производства строительных материалов, сырье для химической промышленности, драгоценные, полудрагоценные, поделочные камни и т. д. Трудно найти отрасль народного

хозяйства, в которой в том или ином виде не применялись бы минералы.

Некоторые минералы представляют значительный интерес, являясь широко распространенными пороодообразующими минералами магматических, осадочных и метаморфических пород.

Большинство минералов содержится в земной коре в небольших количествах, но лишь отдельные из них образуют скопления огромных масс; это, например, минералы — руды железа (магнетит, гематит), фосфора (апатит), алюминия (нефелин) и т. д.

Для любого минерала характерна его физическая и химическая однородность (гомогенность), т. е. равенство физических и химических свойств во всех или в параллельных направлениях.

Физическая однородность минерала позволяет механическими приемами отделять его от других составных частей агрегатов. Так, в состав железистого кварцита входят кварц (SiO_2) и железный блеск (Fe_2O_3), резко различающиеся по своим физическим признакам, что позволяет их легко разделять между собой. В золотоносной кварцевой руде золото может быть отделено от кварца отмучиванием дробленого материала. Ряд минералов разделяется по магнитным и электромагнитным свойствам и т. д. Конечно, физическая однородность минералов в той или иной мере нарушается наличием в них разнообразных примесей, пузырьков газов или жидкостей, вростками других минералов, продуктами разрушения минерала в результате его вторичных изменений и т. д. Но все эти примеси являются механическими, не входящими в структуру самого минерала как такового.

В тех случаях, когда минералы встречаются в трудно растворимых смесях (твердых растворах, изоморфных смесях), получить минерал в чистом виде трудно.

Химический состав минералов в общем укладывается в химическую формулу, но, в зависимости от примесей, может несколько изменяться.

В настоящее время в лабораториях, на фабриках и заводах производятся весьма крупные массы технического искусственного камня — металлургические шлаки, стекла, цементный клинкер, огнеупоры, керамика и т. д. В состав подобных образований входят химические соединения, по всем своим свойствам аналогичные многим природным минералам. Так, например, основными составляющими динаса являются различные модификации SiO_2 (кварц, кристобалит, тримит), в составе фарфора содержится муллит ($\text{Al}_4\text{O Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$) и т. д.

Кроме того, налажено производство синтетических кристаллов рубина (Al_2O_3), алмаза (C) и т. д.

При изучении таких искусственных минералов применяются методы, аналогичные методам исследования природных минера-

лов и горных пород. Учитывая их огромное значение в практике химиков-силикатчиков, они описаны в специальном разделе «Техническая петрография».

**§ 41. Морфология и физические свойства минералов.
Взаимосвязь между конституцией (химическим составом
и структурой) минералов, их морфологическими
особенностями и свойствами**

В настоящее время, когда накоплен достаточно большой фактический и теоретический материал о структурах минералов, стало возможным рассматривать их сущность с точки зрения конституции, понимая под этим взаимосвязанный состав и структуру минералов. Как уже указывалось, атомы в минералах соединяются друг с другом при помощи различного типа связей. При этом каждое сочетание атомов при данных условиях образования минералов может иметь лишь определенную структуру.

Решающими факторами в определении морфологических особенностей и свойств минералов являются тип структуры и распределение связей между атомами. Только учитывая структурные особенности минералов, распределение связей в пространстве и различие их прочностей, можно составить полное представление о важнейших особенностях минералов. Все самые тонкие особенности конституции минералов и состояние химической связи между составляющими атомами однозначно и закономерно отражаются свойствами минералов. Следовательно, здесь может быть решена и обратная задача, т. е. на основании свойств минералов можно установить их конституцию.

Весьма наглядно проявляется зависимость между структурой и морфологическими особенностями минеральных индивидов, по форме которых сравнительно легко может быть установлена принадлежность минерала к тому или иному структурному мотиву. Большое влияние на форму минеральных индивидов, кроме структуры, оказывают также условия образования. Именно эти условия определяют значительную изменчивость облика большинства минералов.

Установлено динамическое поведение реальных структур минералов в зависимости от образования их в различных физико-химических средах. Это показали И. И. Шафрановский [29] на кристаллах сфалерита (ZnS), К. Н. Озеров на кристаллах корунда (Al_2O_3) и др.

Огромное значение имеет также место образования минералов в природных условиях. Так, например, согласно Д. П. Григорьеву [9], развитие граней кристаллов кварца (SiO_2), выросших на дне так называемого хрусталеносного погреба (см. рис. 161) и на его вертикальных стенках, существенно отличается.

Типоморфный облик минералов, при котором тип облика полностью совпадает с типом структурного мотива, возможен лишь в условиях дифференциальной подвижности элементов и является следствием приспособления структуры к этим условиям.

По данным А. С. Поваренных [22], соотношения между внешней формой минерального индивида со структурой и средой проявляются по следующим законам:

а) между структурой и обликом минерального индивида могут быть различные соотношения в зависимости от условий кристаллизации — в первую очередь от степени равномерности в подвижности тех элементов, которые образуют минерал;

б) при равномерной подвижности элементов в среде форма минерального индивида развивается во всех направлениях соответственно межзатомным расстояниям (или параметрам элементарной ячейки); анизотропия связей структуры в этом случае на облике минерального индивида, следовательно, не сказывается;

в) при дифференциальной подвижности элементов в среде облик минерального индивида обуславливается главным образом анизотропией связей в его структуре и проявляется тем резче, чем выше степень анизотропии; форма минерального индивида в этом случае определяется направлением наиболее прочных связей, вдоль которых она и развивается;

г) если структура минерала известна, то по форме минеральных индивидов можно судить об условиях образования; если же структура минерала неизвестна, то условия генезиса позволяют по облику минеральных индивидов достаточно достоверно судить о принадлежности минерала к тому или иному структурному мотиву. Так, столбчатый, шестоватый, игольчатый, волосовидный облик индивидов обычно соответствует цепочечному структурному мотиву, а пластинчатый, таблитчатый, листоватый, чешуйчатый — слоистому структурному мотиву.

Структурный мотив минерала может быть установлен также и по его свойствам, ибо все свойства минерала в той или иной степени отражают его химический состав и структурные особенности (конституцию).

Особенно стабильна зависимость между конституцией минералов, их твердостью и плотностью. Для этих свойств установлена строгая математическая зависимость от кристаллохимических факторов, что позволяет вычислять действительные их значения для многих минералов. Сопоставляя вычисленные по соответствующим формулам величины твердости и плотности с истинными (экспериментальными) их значениями, можно судить о структурных особенностях минералов.

Любое отклонение минерала от идеальной структуры того или иного типа сразу же вызывает уменьшение его плотности. Максимальное отклонение наблюдается у полиморфных

Связь важнейших свойств и формы минералов со структурными мотивами (по А. С. Поваренных)

| Структурные мотивы | Показатель преломления света | Двупреломление и оптический знак | Слайность | Твердость | Плотность | Облик |
|--------------------|--|---|---|--|--|---|
| Координационный | Различный (изменяется в широком интервале в зависимости от кристаллохимических факторов) | Нет или низкое (+ и -) | Средняя до совершенной по трем и более направлениям | Различная (изменяется в широком интервале в зависимости от кристаллохимических факторов) | Средняя до высокой (изменяется в широком интервале) | Изометрический |
| Каркасный | Наиболее низкий | Низкое (+ и -) | Несовершенная или средняя по нескольким направлениям | Средняя | Наименьшая | Преимущественно изометрический |
| Кольцевой | Низкий (уменьшается с увеличением диаметра колец) | Низкое (большей частью -) | Обычно несовершенная до средней по одному или нескольким направлениям | Средняя до высокой | Наименьшая (возрастает с уменьшением диаметра колец) | Преимущественно изометрический (до столбчатого) |
| Островной | Высокий (наибольший по отношению к остальным минералам в своем классе) | Умеренное, за исключением минералов с плоскими радикалами (+ и -) | Различная, часто средняя или несовершенная по нескольким направлениям | Высокая (наибольшая по отношению к остальным минералам в своем классе) | Обычно высокая (за исключением кристаллогидратов) | Преимущественно изометрический |
| Цепочечный | Средний | Высокое (большей частью +) | Средняя до совершенной по двум (ранее по одному) направлениям цепочкам | Средняя | Средняя | Столбчатый, дощатый, игольчатый, волосовидный |
| Слоистый | Средний до низкого | Очень высокое (большей частью -) | Совершенная до весьма совершенной по одному направлению слоям | Низкая (возрастает с повышением прочности связи между слоями) | Низкая (варьирует с изменением состава) | Таблитчатый, пластинчатый, листоватый, чешуйчатый |

модификаций веществ, принадлежащих к разным структурным мотивам или к типам с различной координацией атомов.

Большое значение при определении структурных особенностей минералов имеет их спайность, зависящая от характера распределения и прочности связей в структуре. Структурный мотив при этом может быть установлен по числу направлений и степени совершенства спайности. Особенно надежно по спайности выявляются слоистые и цепочечные структурные мотивы. Здесь спайность проявляется в одном (слоистый мотив) или двух (цепочечный мотив) направлениях.

В минералах с островными и координационными структурными мотивами спайность часто проходит по трем направлениям, причем в островных структурах она проявляется с неодинаковой степенью совершенства.

В минералах с каркасной структурой в зависимости от их вторичных особенностей спайность может быть весьма различной как по числу направлений, так и по степени совершенства.

Из оптических свойств тесную взаимосвязь с конституцией проявляют показатель преломления, сила двупреломления и оптический знак — свойства, которые сравнительно легко и с высокой точностью могут быть определены.

По показателю преломления можно судить о плотности упаковки атомов в структуре. Самые низкие значения показателя преломления обычно свойственны минералам с кольцевыми и каркасными структурами, т. е. с такими, которые отличаются наибольшей рыхлостью.

По величине двупреломления (с одновременным учетом оптического знака) также можно в известной мере выявлять минералы с цепочечными и слоистыми структурными мотивами.

Но наиболее надежные результаты при определении структурного мотива минералов получаются при сочетании их морфологических особенностей и физических свойств.

В табл. 18 приведены связи важнейших свойств минералов с их конституцией.

§ 42. Формы нахождения минералов в природе (морфология минералов)

Минералы в природе встречаются как в виде отдельных монокристаллов, так и в виде закономерных сростков — двойников и незаконномерных сростков — агрегатов.

1. Морфологические особенности монокристаллов. В зависимости от условий кристаллизации из одного и того же вещества могут образоваться кристаллы, по внешней форме сильно отличающиеся друг от друга. Внутренняя же их структура, естественно, всегда неизменна.

В природе встречаются весьма разнообразные формы кристаллов одного и того же минерала. На кристаллическом

индивиду минерала появляются, развиваясь преимущественно неравномерно, различные грани; соответственно этому кристаллы приобретают разнообразный облик: или они равномерно развиты по различным направлениям (изометрические формы), или же образуют таблитчатые, пластинчатые, игольчатые, волокнистые, скелетные, дендритообразные и иные формы.

Поверхность граней кристаллов минерала также может иметь своеобразный характер: зеркально-гладкий, шероховатый, ступенчатый, реже — несколько округленный. Иногда на гранях кристаллов возникают определенным образом ориентированные

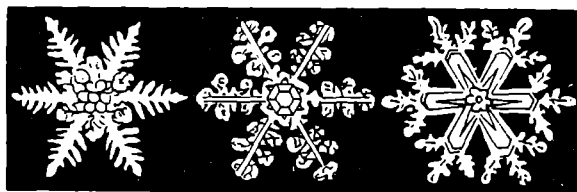


Рис. 88. Дендритные кристаллы снега

штрихи, которые могут быть как в одном направлении (параллельные), так и в нескольких, пересекаясь под различными углами.

Примерами минералов, грани кристаллов которых имеют штриховку, могут служить: кварц (SiO_2) — поперечная штриховка на гранях призмы; берилл — $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ и турмалин — $\text{Na}(\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_3[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_3]$ — вертикальная штриховка на гранях призмы; пирит (FeS_2) — штриховка параллельно граням куба (см. рис. 56), ориентированная перпендикулярно каждой соседней грани.

По своему происхождению штриховатость может быть либо двойниковой, возникающей в результате двойникового (сфалерит — ZnS , халькопирит — CuFeS_2) либо комбинационной, обусловленной многократным повторением нарощих узких вицинальных граней (кварц — SiO_2 , алмаз — C).

В процессе кристаллизации минерал может захватывать различные посторонние примеси — пузырьки газов, капельки жидкости, твердые частицы. Все эти включения часто располагаются в его теле неравномерно или же они образуют определенные зоны либо правильно ориентированные полосы и участки (кварц). Жидкие включения в кристаллах чаще всего образуют вода и соляные растворы. Особенно обильные жидкие включения наблюдаются в кварце. При нагреве минерала, содержащего газовые включения, он растрескивается, распадаясь на осколки неправильной формы.

Скелетные и дендритообразные формы возникают при преимущественном росте кристалла вдоль его различных кристал-

лографических осей; примером могут служить кристаллы снега или ледяные узоры на стеклах, образуемые быстрорастущими кристаллами льда (рис. 88), или окислы марганца, кристаллизующиеся в тонких трещинах пород.

Образование крупных дендритных кристаллов железа наблюдалось известным русским металлургом Д. К. Черновым (кристаллы Чернова) в пустотах медленно остывавших стальных болванок (рис. 89). Сама способность к кристаллизации и росту различных минералов в природных условиях сильно варьирует. Некоторые из них часто встречаются в виде крупных, прекрасно образованных индивидуальных, размеры которых достигают нередко нескольких, а иногда даже десятков и сотен сантиметров: кварц (SiO_2), барит (BaSO_4), каменная соль (NaCl), кальцит (CaCO_3), плавиковый шпат (CaF_2), лед и многие другие. В 1958 г. в СССР был найден кристалл кварца длиной 7,5 м, шириной 1,6 м, весом почти в 70 т. Известны кристаллы гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) длиной в несколько метров. В музее Горного института в Ленинграде хранится уникальный кристалл берилла ($\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$) длиной до полутора метров. В то

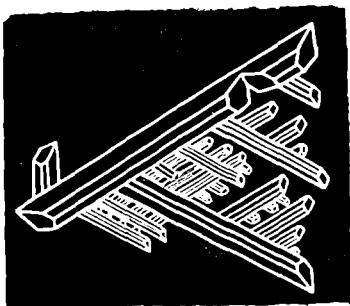


Рис. 89. Кристаллы Чернова

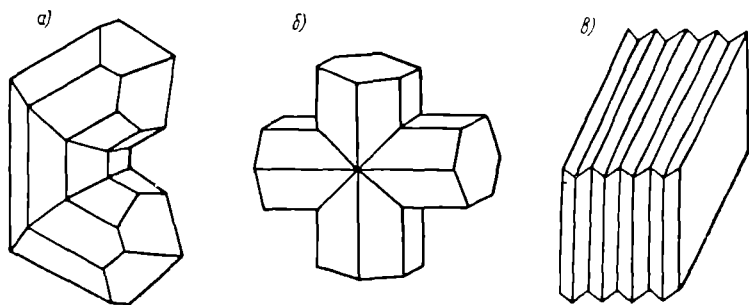


Рис. 90. Двойники

а — тройник рутила (TiO_2); б — двойник прорастания ставролита ($\text{HFe}_2\text{Al}_3\text{Si}_4\text{O}_{13}$); в — полисинтетический двойник плагиоклаза ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)

же время многие минералы встречаются в природе исключительно в виде мелких кристаллов, доступных для наблюдения под микроскопом лишь при сильных увеличениях, например колинит — $\text{Al}_4(\text{OH})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, бемит — $\text{Al}(\text{OH})$ и др. А такие минералы, как опал ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) или аллофан ($m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$), вообще не встречаются в кристаллическом состоянии.

Одиночные кристаллы, как правило, встречаются сравнительно редко, обычно они образуют различного рода сростания: как закономерные — двойники, так и закономерные, случайные агрегаты. О двойниках говорилось уже выше. Отметим лишь, что для ряда минералов форма двойников весьма характерна и может быть использована при их диагностике. К ним относятся, например, так называемые «ласточки хвосты» гипса, крестообразные двойники ставролита— $\text{FeAl}_4(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_2$, полисинтетические двойники плагиоклазов, тройники рутила (TiO_2), двойники прорастания флюорита (CaF_2), в котором один куб прорастает другой, и т. д. (рис. 90).

2. Морфология агрегатов. Особенно часто минералы встречаются в виде случайных закономерных сростков. Агрегаты могут состоять из кристаллов как одного минерала (мономинеральные агрегаты), так и нескольких (полиминеральные агрегаты).

Если формы агрегатов не укладываются в общеизвестные названия, то им присваивают названия, вытекающие из их сходства с тем или иным предметом (например, грушевидные, червеобразные, сосцевидные, почковидные и т. д.).

Ниже дано краткое описание наиболее характерных видов агрегатов.

Друзы. Сростки хорошо сформированных кристаллов, разных по высоте и различно ориентированных, но прикрепленных одним концом к общему плоскому или вогнутому основанию, называются друзами. Если тесно соприкасающиеся кристаллы в друзе выросли на плоскую поверхность и более или менее параллельны друг другу, то такие агрегаты называют гребенчатыми («гребенками»), щетковидными («щетка») или кристаллическими корками в зависимости от размеров кристаллов.

Друзы могут состоять из кристаллов одного или нескольких минералов. Обычно наиболее хорошо выраженными кристаллами в друзах являются те, которые вытянуты перпендикулярно поверхности субстрата. Формирование друз зависит от формы кристаллических зародышей, характера субстрата, на котором они располагаются, и взаимодействия зародышей во время их роста. Форма зародышей определяет их ориентировку на субстрате. При этом, как установлено опытами А. В. Шубникова, кристаллы будут располагаться преимущественно на минимально развитых гранях. Имеющиеся на субстрате неровности обуславливают расположение зародышей относительно общего направления поверхности нарастания.

Влияние субстрата проявляется также во взаимодействии минералов субстрата и зарождающихся минералов. Если субстрат состоит из того же минерала, что и кристаллизующийся минерал, то затравками для возникающих кристаллов могут

служить зерна и кристаллы субстрата, которые и будут в этом случае определять ориентировку кристаллов в друзах.

Взаимодействие между кристаллами в период их дальнейшего роста определяется так называемым законом геометрического отбора, согласно которому из множества различных ориентированных зародышей кристаллов, находящихся на субстрате, растут лишь те, которые наклонены к нему под максимальным углом. Постепенно разрастаясь, такие кристаллы мешают росту иначе ориентированных кристаллов, в результате чего и возникают друзы с вытянутыми преимущественно в одном направлении кристаллами [10].

Геометрическая схема роста различно ориентированных зародышей кристаллов в друзе горного хрусталя (SiO_2) представлена на рис. 91.

Однообразная ориентировка всех возникающих зародышей наблюдается и при эпитаксическом нарастании кристаллов на монокристалльный субстрат (например, нарастание кварца — SiO_2 на ортоклаз — KAlSi_3O_8).

Различают друзы нарастания, образованные путем кристаллизации привносимого растворами вещества в свободное пространство, и друзы перекристаллизации, возникающие в результате перекристаллизации вещества вмещающей породы под влиянием растворов. Свободное пространство для роста друз может быть создано тектоническими движениями или растворением породы с образованием в ней пустот, а также одновременным выносом части кристаллизующегося вещества.

Выяснение условий образования друз имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение, поскольку в виде друз часто встречаются такие важные для промышленности минералы, как кварц — SiO_2 (пьезокварц, аметист, горный хрусталь), барит (BaSO_4), флюорит (CaF_2), берилл ($\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$). При этом наибольший интерес для промышленности представляют «головки» кристаллов, формирование которых находится в прямой зависимости от условий образования друз. От строения друз в значительной мере зависит и сохранность головок при последующих процессах метаморфизма.

П а р а л л е л ь н ы е а г р е г а т ы. Параллельно-шестоватые, параллельно-волокнистые и тому подобные агрегаты характеризуются параллельным расположением индивидов. Образование их связано с развитием друз и аналогично возникновению друз



Рис. 91. Схема образования друзы горного хрусталя (по Д. П. Григорьеву)

в трещинах и пустотах. Заполнение трещин (частичное или полное) происходит в три стадии:

- а) стадия роста отдельных кристаллов;
- б) стадия друзового роста;
- в) стадия параллельно-шестоватого роста.

На первой стадии кристаллы возникают из зародышей, находящихся в любых положениях, но не соприкасающихся друг с другом. В дальнейшем, по мере роста, кристаллы начинают соприкасаться друг с другом, и тогда, согласно закону геометрического отбора, дальше будут расти только те из них, которые располагаются строго перпендикулярно к поверхности нарастания (стадии друзового роста). Дальнейшему росту ориентированных таким образом кристаллов уже ничего не мешает, и начинается третья стадия их роста — стадия параллельно-шестоватого роста.

Среди параллельно-шестоватых агрегатов Д. П. Григорьев [10] выделяет два типа:

а) возникающие вследствие свободной кристаллизации в открытой трещине; здесь проявляется закон геометрического отбора и одинаковой ориентировки кристаллов в направлении наибольшей скорости роста;

б) возникающие в условиях стесненной кристаллизации в постепенно приоткрывающейся трещине; так как приоткрывание ее происходит медленнее, чем возможный рост кристаллов по любому кристаллографическому направлению, то кристаллы растут, не образуя головок; свободного пространства здесь нет, и агрегат вплоть до окончания роста заполняет трещину от стенки до стенки.

В виде параллельно-шестоватых и параллельно-волокнистых агрегатов встречаются многие важные для техники минералы: хризотил-асбест — $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$, гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), кальцит ($CaCO_3$), кварц (SiO_2) и др.

Секрции — это минеральные образования, заполняющие пустоты в горных породах. Заполнение пустот происходит в результате постепенного отложения веществ на их стенках от периферии к центру. Секрции небольших размеров (до 10 мм в поперечнике) обычно целиком заполнены минеральным веществом; их называют миндалинами.

Внутри крупных секрций нередко сохраняется полость, стенки которой покрыты друзами кристаллов или натечными образованиями, называемыми жеодами.

Жеоды характерны для кварца — SiO_2 (горный хрусталь, аметист), кальцита ($CaCO_3$), агата (SiO_2), халцедона (SiO_2), гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

Шаровидные образования, весьма распространенные в разнообразных горных породах, различаются по величине и строению отдельных шариков. Ниже перечислены наиболее характерные из них.

Конкреции (стяжения, желваки) — образования округлой (шарообразной, яйцевидной) или иногда неправильной формы, имеющие обычно радиальнолучистое или, реже, скорлуповатое строение. Отложение вещества здесь происходит от центра к периферии (отличие от секреции). Они возникают в результате отложения вещества вокруг определенных центров преимущественно в осадочных горных породах: песчаниках, глинах, фосфоритах. В виде конкреций встречаются также марказит (FeS_2), сидерит (FeCO_3), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Размеры конкреций колеблются от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров и даже метров (редко) в поперечнике.

Оолиты (яйцевидные камни) — сферические образования небольших размеров, имеющие концентрически-скорлуповатое строение. Поперечное сечение отдельных шариков колеблется от долей миллиметра до 5 мм. Обычно оолиты сцементированы друг с другом в горные породы (оолитовые известняки). Оолиты типичны для пиролюзита (MnO_2), кальцита (CaCO_3) и арагонита (CaCO_3). В зависимости от размеров отдельных оолитов их иногда называют и кряными или гороховыми камнями.

Псевдооолиты (бобовины) — образования, по форме аналогичные оолитам, но не имеющие концентрически-скорлуповатого строения. Они характерны, например, для бурого железняка — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (бобовые болотные руды).

Сферолиты — шарообразные тела радиальнолучистого строения, обычно возникающие в результате кристаллизации природных вулканических и технических стекол и некоторых гелей. В виде сферолитов обычно встречается также гидроборат ($\text{MgCa}[\text{B}_5\text{O}_{11}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Сферолиты могут образоваться тремя способами:

а) путем нарастания на какие-либо более или менее округлые посторонние тела;

б) путем кристаллизации сконцентрированных в определенных точках различно ориентированных зародышей, причем, согласно закону геометрического отбора, свободно расти будут только зародыши, расположенные на периферии; остальные зародыши не смогут свободно расти, так как они будут упираться друг в друга;

в) путем роста расщепленных кристаллов; обычно расщепление кристалла начинается с противоположных его концов, в результате чего он сперва приобретает форму связки, затем снопа и, наконец, если расщепление идет по разным направлениям, сферолита. Иногда расщепление кристалла наблюдается лишь в начале его роста, а затем идет рост обычных кристаллов. Так возникают разнообразные радиальнолучистые, сноповидные, веерообразные агрегаты. К ним же относятся типичные для турмалина «солнца» (радиальнолучистые агрегаты). Многие минералы в результате расщепленного роста их

кристаллов приобретают формы специфических почковидных агрегатов (малахит — $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, халцедон — SiO_2 , гематит (Fe_2O_3)).

Все формы расщепленного роста возникают в ходе непосредственной кристаллизации. Причина этого интересного явления окончательно еще не выяснена. Предполагают, что расщепление может быть обусловлено различными поглощаемыми примесями, вызывающими расширение или сужение тех или иных кристаллических плоскостей, а также изоморфными примесями того или иного элемента.

Концентрически-зональное строение, нередко наблюдаемое наряду с радиальнолучистым строением в сферолитах, может быть как первичным, возникающим при росте сферолитов, так и вторичным, появляющимся в процессе их изменения. Первичное концентрически-зональное строение сферолитов вызывается одновременным появлением зародышей кристаллов во время роста агрегатов.

В развитии сферолитов можно выделить две стадии:

а) когда отдельные сферолиты еще не пришли в соприкосновение друг с другом;

б) когда возникают и разрастаются агрегаты сферолитов.

Групповой рост подчиняется закону геометрического отбора, который Д. П. Григорьев [10] формулирует так: «Если центр роста сферолита расположен ниже линии, соединяющей центры роста его ближайших растущих соседей, то этот сферолит рано или поздно прекратит рост из-за захвата пространства его соседями». Таким образом, при групповом росте окончательную поверхность агрегата создают сферолиты, разрастающиеся до крупных выделений, в то время как другие сферолиты из-за отсутствия свободного пространства прекращают свой рост.

Дендриты — древовидные агрегаты, напоминающие листья папоротника, ветви дерева. Они образуются преимущественно вследствие осаждения минерального вещества из растворов в тонких трещинках горных пород или вязком веществе (в мокрой глине). Так возникают дендриты гидроокислов железа. Они также характерны для ковких самородных металлов — меди и серебра.

Натечные формы — плотные массы, часто с весьма причудливыми очертаниями: почковидные (малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, червеобразные (кальцит — CaCO_3), сосулькообразные — сталактитовые и сталагмитовые (кальцит, лед).

Почковидные формы с неметаллическим блеском, имеющие одновременно радиальнолучистое и концентрически-скорлуповатое строение, называются стеклянными головами (например, красная стеклянная голова, характерная для гематита — Fe_2O_3).

Натечные формы образуются по-разному: либо за счет раскристаллизации гелей (метаколлоидные, коломорфные образо-

вания), либо путем постепенного обволакивания, натекания нового вещества на уже отложенное вещество минерала из протекающих растворов.

Зернистые агрегаты — агрегаты, сложенные кристаллическими зернами. В зависимости от величины зерен такие агрегаты могут быть:

весьма крупнозернистыми (средний размер зерен больше 10 мм в поперечнике);

крупнозернистыми (от 5 до 10 мм);

среднезернистыми (от 1 до 5 мм, зерна легко различимы невооруженным глазом);

тонкозернистыми (до 1 мм, зерна различимы только с помощью лупы или микроскопа — в шлифах);

весьма тонкозернистыми, или плотными, в которых отдельные зерна нельзя различить даже в лупу (на глаз масса минерала кажется однородной; отдельные зерна различаются только в микроскоп).

В виде плотных масс встречаются, например, магнетит — FeFe_2O_4 , кварц — SiO_2 , доломит — $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

В зависимости от формы зерен из зернистых агрегатов выделяют:

собственно зернистые, когда агрегат сложен зернами более или менее изометричной формы (апатит — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, Ф, корунд — Al_2O_3);

листоватые, пластинчатые, чешуйчатые (барит — BaSO_4);

шестоватые, игольчатые и волокнистые (селенит — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Зернистые агрегаты имеют наибольшее распространение. К ним, например, относятся все полнокристаллические магматические и метаморфические горные породы.

Землистые агрегаты — мягкие, мучнистые образования, по внешнему виду напоминающие рыхлую почву. Они состоят из мелких рыхло упакованных кристаллов или представляют собой аморфные формы минералов; легко растираются между пальцами. Землистые массы черного цвета называются сажистыми (гидроокислы марганца), а бурого или желтого — охристыми (гидроокислы железа).

Налеты и примазки — тонкие пленки минералов на поверхности других минералов или горных пород. Примером могут служить примазки медной зелени и сини (малахита и азурита) на горных породах (песчаниках и известняках) или тонкие пленки гидроокислов железа на кристаллах кварца.

Кольца Лизеганга — ритмически перемежающиеся полосчатые образования, возникающие в результате осаждения каких-либо соединений при диффузии в гелевых средах (агат — SiO_2).

В зависимости от условий образования один и тот же минерал может быть представлен вышеописанными формами.

§ 43. Процессы изменения минеральных агрегатов

Большое значение при формировании минеральных агрегатов имеют процессы изменения, которые они претерпевают, начиная с момента своего зарождения, затем в период роста и, особенно, после полного их формирования. Следствием таких процессов могут быть механические деформации, перекристаллизация, замещение, растворение и полиморфные превращения.

Причинами механических деформаций могут быть различные тектонические явления, а также смещения вмещающих минеральные агрегаты масс, вызванные процессами выщелачивания. Деформации происходят как в ходе роста минералов, так и по завершении их роста.

Перекристаллизация совершается при метаморфических процессах, когда высокие температура и давление приводят к деформации вещества минералов и образованию центров новой кристаллизации. Перекристаллизация обычно сопровождается укрупнением индивидов и выделением из них более изометричных форм. При перекристаллизации коллоидов возникают микро- и макрокристаллические образования (метаколлоиды). Образованные из коллоидных растворов натечные агрегаты под влиянием перекристаллизации приобретают концентрическую зональность, причем степень зернистости в отдельных зонах бывает различна.

При химических изменениях происходит замещение одних минералов другими. Оно проявляется как в период образования агрегатов минералов, так и после их сформирования. Замещение наблюдается, например, в малахите— $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, который вдоль слоев концентрической зональности иногда замещается сульфатом меди, брошантитом— $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6$. В результате малахит приобретает неоднородную окраску, особенно отчетливо проявляющуюся в полированных изделиях.

Большое значение при изменении агрегатов имеют процессы растворения (например, под действием грунтовых вод), приводящие к возникновению в минералах полостей, которые могут быть заполнены теми или иными новообразованиями.

Явления растворения также часто наблюдаются у малахита.

Некоторые минеральные агрегаты при изменении термодинамических условий и химического характера среды могут подвергаться полиморфным превращениям; при этом особенности их строения могут сохраняться.

Если же полиморфные превращения сопровождаются перекристаллизацией, то первоначальные следы зарождения и роста агрегатов уничтожаются. Примерами могут служить марказит—пирит (FeS_2), вюртцит—сфалерит (ZnS), арагонит—кальцит (CaCO_3).

§ 44. Физические свойства минералов

К основным физическим свойствам минералов, позволяющим определять их по внешним признакам, относятся: цвет, цвет черты, побежалость, блеск, степень прозрачности, твердость, спайность, излом, отдельность, удельный вес, магнитность, хрупкость, ковкость, гибкость и упругость. Многие из этих свойств (твердость, спайность, магнитность, а также оптические и электрические свойства) были уже рассмотрены ранее в разделе «Кристаллография».

1. Цвет минералов. В зависимости от химического состава, структуры, механических и химических примесей цвет минералов может быть самым разнообразным. Так, например, кварц (SiO_2) может иметь окраску белую, серую, розовую, буроватую, дымчатую, почти черную, корунд (Al_2O_3) — белую, желтую, зеленую, синюю, серую, коричневую, красную и т. д. В то же время совершенно разные по составу минералы могут иметь одинаковую окраску: розовую — галит (NaCl), кварц (SiO_2), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); белую — кварц (SiO_2), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), кальцит (CaCO_3); голубую и синюю — азурит ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) и лазурит ($\text{Na}_3[\text{AlSiO}_4]_6[\text{SO}_4]$) и т. д. Поэтому окраска в большинстве случаев не служит постоянным признаком минералов. Однако для некоторых минералов данное свойство является постоянным и потому диагностическим. Так, например, родонит (MnSiO_3) всегда имеет розовый, красноватый цвет, сера (S) — желтый цвет различных оттенков, малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ — зеленый, азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ — синий или голубой и т. д.

В ряде случаев окраска минералов обуславливает особый к ним интерес как к цветным камням. Красный рубин (Al_2O_3), синий сапфир (Al_2O_3) и некоторые другие камни-самоцветы издавна считались драгоценными камнями. Не меньшее значение цветной камень имеет и в качестве прочного и долговечного декоративного материала, используемого для изготовления архитектурных деталей, внутренней и внешней облицовки зданий, колонн, набережных и т. д.

Ирризирующий* в синих тонах лабрадорит Волынских месторождений на Украине, вишнево-красный кварцит Шокшинских месторождений в Карельской АССР, разнообразные по окраске и цветным узорам мраморы различных месторождений широко применяются на многих стройках.

По окраске можно судить об условиях образования минералов, а также о принадлежности их к тому или иному месторождению. Окраску минералов используют при аэрозьемке и аэроразведке. Разнообразная вообще, но специфичная для

* Ирризация — способность минерала менять цвет в зависимости от условий освещения благодаря наличию мелких параллельных трещин, отражающих свет.

отдельных минералов окраска служит наряду с другими физическими признаками для определения видов и разновидностей минералов.

А. Е. Ферсман выделяет по происхождению три типа окраски минералов: идиохроматическую, аллохроматическую и псевдохроматическую.

Идиохроматическая окраска («идиос» — по-гречески «свой», «собственный») свойственна самому веществу минерала. Таковы желтое самородное золото (Au), красная киноварь (HgS), латунно-желтый пирит (FeS₂), темно-зеленый малахит CuCO₃·Cu(OH)₂ и т. д. В силикатах и в прозрачных минералах окраска данного типа объясняется наличием в их составе тех или иных хромофоров (красителей — ионов металлов переменной валентности, входящих в состав минерала или в виде основного компонента, или как изоморфная примесь). Чаще всего это элементы, относящиеся к семейству железа: Fe, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, а также W, Mo, U, Cu. Окраска минералов определяется валентностью и координацией перечисленных ионов, а также структурой кристаллов. Так, с Fe³⁺ большей частью связаны красно-бурые окраски, с Fe²⁺ — зеленые, с Ti³⁺ — фиолетовые, с Ti⁴⁺ (в присутствии OH и Fe) — бурый и красно-бурый цвета, с Mn³⁺ — красные, с Ni²⁺ в шестерной координации — зеленая и желтая окраски, с U³⁺ — оливково-зеленый и зеленый цвет, с Cu — зеленая и синяя окраска, с Co в шестерной координации — красная, а в четверной — синяя окраска; Cr³⁺ может вызвать зеленую и красную окраску.

Характерная красная окраска рубина обусловлена наличием в его кристаллической решетке незначительного количества хрома, а в изумруде — Be₃Al₂[Si₆O₁₈], имеющем иную структуру, те же ионы хрома, даже в крайне незначительной концентрации, вызывают зеленую окраску. Наблюдающаяся иногда у кристаллов каменной соли синяя окраска обусловлена нейтральными атомами Na, что доказано опытами окрашивания каменной соли путем насыщения ее парами металлического натрия.

Некоторые минералы обладают способностью изменять свою окраску под воздействием радиоактивных лучей. Так, золотисто-желтый топаз Al(F, OH)₂Al [SiO₄] становится розовым, дымчатый кварц (SiO₂) — бесцветным и т. д. Окраска таких минералов вызвана электронными переходами в отдельных центрах — центрах захвата.

Аллохроматическая окраска («аллос» — по-гречески «посторонний») обусловлена наличием в минералах мельчайших твердых включений или газовых пузырьков. Так, голубую окраску кристаллов каменной соли иногда вызывают примеси углеводов, красную — микроскопические включения железного блеска (Fe₂O₃). В этих случаях получают своеобразные коллоидальные системы, в которых дисперсионной средой является сам кристалл, а диспергированной фазой тонко распре-

деленная в нем примесь. Такие минералы некоторые авторы (А. Г. Бетехтин) называют кристаллозолями.

Среди искусственно полученных цветных силикатных стекол аналогами минералов первого типа (с идиохроматической окраской) являются стекла, окрашенные молекулярными красителями (теми же химическими элементами, которые, входя в структуру кристаллов, придают им окраску), а второго (с аллохроматической окраской) — стекла, окрашенные коллоидными красителями. Примером последних служит стекло, окрашенное в красный цвет металлическим коллоидным золотом, называемое золотым рубином.

У некоторых минералов наблюдается так называемый псевдохроматизм, или ложная окраска, возникающая в результате интерференции световых лучей при отражении их от внутренних плоскостей прозрачного минерала (например, ирризирующая окраска лабрадора или световая игра в полупрозрачном опале).

В заключение следует отметить, что окраска минералов может быть вызвана также структурными дефектами. Так, в некоторых ионных кристаллах причиной окраски служат образующиеся F -центры, приуроченные к дефектам кристаллической решетки.

Выше указывалось, что окраска прозрачных веществ зависит от избирательного поглощения отдельных спектральных составляющих проходящего через них белого света. С развитием методов изучения световых спектров окраску минералов стали характеризовать уже не только качественно, но и количественно, в виде так называемых кривых поглощения, показывающих степень поглощения минералами различных спектральных составляющих видимого белого света.

Степень поглощения может быть условно охарактеризована отношением интенсивности светового луча, пропущенного кристаллом, к интенсивности светового луча, вошедшего в кристалл.

Для количественного измерения спектрального поглощения применяют спектрофотометры — приборы, определяющие при пропускании монохроматического луча интенсивность входящего и выходящего из минерала световых потоков.

Изучение кривых спектрального поглощения, помимо общей характеристики окраски минерала, дает возможность судить о некоторых особенностях его кристаллической структуры. Ионы двухвалентного кобальта, например, являющиеся хромофорами

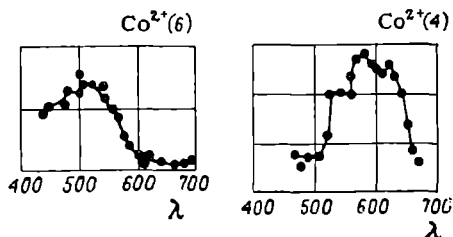


Рис. 92. Кривые светопоглощения минералов, окрашенных кобальтом

для некоторых минералов, в зависимости от координационного числа у иона Co^{2+} придают минералам совершенно различную окраску. Ион кобальта в октаэдрической координации вызывает появление красной окраски (рис. 92). Приведенные кривые показывают, что наименьшее поглощение приходится здесь на длинноволновую часть спектра, т. е. в прошедшем через образец световом потоке наибольшей интенсивностью обладают именно красные лучи.

При наличии того же кобальта в тетраэдрической координации максимум на кривой поглощения сдвигается в область красных лучей, и минерал представляется нам уже окрашенным в синий цвет.

Окраска непрозрачных металлических и полуметаллических минералов (самородные металлы, сульфиды) связана с избирательной их способностью уже не к пропусканию, а к отражению отдельных световых спектральных составляющих.

2. Побежалость. Явление, когда минерал, кроме основной окраски в тонком поверхностном слое, имеет дополнительную окраску, называется побежалостью. Она возникает в результате интерференции света в тонких пленках, образующихся на поверхности минерала вследствие различных реакций. Побежалость может быть как одноцветной (синяя — у ковеллина — Cu_2S и кристаллов магнетита — FeFe_2O_4 , золотистая — у бурого железняка — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), так и пестрой, радужной — например, у халькопирита (CuFeS_2), у которого поверхность переливается зеленым, синим, красным, розовато-фиолетовым цветами.

Цвета побежалости подобны радужным пленкам на поверхности воды, загрязненной керосином или нефтью. Побежалость появляется также на поверхности стали при ее закалке.

3. Цвет черты. Цвет тонкого порошка минерала, получающийся при трении образца о шероховатую поверхность неглазурованной фарфоровой пластинки («бисквита»), называется цветом черты минерала. Порошок можно получить также, поскоблив минералы ножом. Для определения цвета порошка в этом случае его размазывают на белой бумаге. Черту на «бисквите» дают мягкие и средней твердости минералы (твердость фарфоровой пластинки равна шести или семи). Особенно характерным цветом черты является для малопрозрачных и непрозрачных минералов.

В отличие от окраски минерала, цвет его черты является более постоянным признаком.

4. Блеск. При отражении световых лучей от поверхности минерала последние приобретают характерный для них блеск, интенсивность которого в основном определяется коэффициентом абсорбции и показателем преломления минерала. По характеру блеска минералы принято делить на две группы.

а. Минералы с металлическим блеском, напоминающим блеск отполированной поверхности металла. Такой

блеск характерен для непрозрачных минералов с очень высоким показателем светопреломления (выше трех) — самородных металлов, сульфидов, некоторых окислов. К этой же группе относятся минералы, обладающие полуметаллическим или металлоидным блеском, напоминающим блеск потускневшего металла: магнетит (FeFe_2O_4), графит (С), ильменит (FeTiO_3).

б. Минералы с неметаллическим блеском, обычно прозрачные или полупрозрачные. Среди них выделяют несколько разновидностей блесков:

алмазный блеск — чрезвычайно яркий, искрящийся, характерен для минералов с высокими значениями показателя светопреломления от 1,9 до 3,0: алмаза (С), сфалерита (ZnS), киновари (HgS);

стеклянный блеск характерен для минералов с показателем светопреломления от 1,3 до 1,8: горного хрусталя (SiO_2), кальцита (CaCO_3) и др.;

перламутровый блеск отликает радужным цветом, напоминая блеск перламутра, особенно характерен для минералов с хорошей спайностью: талька ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$), гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и др.;

шелковый блеск характерен для минералов волокнистого строения: селенита ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), хризотил-асбеста ($\text{Mg}_6(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) и др.;

жирный блеск — поверхность минерала как бы смазана жиром, характерен для светло-окрашенных минералов: талька, серы, кварца, нефелина;

смолистый блеск по своему характеру подобен жирному блеску, но свойствен темно-окрашенным минералам (шунгит);

восковой блеск наблюдается у некоторых светло-окрашенных минералов с тонкозернистым или тонковолокнистым строением: офита — $\text{Mg}_6(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, халцедона (SiO_2);

матовый блеск — если поверхность минерала не блестит, то говорят, что он обладает матовым блеском; обычно характерен для землистых агрегатов минералов: каолинита ($\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$), аморфного магнезита (MgCO_3), пиролюзита (MnO_2).

Отражательная способность лучей света для минералов характеризуется для прозрачных веществ показателем отражения:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2,$$

где n — средний показатель преломления минерала по отношению к воздуху.

Кривая зависимости отражательной способности от показателя преломления представлена на рис. 93. Левая часть кривой

соответствует ряду металлов, имеющих показатель преломления меньше единицы.

Показатель отражения света непрозрачных веществ вычисляется по более сложной формуле:

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2 K^2}{(n+1)^2 + n^2 K^2},$$

где K — коэффициент абсорбции света отражающим телом.

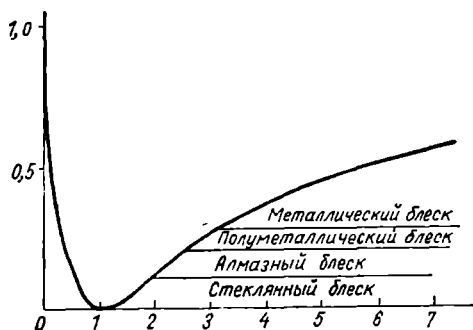


Рис. 93. Зависимость отражательной способности минералов от показателя преломления

В табл. 19 приведены значения показателя преломления, коэффициента абсорбции и показателя отражения для нескольких минералов.

Таблица 19

Оптические свойства некоторых рудных минералов

| Минералы | Показатель преломления | Коэффициент абсорбции | Показатель отражения |
|---|------------------------|-----------------------|----------------------|
| Пирит (FeS_2) | 6,22 | 18,3 | 53,5 |
| Свинцовый блеск (PbS) | 3,912 | 0,51 | 37,5 |
| Цинковая обманка (ZnS) | 2,421 | 0,019 | 17,2 |

Оптически анизотропные кристаллы имеют различные показатели отражения световых лучей в разных направлениях.

5. Прозрачность. По степени прозрачности минералы, наблюдающиеся в крупных кристаллах, подразделяются на:

прозрачные, сквозь которые ясно видно изображение, — горный хрусталь (SiO_2), исландский шпат (CaCO_3);

полупрозрачные, сквозь которые предметы распознаются с трудом, — гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);

просвечивающие — прозрачные лишь в тонких краях — опал ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$);

непрозрачные, не пропускающие свет даже в тонких обломках, — пирит (FeS_2), магнетит (FeFe_2O_4), галенит (PbS) и др.

Тонкозернистые агрегаты минералов, в отличие от монокристаллов, всегда кажутся непрозрачными, прозрачность их проявляется только в тонких шлифах.

6. Спайность. Как уже указывалось, способность некоторых минералов раскалываться или расщепляться по определенным плоскостям с образованием зеркально-гладких поверхностей называется спайностью. По степени совершенства различают следующие виды спайности минералов.

Весьма совершенная спайность — кристалл очень легко (пальцами) расщепляется на отдельные пластинки, чешуйки или листочки, ограниченные зеркально-гладкими блестящими поверхностями (плоскостями спайности), — тальк ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Совершенная спайность — при слабом ударе молотком образуются обломки кристалла, ограниченные ровными плоскостями спайности; другие поверхности излома при этом получаются с трудом — галит (NaCl), кальцит (CaCO_3), галенит (PbS).

Средняя спайность — при ударе кристалл распадается на обломки, ограниченные как плоскостями спайности, так и неровными поверхностями излома по случайным направлениям; этот вид спайности характерен для силикатов — полевые шпаты, амфиболы, пироксены.

Несовершенная спайность — спайность выражена слабо; при ударе минерал раскалывается на куски случайной формы, ограниченные неровными поверхностями. Спайность в этом случае обнаруживается с трудом и проявляется лишь в виде небольших участков ровной поверхности на границе раскола. Несовершенная спайность характерна для оливина (FeMgSiO_4), серы (S), халькопирита (CuFeS_2), гематита (Fe_2O_3).

Весьма несовершенная спайность — спайность отсутствует. При ударе кристалл раскалывается по неопределенным направлениям и дает неправильные поверхности излома.

Спайность может проявляться как в одном (слюды), так и в двух (полевые шпаты, амфиболы, пироксены), трех (галит — NaCl , кальцит — CaCO_3 , галенит — PbS) и четырех (флюорит — CaF_2) направлениях.

Приводя полную характеристику спайности, указывают, параллельно грани какой простой формы она проходит. Например, у кальцита (CaCO_3) наблюдается совершенная спайность по ромбоэдру ($10\bar{1}1$), у галита (NaCl) и галенита (PbS) — по кубу (100), у слюд — по третьему пинакоиду (001), у полевых шпатов — по второму (010) и третьему (001) пинакоидам и т. д.

7. Излом. Поверхность раскола минерала, прошедшая не по спайности, называется изломом. Различают несколько видов

излома: раковистый, ровный, неровный, занозистый, крючковатый, ступенчатый, зернистый, землистый.

Раковистый излом — волнистая поверхность раскола, напоминающая внутреннюю поверхность раковины, примеры — опал ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), халцедон (SiO_2), кварц (SiO_2), магнезит (MgCO_3).

Ровный излом — поверхность раскола ровная, более или менее плоская, но не зеркально-гладкая, как при наличии спайности; пример — халькопирит (CuFeS_2).

Неровный излом — поверхность раскола неровная; пример — апатит [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, F, OH].

Занозистый излом — напоминает поверхность неоструганной доски или древесины поперек волокна; наблюдается обычно у игольчатых или волокнистых агрегатов минералов — асбеста ($\text{Mg}_6(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$), селенита ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Крючковатый излом — поверхность раскола как бы покрыта острыми крючками; такой излом особенно характерен для ковких минералов — самородных металлов (Au, Ag, Cu).

Ступенчатый излом — наблюдается в тех случаях, когда излом получается частично по спайности, частично под некоторым к ней углом (полевые шпаты).

Зернистый излом — на поверхности излома отчетливо видны отдельные зерна, слагающие агрегат; например хромит (FeCr_2O_4), магнетит (FeFe_2O_4).

Землистый излом — поверхность раскола минерала шероховатая, матовая, как бы покрыта пылью; наблюдается у землистых агрегатов минералов — каолинита ($\text{Al}_4(\text{OH})_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$), гетита — $\text{FeO}(\text{OH})$, пиролюзита (MnO_2).

Отдельность — способность некоторых минералов давать ровный излом, напоминающий раскол по спайности. В отличие от спайности, отдельность является не следствием структурных особенностей минерала, а вызывается внешними факторами — давлением, колебаниями температуры, двойникованием, осаждением на гранях растущего кристалла посторонних веществ и т. д.

8. Удельный вес (относительная плотность). Удельный вес минералов колеблется от 0,8 до 23. Обычно при определении минералов он устанавливается приблизительно путем взвешивания на руке крупного однородного куска минерала (взвешивать рекомендуется в левой руке, как менее развитой).

По удельному весу минералы делятся на три группы:

легкие — с удельным весом до 2,5, например, гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), сера (S), галит (NaCl);

средние — с удельным весом от 2,5 до 4,0; к ним относятся большинство силикатов, карбонатов, кварц (SiO_2);

тяжелые — с удельным весом больше 4,0, например, барит (BaSO_4), гематит (Fe_2O_3), самородные металлы (Pt, Au, Cu).

Иногда минералы по удельному весу делят только на легкие и тяжелые, причем предлагают различать легкие и тяжелые сре-

ди минералов с металлическим блеском и легкие и тяжелые среди минералов с неметаллическим блеском.

9. Твердость. Методы определения твердости минералов были рассмотрены выше, в разделе «Кристаллография».

10. Хрупкость, ковкость, вязкость. Хрупкость — это свойство минерала при ударе легко распадаться на мелкие обломки, крошиться. В хрупком минерале около места удара образуется густая сеть трещин. При царапании таких минералов возникает пыль.

Минерал называется вязким, если он раскалывается с трудом. Около места удара трещины не возникают или их образуется мало. При царапании вязких минералов порошка не образуется.

Ковкие минералы при ударе сплющиваются, закругляются по краям. Они легко режутся ножом. При царапании ковкие минералы порошка не образуют, на их поверхности остается блестящий след. Ковкие минералы на фарфоровой пластинке дают металлически-блестящую черту. Ковкими являются самородные металлы — золото, серебро, медь.

11. Гибкость, упругость. Минерал называется гибким, если его тонкие пластинки или волокна можно изгибать, не ломая. Если после изгибания пластинки или волокна они сами собой выпрямляются, не ломаясь, то минерал является упругим.

Если же согнутая пластинка или волокно сохраняют приданную им форму, сами собой не выпрямляются, то они гибкие, но не упругие.

Гибкими и упругими являются мусковит и хризотил-асбест; гибкими, но не упругими — тальк и хлорит.

12. Магнитность. Магнитность кристаллов уже была рассмотрена выше. Магнитность минералов определяется путем притягивания магнитом или их способностью отклонять магнитную стрелку компаса. Определение магнитности минерала обычно производится при помощи вращающейся на тонком острие магнитной стрелки, компаса или магнитной подковки. Можно для этой цели применить намагниченный перочинный нож.

Магнитностью обладает сравнительно небольшое число минералов, в состав которых входят железо, никель, кобальт, марганец. Магнитные свойства хорошо проявляются у магнетита (FeFe_2O_4), пирротина (Fe_{1-n}S) и железистой платины.

13. Гигроскопичность. Способность некоторых минералов притягивать влагу называется гигроскопичностью; например: каолинит — $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, карналлит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

14. Вскипание под действием кислоты. Это свойство характерно для минералов из класса карбонатов. Оно проявляется при действии на минерал разбавленной кислоты (например, 5%-ной HCl). При этом происходит разложение минерала с выделением CO_2 , сопровождающееся иногда вскипанием и «шипением» (кальцит — CaCO_3).

§ 45. Основные понятия о строении Земли

1. Физические свойства. Ниже вкратце рассмотрены основные физические свойства Земли.

Форма и величина. На основании результатов измерений длины широтных и меридиональных дуг земной поверхности установлено, что Земля имеет форму шара, несколько сплюснутого у полюсов, т. е. эллипсоида вращения или сфероида. Наибольший радиус Земли, лежащий в плоскости экватора, равен 6378,4 км, наименьший ее радиус, направленный к полюсу, составляет 6356,9 км, т. е. на $\frac{1}{297}$ долю меньше (дробь $\frac{1}{297}$ — сжатие Земли).

Хотя фигура Земли ближе всего подходит к форме эллипсоида вращения, но она не обладает правильной геометрической



Рис. 94. Соотношение поверхностей Земли, геоида и эллипсоида (сфероида)

формой. Земля имеет сложную неправильную форму, получившую название геоида. Поверхность геоида во всех точках Земли перпендикулярна направлению силы тяжести.

Соотношение между сфероидом, геоидом и действительной поверхностью Земли показано на рис. 94.

Плотность Земли. Средняя плотность Земли, определенная путем измерения плотности горных пород, слагающих внешнюю твердую ее оболочку — литосферу, равна 2,7—2,8. Однако результаты произведенных на основе закона тяготения определений плотности более глубоких слоев Земли показали значительно большую среднюю плотность ее, равную 5,22. Поэтому необходимо допустить, что с глубиной плотность веществ, слагающих нашу планету, увеличивается. Эти внутренние части Земли называются барисферой (тяжелой сферой).

Предполагают, что возрастание плотности Земли происходит следующим образом:

| Глубина, км | Плотность |
|--------------------------|-----------|
| На поверхности Земли . | 2,66 |
| 500 . | 3,33 |
| 800 . | 3,75 |
| 1300 . | 5,00 |
| 2500 . | 7,40 |
| 5000 . | 10,80 |
| В центре Земли | 11,30 |

Таким образом, в центре Земли вещества, по-видимому, должны иметь плотность выше плотности стали.

По мере увеличения плотности Земли с глубиной давление в результате воздействия массы вышележащих горных пород возрастает. При плотности горных пород в поверхностных слоях Земли, равной 2,6—2,8, давление на 1 см² по мере углубления увеличивается, что видно из следующих данных:

| <i>Глубина, км</i> | <i>Давление, кг/см²</i> |
|--------------------|------------------------------------|
| 0,1 | 26—28 |
| 1 | 260—280 |
| 10 | 2 600—2 800 |
| 100 | 26 000—28 000 |

Теплота. Поверхностные слои Земли, покрывающая ее вода и атмосфера нагреваются почти исключительно за счет солнечной энергии, так как тепло из глубин Земли, из-за плохой теплопроводности горных пород, доходит до поверхности в незначительных количествах.

Температура верхних слоев Земли испытывает сезонные и суточные колебания, которые сказываются тем глубже в толще Земли, чем больше амплитуда колебаний температуры в данной местности. Однако по мере увеличения глубины суточные и сезонные колебания перестают оказывать влияние на температуру горных пород.

Глубина, на которой внешние источники тепла уже не оказывают влияния на температуру горных пород, называется поясом постоянной температуры, соответствующей примерно средней годовой температуре на поверхности Земли в данной местности. Глубина залегания пояса в разных точках Земли различна. Так, например, в Париже пояс постоянной температуры залегает на глубине 28 м, в Москве — 25 м, в Ленинграде — 19,6 м, около Архангельска — 10 м.

Как показали наблюдения в туннелях, шахтах и глубоких буровых скважинах, ниже пояса постоянной температуры по мере увеличения глубины температура горных пород повышается. При прокладке Симплонского туннеля в Альпах на глубине 2690 м была установлена температура 50° С, в золотых рудниках в Неваде на глубине 600 м — 42,2° С. В одной из глубоких скважин в северном Прикаспии обнаружены такие температуры:

| <i>Глубина, м</i> | <i>Температура, °С</i> |
|-------------------|------------------------|
| 500 | 42,2 |
| 1000 | 55,2 |
| 1500 | 69,9 |
| 2000 | 80,5 |
| 2500 | 94,4 |
| 3000 | 108,3 |

Величина нарастания температуры при углублении на 100 м получила название геотермического градиента, а то

расстояние, при углублении на которое температура пород повышается на 1°C , — геотермической ступени.

Проведенные во многих местах наблюдения показали, что величина геотермического градиента не является постоянной и варьирует в широких пределах. То же относится и к геотермической ступени.

Установлено, что в Западной Европе геотермические ступени колеблются от 28 до 36 м, в США — от 35 до 45 м, в СССР — от нескольких метров (например, в районе Кавказских Минеральных Вод) до сотни метров. Для Москвы геотермическая ступень определена в 40 м.

В среднем принимают, что при углублении на 33 м температура повышается на 1°C . Величина геотермического градиента зависит от рельефа местности, ее геологического строения, происходящих в горных породах химических процессов и циркуляции в них подземных вод. Большое значение имеет также теплопроводность пород.

Источники внутренней теплоты Земли еще окончательно не выяснены. Многие исследователи объясняли высокую температуру недр Земли теплотой, унаследованной от первоначального звездного состояния нашей планеты. В настоящее время более распространено мнение, что большую роль в этом отношении играют радиоактивные вещества, распад которых сопровождается выделением тепла. Другие источники — энергия, высвобождающаяся при химических реакциях, энергия кристаллизации, энергия тяготения или гравитационная — имеют, вероятно, также немаловажное значение в тепловом режиме Земли.

Магнетизм. Земля обладает магнитными свойствами, причем магнитные полюсы ее не совпадают с географическими.

Вокруг Земли существует магнитное силовое поле, ось которого расположена под некоторым углом к земной оси. Магнитная стрелка в любом пункте земной поверхности принимает направление, согласное с направлением силовых линий в данной местности. Линия, проходящая вдоль магнитной стрелки, называется магнитным меридианом. Магнитные меридианы с географическими не совпадают.

Горизонтальный угол, на который отклоняется магнитная стрелка от географического меридиана, называется углом магнитного склонения или просто склонением. В различных точках земной поверхности этот угол не одинаков. Склонение отсчитывается от севера к востоку или к западу до 180° , причем в первом случае склонение называется восточным, а во втором — западным.

Магнитная стрелка занимает строго горизонтальное положение только на экваторе, на магнитных полюсах она стоит вертикально, а между экватором и полюсами — наклоняется к горизонту.

Вертикальный угол, на который отклоняется магнитная стрелка, называется магнитным наклоном или просто наклоном. Он отсчитывается от горизонтального направления вниз до 90°

2. Строение Земли. Наблюдения над скоростью распространения в теле Земли волнообразных движений, вызванных землетрясением (сейсмические волны), показали, что нарастание плотности масс от поверхности Земли к ее центру происходит неравномерно. Это дало возможность предположить, что тело Земли имеет зональное концентрическое строение и состоит из ядра и ряда оболочек, плотность которых скачкообразно увеличивается сверху вниз.

Оболочки, слагающие Землю, получили название геосфер. В пределах, доступных для наблюдений, выделяют три геосферы:

газообразную — атмосферу,
водную — гидросферу,
твердую земную кору — литосферу.

Атмосфера. Это воздушная оболочка, окружающая земную поверхность, мощность ее, по последним данным, составляет примерно 20 тыс. км.

Атмосфера представляет собой механическую смесь газов, главными из которых являются азот и кислород. В небольших количествах в состав атмосферы входят также инертные газы (аргон, гелий, криптон, неон, ксенон), пары воды и углекислый газ. Содержание последнего зависит от ряда местных условий: вулканических извержений, жизнедеятельности организмов и пр. В среднем оно определяется величиной 0,03%. Значительным колебаниям подвергается также содержание водяных паров. Соотношение составных частей атмосферы по объему следующее (в %):

| | | | |
|-------------|-------|-------------|----------|
| Азот . | 78,08 | Пары воды . | до 4,0 |
| Кислород | 20,95 | Водород | <0,001 |
| Аргон | 0,93 | Гелий | 0,0005 |
| Углекислота | 0,03 | Озон | 0,000007 |

Кроме газов, в атмосфере, особенно в ее нижней части, содержится еще примесь пыли органического и неорганического происхождения. Содержание пыли колеблется в весьма широких пределах: в среднем 250 тыс. пылевидных частиц приходится на 1 см^3 воздуха. Как показали последние исследования, с высотой состав атмосферы изменяется мало, оставаясь в целом азотно-кислородным. Предположение, что в горизонтах атмосферы выше 70 км преобладают легкие газы (водород и гелий), не подтвердилось.

В атмосфере выделяют три оболочки: тропосферу, стратосферу и ионосферу.

Тропосфера — приземный слой атмосферы, непосредственно соприкасающийся с литосферой. Средняя мощность

тропосферы составляет 10—12 км. В тропосфере сосредоточено 79% всей массы атмосферы. Для тропосферы характерно непостоянство в содержании влаги, подвижность воздушных масс в вертикальном и горизонтальном направлениях, понижение температуры с высотой: на каждые 100 м — 0,5—0,6° С.

В среднем температура верхней части тропосферы на высоте 10—12 км считается равной —55° С.

Тропосфера имеет большое значение для геологии, так как все геологические процессы, протекающие на земной поверхности, связаны с нею.

Стратосфера — следующий за тропосферой слой, достигающий высоты 80—90 км. Она характеризуется более или менее постоянной температурой до высоты 35 км, затем температура начинает повышаться, достигая максимума на высоте около 50 км, после чего она снова понижается. На высоте 80—90 км температура колеблется в пределах от —60 до —90° С.

Ионосфера начинается с высоты 80—90 км и простирается до высот около 20 тыс. км; выше ионосфера переходит в межпланетное пространство. Для ионосферы характерна высокая ионизация составляющих ее газов и малая плотность — на этой высоте воздух сильно разрежен. По данным искусственных спутников Земли, в ионосфере наблюдается повышение температуры с высотой.

Водная оболочка, или гидросфера. Гидросфера — это водная оболочка Земли. Она включает все природные воды морей и океанов, рек, озер, а также воды, скованные материковыми льдами. С водами гидросферы тесно связаны и подземные воды.

В отличие от других геосфер, гидросфера не образует сплошной оболочки Земли. Основную массу гидросферы составляют воды морей и океанов, которые соединены друг с другом и образуют Мировой океан. В нем выделяют две основные группы водоемов:

1) океаны, на долю которых приходится 89% об общего объема Мирового океана; к ним относятся Тихий, Атлантический, Индийский и Северный Ледовитый океаны;

2) моря окраинные и внутриконтинентальные.

По подсчетам В. И. Вернадского, воды Мирового океана (океаносферы) составляют 1370 млн. км³, воды суши (до глубины 16 км) — 400 млн. км³. Средняя глубина Мирового океана составляет 3,75 км. Максимальные глубины обнаружены в Тихом океане, где они достигают 10—11 км (впадины Марианская, Филиппинская, Кермандокская). Принято считать, что средняя глубина Атлантического океана равна 3,32 км, Индийского — 3,89 км, Тихого — 4,03 км.

Химический состав гидросферы различен для вод суши и морей. Морская вода представляет собой раствор солей, концентрация которых в среднем составляет 35 г/л. В зависимости от климатических условий эта концентрация может меняться.

Особенно резко она возрастает во внутренних морях (до 47 г/л), где нет притока пресных вод и где вода сильно испаряется. Главными веществами, растворенными в морской воде, являются:

| Вещества | Содержание, % |
|-------------------|---------------|
| NaCl | 78,32 |
| MgCl ₂ | 9,44 |
| MgSO ₄ | 6,40 |
| CaSO ₄ | 3,94 |
| KCl | 1,60 |
| CaCO ₃ | 0,04 |
| SiO ₂ | 0,009 |

Кроме перечисленных соединений, в морской воде содержатся в рассеянном состоянии почти все химические элементы, встречающиеся в земной коре. В ней растворены также некоторые газы, во многом определяющие течение биологических процессов. Из них особенно большое значение имеют кислород и азот. Содержится и аммиак, а на больших глубинах — углекислота. В отдельных случаях в морской воде может содержаться сероводород. В Черном море уже на глубине 183 м содержание сероводорода настолько велико, что органическая жизнь, за исключением некоторых бактерий, здесь отсутствует.

Температура воды на поверхности морей и океанов в зависимости от географической широты и сезона колеблется в пределах от -3°C (зимой у полюсов) до $+32^{\circ}\text{C}$ (летом у экватора). С глубиной колебания температуры сглаживаются. На больших глубинах (3000 м) температура не превышает $+2 \div +3^{\circ}\text{C}$, а на дне океанов она изменяется в пределах от $-1,3$ до $+3^{\circ}\text{C}$. В полярных морях температура колеблется от $-0,7$ до $-1,6^{\circ}\text{C}$.

Плотность морской воды зависит от ее солености и температуры; в среднем она составляет около 1,03. Давление в океанах и морях увеличивается с глубиной, нарастая на каждые 10 м столба воды на 1 атм. В глубоководных впадинах, на глубине 10 км, давление достигает 800—1000 атм. Большие давления увеличивают растворяющую способность морской воды, что имеет огромное значение для распределения морских организмов в океанических глубинах.

Твердые оболочки. По современным представлениям, основным главным образом на наблюдениях за скоростью прохождения продольных сейсмических волн, земной шар состоит из ряда оболочек или геосфер, из которых основными являются следующие:

- 1) литосфера, или сиалическая оболочка (земная кора);
- 2) симатическая (перидотитовая) оболочка, или верхняя мантия;
- 3) промежуточная оболочка;
- 4) центральное ядро.

Литосферой, или земной корой (рис. 95) называется наружная каменная оболочка Земли. Поверхность ее отличается большими неровностями, амплитуда высот иногда достигает 19—20 км. Большая часть литосферы (70,8% площади) скрыта под водами морей и океанов. Непосредственному наблюдению она доступна лишь на материках, и то до сравнительно небольших глубин. Самые глубокие скважины достигают глубины 10 км. В горных странах, где процессы горообразования часто выводят на поверхность глубинные части земной коры, можно наблюдать породы, которые когда-то залегали на глубине 14—16 км.

Согласно А. П. Виноградову, содержание наиболее распространенных элементов в литосфере до глубины 16 км представляется следующим образом:

| | <i>Элемент</i> | <i>Содержание, %</i> |
|-------|----------------|----------------------|
| | O | 47,20 |
| | Si | 27,60 |
| | Al | 8,30 |
| | Fe | 5,10 |
| | Ca | 3,60 |
| | Na | 2,64 |
| | K | 2,60 |
| | Mg . | 2,10 |
| <hr/> | | |
| | С у м м а | 99,14 |

За этими элементами следуют:

| | | |
|-------|-----------|------|
| | Ti . | 0,60 |
| | H | 0,15 |
| | C | 0,10 |
| <hr/> | | |
| | С у м м а | 0,85 |

Как видим, на долю остальных элементов приходится всего лишь 0,01%. При этом содержание многих из них в земной коре настолько незначительно, что может быть выражено лишь через коэффициент 10 в отрицательных степенях (золото — $5 \cdot 10^{-7}$, скандий — $6 \cdot 10^{-4}$, платина — $5 \cdot 10^{-7}$, уран — $3 \cdot 10^{-4}$ и т. д.). Такие элементы называют редкими. В земной коре они распространяются очень неравномерно, а иногда образуют скопления — месторождения полезных ископаемых. Литосфера состоит из разнообразных, преимущественно силикатных, горных пород как магматического, так метаморфического и осадочного происхождения.

Из минералов в земной коре наиболее распространенными являются полевые шпаты, амфиболы, пироксены и кварц.

В литосфере выделяют гранитную и базальтовую оболочки. Гранитная оболочка располагается сверху, перекрываясь лишь небольшой мощности слоем осадочных пород плотностью

меньше 2,5. Гранитная оболочка имеет плотность 2,6—2,7 и в среднем по составу соответствует граниту. Мощность ее меняется в широких пределах: от ничтожных величин под глубоководными участками океанов до нескольких десятков километров (50—70) под горными хребтами (Памир, Альпы). Средняя мощность гранитной оболочки принимается равной 16—20 км.

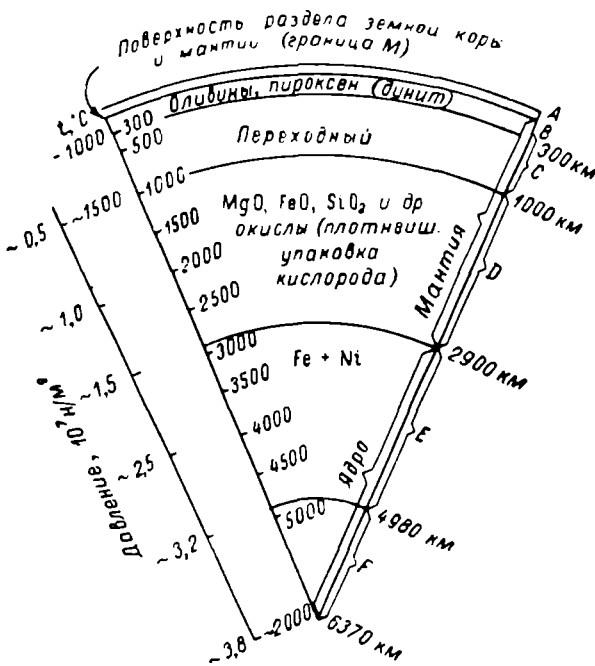


Рис. 95. Разрез земного шара (по А. П. Виноградову)

Базальтовая оболочка располагается непосредственно под гранитной. Она сложена породами более основными, более бедными кремнекислотой, чем гранитная оболочка. Плотность ее 2,8—2,9. К ней относятся такие породы, как габбро, диабазы, базальты.

Мощность базальтовой оболочки различна — от очень небольших величин под дном океанов и до 30 км в области платформ. Под горными хребтами толщина базальтовой оболочки определяется в 10—15 км. В среднем базальтовая оболочка располагается на глубине 20—60 км.

Гранитный и базальтовый слои по преобладанию в них кремния (silicium) и алюминия (aluminium) объединяются в геосферу, называемую *сиалической*, или *сиаль*. Сиалическая оболочка вместе с тонким поверхностным слоем осадочных пород составляют литосферу. Эта оболочка не полностью охватывает

земной шар, в области некоторых океанов (например, Тихого) ее нет совсем или она имеет незначительную мощность: 10—15 км. Максимальная мощность сиала (в области горных хребтов) 50—70 км, средняя (в области материков) 30—40 км.

Симатическая оболочка, или *сима*, залегает непосредственно под базальтовой. Она состоит из пород еще более основных, чем базальтовая оболочка, т. е. из пород с еще меньшим содержанием кремнекислоты и более богатых железом и магнием. Плот-

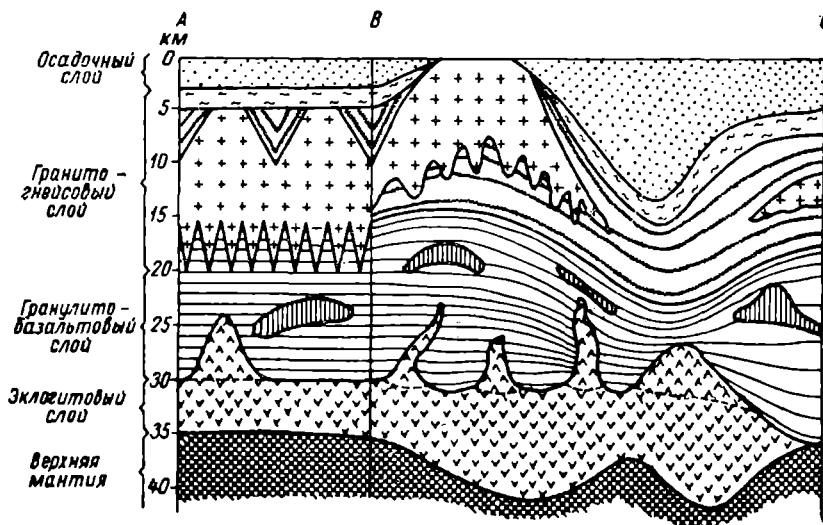


Рис. 96. Схема строения материковой коры (по В. В. Белоусову)

ность этих пород от 3,2—3,4 в верхних частях слоя до 4—4,5 в нижних. По преобладанию в породах данного слоя кремния (silicium) и магния (magnesium) этот слой получил название *симатического*, или *сима*. Предполагают, что породы симы представлены перидотитами, пироксенитами, эклогитами и дунитами, поэтому этот слой еще называют *эклогитовым*. Симатическую оболочку называют также *барисферой* из-за высокой плотности слоев.

Среди минералов в симатической оболочке, вероятно, преобладают фаялит — Fe_2SiO_4 , форстерит — Mg_2SiO_4 , энстатит — MgSiO_3 , оливин — $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ и т. д. Это первая оболочка, охватывающая земной шар сплошь, без перерывов, а поэтому ее часто называют *мантией* или, точнее, — *верхней мантией* (рис. 96).

Эклогитовая оболочка распространяется до глубины 1200 км.

Граница между сиалической и эклогитовой оболочками прослеживается весьма отчетливо. На поверхности раздела упругие и некоторые другие свойства вещества меняются скачками. Так, например, скорость продольных сейсмических волн в нижних

горизонтах слоя «сиаль» достигает примерно 6 км/сек, а ниже поверхности раздела повышается до 8 км/сек. Граница раздела получила название поверхности Мохоровичича в честь югославского ученого, впервые ее открывшего.

С целью изучения глубоких недр Земли и, в частности, верхней мантии в Советском Союзе и в ряде других стран ставится вопрос о сверхглубоком бурении скважин глубиной 15—18 км. Такие скважины в условиях материковой коры вскроют весь гранитный слой и кровлю базальтового слоя, а в условиях океанической или переходной коры — всю толщу земной коры и кровлю мантии Земли.

Промежуточная оболочка располагается под эклогитовой. Плотность ее 5,3—6,6. Она протягивается от глубины 1200 до 2900 км, т. е. имеет мощность около 1700 км. О ее составе существует ряд предположений, значительно отличающихся друг от друга, а потому ей дают различные наименования. Одни авторы считают, что, кроме окисных соединений, в промежуточной оболочке большое место занимают сульфиды, и поэтому называют ее *сульфидно-окисной зоной*, или *халько-сферой*. Другие рассматривают промежуточную геосферу как переходную от силикатной литосферы к металлическому ядру Земли, считая, что в ней содержится большое количество чистых металлов, таких как железо и никель, а также основные силикаты, например оливин. Академик А. Е. Ферсман называл эту зону *рудной геосферой*.

Центральное ядро начинается с глубины 2900 км и доходит до центра Земли — до 6370 км, имея, таким образом, радиус 3470 км. Плотность ядра принимается равной 9—11. Состав ядра и состояние его вещества пока еще не установлены.

Существовало мнение, что главными составными частями ядра являются железо (90,67%) и никель (8,50%). Кроме того, считалось вероятным присутствие в нем кобальта, фосфора и углерода.

В последние годы было высказано предположение, что ядро Земли имеет силикатный состав. Большая плотность его объясняется тем, что вещество здесь, подвергаясь действию высокого давления, находится в сильно сжатом, уплотненном состоянии.

Верхние части литосферы и гидросферы и нижние части атмосферы, в которых проявляется органическая жизнь, часто объединяют в особую зону жизни — биосферу. Она окружает Землю сплошной оболочкой и играет важную роль в геологических процессах, протекающих в поверхностных частях Земли.

3. Понятие о геологических процессах. Земная кора сформировалась в результате длительного, не прекращающегося и в настоящее время, взаимодействия своих поверхностных горизонтов с атмосферой, гидросферой и биосферой. с одной стороны, и с подстилающей оболочкой — с другой.

Изменения, происходящие как в составе, так и в строении земной коры, называются геологическими процессами. В зависимости от источника энергии они делятся на две группы:

1) эндогенные (процессы внутренней динамики), происходящие за счет внутренних сил (тепла) Земли;

2) экзогенные (процессы внешней динамики), вызванные источником энергии, лежащим вне пределов Земли, главным образом солнечной энергией.

К эндогенным процессам относятся: магматизм, вулканизм, тектонические явления (колебательные движения Земли, проявление складчатости и разломов) и землетрясения (сейсмические явления). К ним же относятся и процессы метаморфизма, вызывающие изменения горных пород под действием высоких температур и давлений и ряда других факторов, имеющих место в глубоких зонах Земли.

Для эндогенных процессов характерны большие масштабы и длительность. Они проявляются в настоящее время в виде землетрясений, моретрясений, вулканических явлений и вертикальных колебательных движений земной коры. Движения в земной коре, вызывающие нарушения залегания горных пород, получили наименование тектонических движений. Они проявляются в виде орогенических (горообразовательных) и эпейрогенических движений.

Орогенические движения приводят к нарушению залегания горизонтальных поверхностных слоев Земли, вызывают образование складчатости, разломов, т. е. обуславливают горообразование

Эпейрогенические движения проявляются в сравнительно очень медленных поднятиях и опусканиях земной коры.

С тектоническими движениями тесно связаны проявления магматизма, вулканизма и землетрясений.

Магматизм — совокупность сложных процессов, связанных с движением магмы.

Магма (от греческого «магма» — «густая мазь») — это поступающий из глубоких недр Земли огненно-жидкий расплав сложного силикатного состава, насыщенный газообразными продуктами. В настоящее время принято считать, что Земля, несмотря на высокую температуру ее недр, в целом представляет собой твердое тело. Любое нарушение установившегося термодинамического равновесия (повышение температуры, понижение давления) вызывает плавление вещества Земли, т. е. переход его в магму.

Причиной нарушения термодинамического равновесия в различных участках Земли являются тектонические движения, вызывающие обрушения, поднятия, опускания отдельных блоков земной коры и возникновение в ней глубоких расколов. Образовавшаяся в таких локальных участках (магматических

очагах) жидкая магма, выдавливаясь вдоль расколов, в зависимости от характера тектонических движений застывает или на глубине (интрузивная форма проявления магматизма), или изливается на поверхность Земли (эффузивная форма магматизма). С эффузивным магматизмом тесно связана деятельность вулканов, поэтому его часто называют вулканизмом.

Приуроченность вулканических явлений к определенным участкам земной поверхности позволяет предполагать, что источником питания вулканов являются какие-то обособленные магматические очаги, и отрицать существование в недрах Земли сплошной расплавленной огненно-жидкой оболочки (пиросферы).

Подавляющее большинство землетрясений также имеет тектоническое происхождение и связано с резкими эпизодическими движениями, возникающими внутри земной коры или под нею.

Причины, обуславливающие тектонические движения и возникновение внутреннего тепла Земли, еще недостаточно выяснены.

Экзогенные процессы возникают в результате взаимодействия литосферы с атмосферой, гидросферой и биосферой. Они проявляются в выветривании, работе ветра, проточных и подземных вод, льда и снега, морского прилива.

Геологические процессы, изменяющие состав и строение земной коры, проявляются по-разному. Одни из них протекают бурно и совершаются на глазах у человека (извержения вулканов, землетрясения), другие медленно, но действуют постоянно и потому вызывают значительно большие изменения лица Земли, чем первые. Большинство геологических процессов относится к медленно действующим (выветривание, морской прилив и т. д.).

Эндогенные процессы являются основным фактором формирования рельефа земной поверхности. Они же служат причиной появления на поверхности Земли изверженных горных пород, образующихся в ее недрах.

Экзогенные силы действуют в противоположном направлении, ведут к выравниванию поверхности Земли; под их воздействием возвышенные участки Земли и глубинные горные породы разрушаются, продукты разрушения сносятся и заполняют пониженные участки. Действие экзогенных сил в конечном итоге ведет к созданию предельной равнины — пeneплена.

Рельеф Земли создается в постоянной борьбе эндогенных и экзогенных сил. В одни отрезки времени, на одних участках преобладают первые, на других — вторые.

Геосинклинали и платформы. Географическое распределение вулканов и очагов землетрясений указывает на то, что одни области земной коры очень подвижны, в них часто наблю-

даются землетрясения и проявляется вулканическая деятельность; другие, напротив, отличаются незначительной подвижностью, отсутствием или очень слабым проявлением вулканизма и землетрясений. Первые из них называются геосинклинальными областями или геосинклиналями, вторые — платформами.

Геосинклинали и платформы являются основными структурными формами развития земной коры, исторически связанными друг с другом.

§ 46. Образование минералов в природе

1. Эндогенные процессы образования минералов. Процессы эндогенного минералообразования определяются химическим составом (концентрацией компонентов) и теми термодинамическими условиями, в которых они протекают. По температурным параметрам в эндогенном процессе выделяют несколько стадий — магматическую, пегматито-пневматолитовую и гидротермальную.

В наиболее высокотемпературную — магматическую стадию образование минералов происходит путем непосредственной кристаллизации магмы.

В пегматито-пневматолитовую стадию основным источником минералов являются выделяющиеся из магмы газообразные вещества.

В гидротермальную стадию минералы образуются в результате выпадения из горячих водных растворов, источником которых также служит магма.

Роль давления заключается в том, что в растворе или расплаве задерживаются летучие компоненты, а это обуславливает возможность образования минералов, в состав которых входят указанные компоненты — F, P, B, OH и др. При низком давлении, способствующем быстрому выделению из магмы летучих компонентов, наблюдается сближение различных стадий эндогенного процесса.

Магматические процессы. Эти процессы протекают на относительно больших глубинах земной коры. Минералы здесь образуются непосредственно из магмы, путем ее кристаллизации. Представляя собой очень сложный, в основном силикатный раствор, магма содержит пары перегретой воды (частично диссоциированные на H и OH) и газы — F, H₂, Cl, CO, CO₂, а также летучие компоненты — S, P, B.

Присутствие газов и летучих соединений уменьшает вязкость магмы и способствует, таким образом, ее кристаллизации. Кроме того, образуя летучие соединения с теми или иными составными частями магмы, газообразные продукты перемещаются вместе с ними в направлении пониженного давления, что нарушает равновесие в магме и приводит к разнообразным ре-

акциям между ее составными частями, результатом чего также является кристаллизация. Образующиеся при кристаллизации магмы соединения — минералы — относятся к магматическим. Эти минералы обычно встречаются в виде агрегатов — горных пород.

По условиям образования магматические горные породы разделяются на интрузивные — застывшие на глубине и на эффузивные — застывшие на поверхности.

По химическому составу (по содержанию SiO_2) магматические горные породы разделяются на:

- кислые (от 65 до 75% SiO_2);
- средние (от 52 до 65% SiO_2);
- основные (от 40 до 52% SiO_2);
- ультраосновные (менее 40% SiO_2).

Подробное их описание приводится в третьем разделе.

Пегматитовые процессы. Образование магматических минералов при застывании магмы на глубине соответствует главной стадии ее кристаллизации, когда в основном формируется изверженная порода. Естественно, что при этом происходит постепенное изменение химического состава магматического расплава, обеднение его одними элементами и обогащение другими. В результате образуется особый остаточный расплав, который существенно отличается по своему составу и свойствам от первоначального. Такие остаточные расплавы обычно сильно насыщены легколетучими газовыми компонентами — минерализаторами, представленными в основном соединениями фтора, бора, хлора и гидроксильных ионов. Проникая по трещинам в боковые породы, эти легкоподвижные, обогащенные минерализаторами расплавы, согласно теории акад. А. Е. Ферсмана, образуют своеобразную формацию пегматитовых жил. Одной из характерных особенностей таких жил является наличие в них весьма крупных кристаллов, достигающих иногда длины 2—3 м и более: кварца (SiO_2), полевых шпатов ($\text{KAl}[\text{Si}_3\text{O}_8]$), слюд-мусковита — $\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$. В пегматитах Южной Дакоты (США) обнаружены кристаллы сподумена ($\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$), достигающие в длину 10—12 м.

В пегматитах часто встречаются пустоты (миаролитовые пустоты, или занорыши), к которым приурочены друзы хорошо образованных кристаллов горного хрусталя (SiO_2), аметиста (SiO_2), мориона (SiO_2), берилла ($\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$) и др. Росту крупных кристаллов в пегматитах способствует наличие в остаточных расплавах большого количества летучих веществ.

К особенностям пегматитов относится также наличие в них своеобразных письменных (графических) структур, напоминающих древние восточные письма («пегма» по-гречески — «буква», откуда и происходит их название). Образование таких структур является результатом закономерного прорастания двух минералов, например полевого шпата кварцем.

Пегматиты присущи изверженным породам всех интрузивных формаций, кристаллизовавшихся в благоприятных геологических условиях, однако наиболее распространены в природе пегматиты кислых (гранитных) и щелочных магм.

Минеральный состав пегматитов близок к составу материнских пород. Обычно как те, так и другие слагаются двумя-тремя главными породообразующими минералами. Например, в гранитах и гранитных пегматитах такими минералами являются полевые шпаты (олигоклаз, микроклин, ортоклаз), кварц и слюда, а из второстепенных в них встречаются минералы, содержащие летучие компоненты (F, B, Cl, OH), а также редкие и редкоземельные элементы (Li, Be, Nb, Ta, Th, U, Sn, Mo и другие), имеющие большую ценность либо как драгоценные или полудрагоценные камни (топаз, изумруд, аквамарин, турмалин), либо используемые в качестве исходного сырья для добычи ценных элементов. Более подробное описание условий образования пегматитов приведено в третьем разделе.

Пневматолитовые процессы. Многие элементы магмы, например H, O, C, S, Cl, F, N, B, P, As, Sb, содержатся в ней в газообразном виде. Выделяясь из магмы и проникая в верхние слои земной коры, где внешнее давление понижено, эти газы сжигаются, реагируют друг с другом и с вмещающими их породами, а затем отвердевают, образуя минералы.

Процессы, в которых активную роль при минералообразовании играют газы, называются пневматолитовыми («пневма» по-гречески — «газ»). Как мы уже видели, таким процессам принадлежит значительная роль при образовании пегматитовых жил. Большую роль они играют также при образовании скарнов и грейзенов.

Проникновение газов в горные породы происходит при извержениях магмы у земной поверхности или при ее застывании на средних и небольших глубинах. В тех же случаях, когда магма (лава) изливается на земную поверхность (при вулканических извержениях), огромное количество летучих соединений выносится в атмосферу. Газообразные продукты появляются обычно в самом начале и выделяются до конца извержения. Основную их часть составляют пары воды, находящиеся при очень высоких температурах частично в диссоциированном состоянии. Кроме паров воды, в их составе обнаружены углекислота (CO₂), сернистый газ (SO₂), сероводород (H₂S), хлористый аммоний (NH₄Cl), кислород (O), аргон (Ar), окись углерода (CO), водород (H), азот (N), углеводороды, например метан (CH₄), хлористый водород (HCl), хлористый натрий (NaCl), хлористый калий (KCl), хлорное железо (FeCl₂). Количество выбрасываемых газов и их состав колеблются не только у разных вулканов, но и у отдельного вулкана, часто даже в течение одного извержения.

Газы, сопровождающие извержения вулканов всех типов, выделяются из кратера, трещин на склонах, у подножья вулканов и после окончания собственно извержения. Эти газовые выделения известны под названием фумарол, сольфатар и мофетт. Чем дальше от места извержения, тем ниже становится температура газов, изменяется их состав. Температура фумарол превышает 540°C , они выделяют преимущественно сероводородные газы. Сольфатары выделяют в основном водяные пары и сероводород при температуре $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$, а мофетты, имеющие температуру ниже 100°C , — углекислый газ, иногда вместе с водяными парами. Мофетты превращают некоторые долины и пещеры в «долины и пещеры смерти» вследствие удушьяющего действия углекислоты.

Одновременно с выносом газов в атмосферу в трещинах остывших лав и окружающих других породах, а также на стенках кратеров вулканов в результате возгонки (сублимации) образуются такие минералы, как самородная сера, нашатырь, минералы, содержащие бор, и др. Это и есть собственно пневматолитовые минералы. Реакции взаимодействия газов с вмещающими породами здесь выражены сравнительно слабо.

В тех случаях, когда магма застывает на средних и небольших глубинах, выделяющиеся из нее газы проникают по трещинам и пустотам во вмещающие породы и, химически реагируя с ними, создают так называемый контактный метаморфизм.

Гидротермальные процессы. В составе магматических газов большая роль принадлежит парам воды, находящимся здесь в надкритическом состоянии. Проникая по трещинам в более холодные участки земной коры в смеси с другими газообразными компонентами (C, S, Cl, F, N, B, P, As, Sb), пары конденсируются, образуя горячие водные растворы — гидротермы. Из отложений этих вод и продуктов взаимодействия их с боковыми породами образуются гидротермальные жилы, которые иногда содержат много ценных руд: цинка, свинца, меди, сурьмы, ртути, самородного золота, молибдена, олова, вольфрама и др.

В строении рудных жил обычно различают собственно жильную породу, состоящую из кварца — SiO_2 (кварцевые жилы), барита — BaSO_4 (баритовые жилы), кальцита — CaCO_3 (кальцитовые жилы), флюорита — CaF_2 (флюоритовые жилы), и рудные минералы, содержащие различные ценные металлы (рис. 97).

По глубине образования гидротермальные жилы разделяют на перечисленные ниже.

Глубинные высокотемпературные (гипотермальные) жилы. Они образуются на глубине 3—4 км при температурах $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ и давлении в несколько сотен

атмосфер. В них возникают такие минералы, как, например, кварц, пирит (FeS_2), касситерит (SnO_2) и многие другие.

Гипотермальные жилы обычно связаны с кислыми и средними породами и находятся внутри или вблизи глубоко эродированных массивов интрузивных магматических пород.

0, 0,5, 1, 0, 1, 5 м

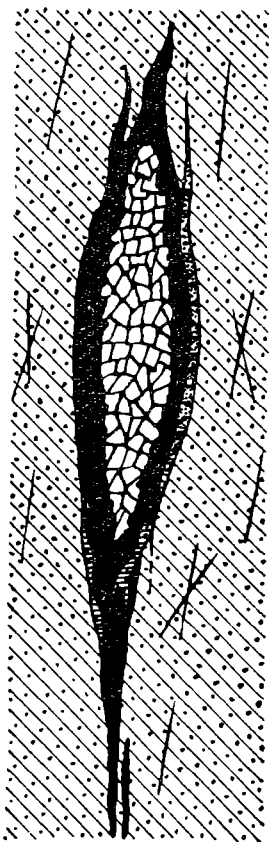


Рис. 97. Кварцевая хрусталеносная жила-линза

1 — песчаник; 2 — плотный белый кварц; 3 — друзы кристаллов горного хрусталя

Жилы средней глубины, среднетемпературные (мезотермальные). Они приурочены к глубинам от 1,5 до 3 км. Процессы минералообразования в них происходят при температурах $150\text{--}300^\circ\text{C}$ и давлении $100\text{--}400$ атм. Главными минералами этих жил являются: халькопирит (CuFeS_2), сфалерит (ZnS), галенит (PbS), золото (Au), кварц (SiO_2) и кальцит (CaCO_3), реже — флюорит (CaF_2) и барит (BaSO_4).

Поверхностные низкотемпературные (эпитермальные жилы). В них процессы минералообразования протекают на небольших глубинах, вблизи земной поверхности, при температурах от 50 до 150°C и умеренном давлении. В районах проявления недавнего вулканизма такие растворы иногда выходят на дневную поверхность в виде горячих минеральных источников.

Образование горячих водяных источников (терм) является заключительной стадией деятельности вулканов. Одни из них спокойно вытекают на поверхность в виде струй или потоков горячей и теплой воды, иногда обильно выделяя пузырьки газов, другие вырываются на поверхность в виде паро-водяных столбов и фонтанов, называемых гейзерами.

Горячие источники широко распространены на земной поверхности. Они приурочены к областям как действующих, так и недавних потухших вулканов, имеют различную температуру (достигающую в некоторых случаях 100°C) и различный состав растворенных газов и минеральных солей.

По химическому составу горячие источники бывают: серно-кисло-солено-щелочные, соленые (натриево-хлористые), угле-

кисло-солено-щелочные, углекисло-магнезиально-натриевые, кислые купоросные (алюминиево-железисто-сернокислые) и др. Во многих источниках в качестве примеси содержится сероводород. Горячие воды гейзеров и кипящих источников содержат раствор кремнезема, который отлагается на поверхности в виде кремнистых туфов или гейзеритов.

С горячими источниками связано иногда образование киновари (HgS), антимонита (Sb_2S_3) реальгара (AsS), аурипигмента (As_2S_3), галенита (PbS), халькопирита (CuFeS_2), кварца (SiO_2), опала ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), кальцита (CaCO_3), флюорита (CaF_2) и других минералов.

2. Экзогенные процессы образования минералов. К ним относятся процессы, источником которых в основном служит солнечная энергия. Экзогенные процессы проявляются в действии атмосферных агентов и поверхностных водных растворов, а также в биохимической деятельности организмов (окисление, разложение алюмосиликатов бактериями и т. п.). Под влиянием этих агентов первичные минералы эндогенного происхождения претерпевают глубокие химические и физико-химические преобразования, распадаются на составные части; в новых условиях, господствующих на земной поверхности, возникают иные, более устойчивые для этих условий минеральные виды и их ассоциации — осадочные горные породы. Все эти процессы разрушения, протекающие на и близ поверхности земной коры, объединяются под общим названием процессов выветривания.

Выветривание горных пород сводится к двум основным процессам: механическому разрушению — физическому выветриванию и химическому разложению — химическому выветриванию.

Процессы физического выветривания приводят к раздроблению и механическому распаду массивных горных пород на глыбы, куски и мелкие частицы.

При химическом выветривании происходит химическое изменение составных частей горных пород — минералов, часть которых переходит в раствор и уносится.

К физическому и химическому выветриванию часто присоединяется еще биохимическое выветривание, являющееся результатом жизнедеятельности животных и растительных организмов.

Все три процесса протекают обычно одновременно, но один из них, как правило, преобладает, что зависит от физико-географических и климатических особенностей того или иного района.

Так, например, в условиях сухого, резко континентального климата, в высокогорных и арктических областях имеет место преимущественно физическое выветривание, а в районах с влажным и теплым климатом — преимущественно химическое.

Физическое выветривание, приводящее к механическому раздроблению горных пород, происходит в результате ряда причин, среди которых заметную роль играют суточные колебания температуры. Они особенно характерны для пустынь (в Каракумах суточная амплитуда этих колебаний, например, для мая определяется в 50—55°С: от +75°С днем до +25—20°С ночью), а также для горных районов. Во время дневного нагревания зерна минералов расширяются и, поскольку различные минералы имеют неодинаковые коэффициенты теплового расширения, массивные породы постепенно растрескиваются. Этот процесс усиливается последующим сжатием минералов при охлаждении.

Неравномерный нагрев участков горных пород наиболее интенсивно выражен в поверхностных частях. Здесь нарушается связь (возникают трещины) не только между отдельными зернами, но и частями породы. В результате от нее начинают откалываться плоские обломки — плитки; как говорят, порода начинает шелушиться.

Значительное разрушающее действие на горные породы оказывает вода. Попадая в поры и трещины и замерзая в них, она намного увеличивается в объеме (примерно на 9%), что влечет за собой сперва расширение трещин, а затем распадение породы на угловатые обломки. Особенно важную роль в механическом разрушении пород такое морозное выветривание играет в северных областях, в средних широтах и в горных районах.

Разрушающе действуют на породы также пески. Переносимые ветром или водой, они вызывают измельчение пород в пустынях или в руслах быстро текущих и несущих песок рек.

Такое же действие на породы оказывают море (прибой), текучие воды и ледники. Последние, находясь в непрерывном медленном движении, перетирают материал, который они несут (валуны), о дно и склоны заполняемых ими долин.

Что касается агентов органического мира, то наибольшее разрушающее действие оказывают корни растений, проникающие в породу по тонким трещинам и постепенно расширяющие их. Отмершие корни, набухая после дождей, действуют подобным же образом.

Физическое выветривание, при котором происходит механическое раздробление пород на мелкие обломки, увеличивающее поверхность соприкосновения их с воздухом и водой, в значительной мере содействует химическому выветриванию.

Вода является основным агентом химического выветривания. Атмосферная вода всегда содержит в растворенном состоянии некоторое количество углекислоты, кислорода и других газов, поглощенных из воздуха. Она становится сильным растворителем, активно действующим на минералы. Особое значение при этом приобретают электролитическая диссоциация и гидролиз.

Действие атмосферной воды усиливает грунтовая вода, в которой такое же значение имеет содержание органических кислот, щелочных карбонатов и кислых сульфатов, образовавшихся соответственно за счет разложения растительных остатков, выщелачивания почв и горных пород, растворения колчеданов.

С почвенными водами, питающимися атмосферными осадками, связаны процессы окисления, поэтому зону земной коры, в которой проявляется деятельность почвенных вод, называют зоной разложения или окисления.

Действие атмосферного воздуха обуславливается содержанием в нем паров воды, кислорода и углекислоты. Входящая в состав воздуха углекислота образует растворимые углекислые соли, способствуя тем самым растворению пород.

Важное значение имеет выделение растительными организмами различных органических кислот, а также гниение растительных остатков. Образующиеся при этом органические, «гумусовые» кислоты способствуют разложению минералов и, в частности, силикатов.

Большую роль в химическом выветривании играют бактерии, в результате своей жизнедеятельности образующие такие активные кислоты, как угольная, серная и азотная.

Главными процессами, протекающими при химическом выветривании пород, являются растворение, окисление и восстановление, гидратация или образование водных соединений, карбонатизация.

Процесс растворения минералов в воде обычно протекает очень медленно. Но при благоприятных условиях с повышением температуры и давления растворение значительно ускоряется. Различные минералы относятся к действию воды по-разному: одни из них более растворимы, другие — менее. Сравнительно легко растворяются в воде различные галоидные соли (каменная, калийная), затем идут сернокислые соли (гипс, ангидрит) и далее — карбонаты (известняки, доломиты и др.). Устойчивы против действия воды кварц, мусковит, циркон, рутил, гранат.

Процессы окисления минералов приводят к их изменению с образованием окислов. Особенно активно этот процесс протекает в минералах, содержащих двухвалентное («закисное») железо. При этом образуются окислы железа — гематит и гидрогетит. Процесс окисления обычно протекает в присутствии воды и поэтому сопровождается гидратацией.

Процессы окисления широко распространены в сульфидных месторождениях.

Почти повсеместное распространение сернистых соединений железа в сульфидных месторождениях приводит к тому, что зоны окисления в них всегда обогащены гидроксидами железа. Такие зоны окисления сульфидных руд часто носят старинное

название железных шляп. При окислении сульфидов железа образуется значительное количество серной кислоты, которая активно действует на ряд минералов.

Процессы восстановления (раскисления) являются обратными процессам окисления. Так, например, если при окислении наблюдается переход двухвалентного железа (закиси FeO) в трехвалентное (окись Fe_2O_3), то при восстановлении происходит обратное явление — трехвалентное железо (Fe^{3+}) переходит в двухвалентное (Fe^{2+}).

Процессы восстановления совершаются в том случае, если вода содержит сероводород или органические кислоты. Однако главная роль при процессах восстановления принадлежит анаэробным бактериям, отнимающим необходимый им для жизни кислород у самых разнообразных веществ как неорганического, так и органического происхождения.

Примером, указывающим на протекание восстановительных процессов в земной коре, может служить образование глеевого горизонта в болотистых и подзолистых почвах, в которых анаэробные бактерии используют в качестве источника кислорода окись железа. При этом наблюдается изменение цвета породы: из бурого или желтого, характерного для окиси железа, он становится сизовато-серым или синеватым, присущим глеевому горизонту.

В результате гидратации возникают минералы, богатые водой. Процесс этот часто происходит в зоне выветривания.

Железо-магнезиальные минералы (например, биотит) переходят в хлорит. Полевые шпаты разлагаются с образованием водных силикатов алюминия и свободной кремнекислоты.

Характерным примером процесса гидратации может служить также переход ангидрита в гипс.

Процессы гидратации обычно сопровождаются увеличением объема породы, например при переходе ангидрита в гипс объем увеличивается в 1,5 раза.

Карбонатизация, происходящая в широких масштабах в коре выветривания под влиянием содержащейся в воде и воздухе углекислоты, приводит к изменению минералов с образованием карбонатов.

Такому разложению подвергаются многие минералы и особенно те, которые содержат щелочные металлы — натрий и калий, а также минералы, содержащие кальций и магний. Из-за присутствия углекислоты кремневая кислота в алюмосиликатах и силикатах замещается угольной.

Примером может служить выветривание калиевого полевого шпата — ортоклаза.

Различные минералы по-разному относятся к воздействию агентов выветривания. Одни из них почти не изменяются (устойчивые минералы), к ним относятся: кварц, циркон, рутил, эпидот, ставролит, турмалин, гранат, кордиерит, андалузит. Дру-

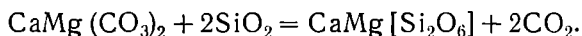
гие, наоборот, легко разлагаются, например полевые шпаты, фельдшпатидаы, цеолиты и сульфиды.

В результате химического выветривания горной породы образуются различные растворимые вещества: карбонаты, сульфаты и хлориды и остается нерастворимый остаток, состоящий из водных окислов и силикатов, смешанных с устойчивыми минералами. Эти нерастворимые остатки разрушенных минералов являются основными компонентами глин.

Содержащиеся в растворимых веществах CaO и MgO выносятся растворами, а затем, переходя в карбонаты, образуют карбонатные породы. Частично известь из морской воды извлекается организмами (на постройку раковин), при отмирании которых образуются скопления осадочного материала (органогенные карбонатные породы). Na_2O и K_2O в виде различных растворенных солей переносятся в водные бассейны и образуют отложение химических осадков; большая часть окиси калия удерживается (адсорбируется) глинами и затем используется организмами. SiO_2 в виде коллоида уносится в растворе и частью перерабатывается морскими микроорганизмами (органические кремнистые породы), частью заполняет трещины в породах (кварц, кремень) или образует цемент рыхлых осадков.

3. Метаморфические процессы минералообразования. Метаморфические процессы сводятся к преобразованию ранее образованных эндогенным и экзогенным путем минералов и горных пород под действием высокой температуры, значительного давления, горячих магматических растворов и газовых эманаций, циркулирующих по трещинам и пустотам. Такие преобразования происходят или при перемещении минералов и горных пород под действием горообразовательных процессов в более глубокие части земной коры, где господствуют высокие температура и давление, или же при внедрении в их толщу расплавленной магмы. Попадая в новые термодинамические условия, осадочные и магматические породы претерпевают ряд изменений в минеральном составе, как бы приспособляясь к этим условиям.

Весьма обычны для условий метаморфизма процессы обезвоживания (например, переход опала — $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кварц — SiO_2 ; гетита — $\text{FeO}(\text{OH})$ в гематит — Fe_2O_3 и т. д.) и образования силикатов за счет карбонатов. Так, из доломита — $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ при взаимодействии его с кремнеземом магмы может образоваться диопсид — $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$:



Весьма характерно для метаморфизма и образование разнообразных слоистых силикатов, всегда содержащих некоторое количество гидроксильных групп, например талька, слюд (биотита, мусковита, серицита) и т. д., а также минералов, характеризующихся уплотненными кристаллическими структурами, например граната ($\text{Mg}_3\text{Al}[\text{SiO}_4]_3$), силлиманита $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$ и др.

§ 47. Полигенезис и возрастные соотношения минералов

Минералы, образующиеся в результате какого-либо одного определенного типа минералообразования, немногочисленны. Таковы, например, оливин ($\text{FeMg}[\text{SiO}_4]$) и возникающий исключительно магматическим путем гетит — $\text{FeO}(\text{OH})$ и малахит — $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$, образующиеся только при экзогенных процессах, и т. д. Громадное же большинство минералов полигенетично, т. е. образуется различными путями, в ходе различных процессов минералообразования. В качестве примера можно указать на такие широко распространенные минералы, как кварц (SiO_2), кальцит (CaCO_3) и пирит (FeS_2), образующиеся магматическим, пневматолитовым и гидротермальным путем, а также при метаморфических и экзогенных процессах.

При описании полигенетических минералов необходимо отмечать, для каких процессов они наиболее характерны и для каких наименее. Так, кальцит наиболее характерен экзогенным процессам, в ходе которых он в огромных количествах образуется биогенным путем, в то время как для магматических процессов кальцит совсем не типичен.

Возрастные соотношения и генерации минералов. Образование минералов может происходить как одновременно, так и в некоторой последовательности друг за другом. Об очередности выделения минералов можно судить, учитывая характер контакта между отдельными минералами и степень совершенства их кристаллов. Так, например, если какой-либо минерал заполняет трещины в другом минерале, то, очевидно, что первый образовался позднее второго. С другой стороны, минералы, кристаллы которых хорошо образованы (идиоморфны), обычно образуются раньше, чем плохо окристаллизованные (ксеноморфные) минералы. Если один минерал встречается в другом в виде остатков (реликтов), то, очевидно, что по времени образования он более ранний, чем тот, в котором он эти реликты образует.

В тех случаях, когда выделение минерала происходит в разное время, в несколько приемов, говорят, что минерал образует несколько генераций. Отдельные генерации минералов могут отличаться друг от друга как по внешним признакам (морфологии кристаллов, цвету, цвету черты и т. д.), так и по химическому составу и парагенезису. Например, в некоторых полиметаллических месторождениях нередко устанавливается несколько генераций кварца (SiO_2), сфалерита (ZnS), галенита (PbS), пирита (FeS_2). В гидротермальных кварцевых жилах содержится несколько генераций кварца, флюорита (CaF_2) и т. д.

Значительную помощь при изучении возрастных отношений и генераций минералов оказывает микроскопическое исследование шлифов и аншлифов

§ 48. Парагенезис минералов

Парагенезисом называют совместное нахождение минералов в природе, обусловленное общностью процесса их образования при сходных физико-химических и геологических условиях. При этом минералы могут образовываться как одновременно, так и последовательно в результате выпадения из одного и того же источника.

Термин «минеральная ассоциация» объединяет всю совокупность сосуществующих минералов, возникших в данном геологическом теле в разные стадии процесса и при разных условиях.

Характерным примером парагенезиса могут служить такие распространенные минералы полиметаллических месторождений, как сфалерит (ZnS), галенит (PbS), халькопирит ($CuFeS_2$) и церуссит ($PbCO_3$). При этом сфалерит, галенит и халькопирит образуются примерно одновременно, а церуссит является вторичным образованием, возникшим в результате изменения галенига.

Знание парагенетических ассоциаций имеет важное практическое значение при установлении генезиса и последовательности образования минералов в месторождениях. Кроме того, парагенетические ряды облегчают поиски полезных ископаемых, ибо по ним можно судить, какие минералы следует еще искать в том или ином месторождении или районе. Так, например, алмазы связаны с особыми породами типа кимберлитов (при этом алмазу сопутствует гранат — пироп), платина — с оливиновыми породами, хромит и асбест — с массивами змеевиковых пород, коренное золото — с кварцевыми жилами и т. д.

Большое значение имеет знание парагенетических ассоциаций и при диагностике минералов.

Исследование условий генезиса и возрастных соотношений минералов в горных породах и месторождениях проводится с учетом законов термодинамики и физической химии. В этом отношении важную роль сыграли работы Д. С. Коржинского, который разработал новый метод термодинамического исследования закономерностей формирования природных ассоциаций минералов, получивший название парагенетического анализа. Сущность его сводится к выделению и изучению последовательно сменявших друг друга парагенезисов минералов. Изучая парагенетические ассоциации минералов, строят особые треугольные диаграммы: состав — парагенезис, на основании которых можно выявить связь между вариациями химического и минерального составов, наглядно показать все вероятные парагенезисы данной ступени равновесия, а также установить так называемые запрещенные парагенезисы, существование которых в природе или совершенно невозможно, или они являются неустойчивыми при данных термодинамических условиях.

Парагенетический анализ Д. С. Коржинского применительно к изучению минеральных месторождений имеет большое практическое значение, так как позволяет делать прогнозы о наличии в них еще не обнаруженных минералов и их ассоциаций, что блестяще подтвердилось на примере открытия месторождений магнезиальной слюды-флогопита в Восточной Сибири.

§ 49. Типоморфные минералы и их типоморфные признаки

Типоморфными называются минералы, типичные для определенных условий образования.

Так, например, для высокотемпературных кварцевых жил, содержащих вольфрамит (FeMnWO_4), типоморфным является минерал жильбертит: тонкочешуйчатый мусковит — $\text{KA}l_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ светло-зеленого цвета. Типоморфен также касситерит (SnO_2), который в случае образования его из пегматитов содержит примеси ниобия, тантала, железа и некоторых других металлов, а при образовании гидротермальным путем этих примесей не обнаруживает.

Типоморфными могут быть и отдельные признаки минералов — цвет, цвет черты, форма и размеры кристаллов, характер двойников и агрегатов, удельный вес, блеск, твердость, наличие в составе тех или иных примесей и т. д.

Так, касситерит из пегматитов, содержащий примеси ниобия, тантала и железа, имеет темный до смоляно-черного цвет и образует короткопризматические почти дипирамидальной формы кристаллы. Касситерит из кварцевых и кварцево-полевошпатовых жил, имеющих гидротермальное происхождение, часто окрашен в светло-бурые и бурые цвета и имеет удлиненно-призматическую форму кристаллов (в виде примеси он обычно содержит вольфрам).

Типоморфными признаками являются также форма кристаллов циркона (ZrSiO_4), цвет и форма кристаллов флюорита (CaF_2), цвет кристаллов кварца (SiO_2) и сфалерита (ZnS) из различных типов месторождений.

§ 50. Псевдоморфозы и параморфозы

Псевдоморфозами (ложными формами) называют образование одного минерала в форме, ему не свойственной, представляющей точный слепок другого минерала или органического тела.

Различают псевдоморфозы химические и физические. К химическим относятся псевдоморфозы превращения или замещения и псевдоморфозы вытеснения.

В псевдоморфозах превращения (замещения) сохраняется часть входивших в первичный минерал элементов. Прежнее вещество постепенно замещается новым с сохране-

нием формы и внешней структуры исходного минерала. Наглядным примером псевдоморфоз замещения могут служить псевдоморфозы гетита — $\text{FeO}(\text{OH})$ по пириту (FeS_2). В результате окисления пирит переходит в гетит, причем последний приобретает правильную форму кристаллов пирита (кубы, пентагондодекаэдры и др.). Сохраняется даже свойственная пириту штриховка на гранях кристаллов.

К псевдоморфозам превращения относятся также псевдоморфозы каолинита — $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ по ортоклазу — $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (каолинит приобретает форму характерных моноклинных кристаллов ортоклаза), малахита — $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ и азурита —

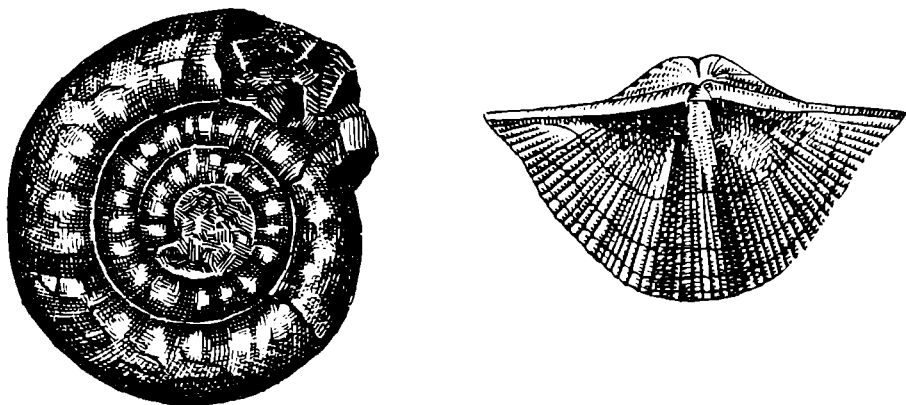


Рис. 98. Псевдоморфозы вытеснения — окаменевшие раковины

$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ по куприту (Cu_2O), церуссита (PbCO_3) по галениту (PbS) и т. д.

В псевдоморфозах вытеснения (рис. 98) первоначальное вещество нацело замещается другим. Характерным примером могут служить окаменелости — остатки растений и животных (окаменевшее дерево, раковины аммонитов и других моллюсков, панцири ракообразных и пр.), в которых органическое вещество полностью замещается кальцитом (CaCO_3), опалом ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), халцедоном (SiO_2), кварцем (SiO_2), фосфоритом — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, F, пиритом (FeS_2) или баритом (BaSO_4). К псевдоморфозам вытеснения относятся также псевдоморфозы кварца по кальциту.

Среди физических псевдоморфоз различают псевдоморфозы заполнения (выполнения) и псевдоморфозы оболочек (корочек).

Псевдоморфозы заполнения (выполнения) образуются в результате заполнения пустот, возникших в породе вследствие растворения минерала, новым веществом, которое представляет как бы отливку с формы исчезнувшего минерала.

Псевдоморфозы оболочек (корочек) образуются в виде оболочек — корочек на поверхности кристалла какого-либо минерала, который впоследствии исчезает в результате растворения.

Параморфозами называют такие псевдоморфозы, при которых изменяется лишь кристаллическая структура, а внешняя форма и химический состав первоначального минерала остаются без изменения. В качестве примера можно привести параморфозы β -кварца ($\beta\text{-SiO}_2$) — гексагональная сингония по α -кварцу ($\alpha\text{-SiO}_2$) — тригональная сингония и β -лейцита ($\beta\text{-KSi}_2\text{AlO}_6$) — кубическая сингония по α -лейциту ($\alpha\text{-KSi}_2\text{AlO}_6$) — тетрагональная сингония.

Значение псевдоморфоз заключается в том, что по ним можно судить о первоначальном минеральном составе тех или иных месторождений полезных ископаемых и о некоторых особенностях происходящих в них химических процессов.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ И ИХ СИНТЕЗ

§ 51. Методы определения минералов

Минералы могут быть определены следующими методами:

- 1) по внешнему виду, т. е. по их физическим свойствам и морфологическим признакам;
- 2) химическим анализом;
- 3) с помощью паяльной трубки (по физическим свойствам и качественным химическим реакциям);
- 4) методами микрохимического анализа:
 - а) растиранием сухих порошков (метод П. М. Исакова);
 - б) микрохимическим анализом на основе кристаллооптики;
 - 5) кристаллооптическим методом;
 - 6) электронномикроскопическим методом;
 - 7) кристаллохимическим анализом;
 - 8) термическим анализом;
 - 9) минералотермометрическим методом;
 - 10) люминесцентным анализом;
 - 11) исследованием минералов в ультрафиолетовом микроскопе;
 - 12) исследованием минералов в инфракрасном излучении (инфракрасная спектроскопия);
 - 13) рентгеноструктурным анализом.

Для проведения многих видов минералогических анализов очень важна подготовка минерала, так как необходимо быть уверенным, что исследуемый минерал достаточно чист и однороден. Таким образом, тщательный отбор материала для исследования является очень важным условием в минералогии. Часто минералы бывают загрязнены или образуют сростки с другими минералами. Поэтому первоначальной операцией по подготовке минерала к соответствующему исследованию является очистка его от посторонних примесей.

Если исследуемый образец представляет собой сросток нескольких минералов, то обычно его подвергают грубому измельчению, далее, если он нерастворим, промывают водой, слабыми

кислотами или щелочами для отделения легкорастворимых примесей, а затем исследуют при помощи бинокулярной лупы однородность полученной таким образом пробы.

Если при относительно грубом измельчении не удастся разделить минеральный агрегат на отдельные зерна входящих в него минералов, то дальнейшее отделение составных частей может быть произведено различными приемами:

- а) отбором под бинокулярной лупой;
- б) разделением на фракции с применением тяжелых жидкостей;
- в) отделением магнитных минералов от немагнитных или слабо магнитных от сильно магнитных при помощи магнитных сепараторов.

Когда для отделения минералов требуется более тонкое измельчение минерала или же сам исследуемый материал состоит из смеси тонкодисперсных минералов (как в некоторых глинах, бокситах, мергелях, сланцах и других осадочных горных породах), выделение мономинеральных фракций может быть достигнуто путем воздушной или водной классификации пробы на фракции (обычно в более тонких фракциях наблюдается накопление частиц одного какого-либо минерала) или же путем разделения пробы флотационными методами (отделение сульфидов от силикатов, разделение сульфидов и т. д.).

Вполне мономинеральные по составу фракции из тонкодисперсных материалов обычно выделить не удается, но, во всяком случае, можно достигнуть таким путем значительного обогащения той или иной фракции одним из составляющих смесь минералов.

Разделение минералов по плотности производится в делительных воронках или в центрифугах при помощи тяжелых жидкостей — обычно водного раствора двойной соли йодистой ртути и йодистого калия (в насыщенном состоянии имеющего плотность 3,196; при разбавлении раствором водой плотность его соответственно уменьшается). Отработанный и профильтрованный раствор можно снова концентрировать выпариванием.

В качестве тяжелой жидкости применяют также йодистый метилен плотностью 3,3 и растворы его с бромнафталином, бензолом и ксилолом. Растворы некоторых вольфрамвокислых солей имеют плотность до 4,2.

В жидкости определенной плотности более легкие минералы всплывают, тяжелые — опускаются на дно, а имеющие такую же плотность, как жидкость, — плавают во взвешенном состоянии. При постепенном разбавлении жидкости сперва оседет тяжелая примесь, а затем основной минерал; их выливают из делительной воронки и собирают последовательно на фильтре. Более легкая примесь остается на поверхности жидкости в воронке. Очень точного разделения таким методом достигнуть не удается.

Гораздо более совершенное разделение достигается в центрифугах. Разделяемую смесь помещают в пробирку с тяжелой жидкостью. Затем пробирку вращают с большой скоростью в наклонном положении. Под влиянием центробежной силы тяжелая фракция концентрируется в нижней части пробирки, более легкая — в верхней; после извлечения пробирки из центрифуги фракции разделяют путем декантации. Таким способом удается получить, особенно при многократных очистках тяжелой фракции, весьма однородный по плотности материал.

У выделенных соответствующим способом осколков или порошка минерала исследуют их физические свойства — цвет, блеск, твердость, показатель преломления и пр. Методами качественного анализа определяют присутствие тех или иных химических элементов в исследуемом минерале. Особенно удобен и полезен в этом отношении метод спектрального анализа, достоинством которого является быстрота, высокая точность и большая чувствительность — он позволяет установить наличие элементов, содержание которых в минерале составляет лишь тысячные доли процента. Для определения таких редких элементов, как Nb, Ta, редкие земли Hf, Y, Re и другие, весьма полезен количественный рентгеноспектральный анализ.

1. Определение минералов по внешнему виду. Минералы могут быть определены по внешнему виду тогда, когда они представлены или достаточно крупными кристаллами, или их обломками, или однородными минеральными массами. Определение в таких случаях ведется по морфологическим признакам (монокристаллов, двойников, агрегатов) и вышеописанным физическим свойствам — цвету, цвету черты (тонкого порошка), блеску, степени прозрачности, твердости, спайности, излому и т. д. При этом учитываются также парагенетические особенности.

2. Химический анализ. Количественный химический анализ минералов осуществляется обычными приемами аналитической химии. Являясь сравнительно трудоемким и дорогим методом исследования, полный химический анализ минерала производится лишь в тех случаях, когда:

- а) имеются предположения о возможности открытия нового минерала или разновидности известного минерала;
- б) минерал имеет переменный состав;
- в) минерал является редким соединением, для которого известно небольшое число полных химических определений;
- г) минерал выявлен в каком-либо новом месторождении;
- д) минерал представлен несколькими генерациями и т. д.

Обычно химический состав минералов выражается цифрами валового анализа в процентах, которые для получения химической формулы пересчитывают на атомные (молекулярные) количества (данные процентного содержания делят на соответствующие атомные или молекулярные веса). Полученные числа,

пропорциональные атомным и молекулярным количествам, по возможности несколько упрощенные, служат коэффициентами в химической формуле минерала.

В табл. 20 приведены примеры пересчета химического состава минералов на их формулу.

Таблица 20

Примеры пересчета химического состава минералов

| № пп. | Компоненты | Весовые проценты | Атомные и молекулярные количества | | Отношения между атомными количествами | Название минерала и формула |
|-------|-------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------|---------------------------------------|--|
| | | | расчет | результат | | |
| 1 | Fe | 30,47 | $\frac{30,47}{56}$ | 0,544 | 1 | Халькопирит CuFeS_2 |
| | Cu | 34,40 | $\frac{34,40}{63,5}$ | 0,541 | 1 | |
| | S | 35,87 | $\frac{35,87}{32}$ | 1,120 | 2 | |
| 2 | SiO_2 | 55,12 | $\frac{55,12}{60}$ | 0,919 | 4 | Анальцит $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| | Al_2O_3 | 22,99 | $\frac{22,99}{102}$ | 0,225 | 1 | |
| | Na_2O | 13,53 | $\frac{13,53}{62}$ | 0,218 | 1 | |
| | H_2O | 8,27 | $\frac{8,27}{18}$ | 0,452 | 2 | |

Если формула отражает только количественные соотношения отдельных элементов, входящих в минерал, т. е. дает представление лишь о его химическом составе, то она называется эмпирической. Если же в формуле отражается также тип химического соединения и характер взаимных связей между отдельными элементами, то она называется структурной.

Так, например, эмпирическая формула диоптаза, представляющего собой водный силикат меди, имеет следующий вид: H_4CuSiO_4 . Термический и рентгеноструктурный анализы показывают, однако, что в составе этого минерала имеется шесть частиц воды, отщепляющихся при относительно низкой температуре, и кольцевой радикал — группа $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Поэтому структурная формула диоптаза пишется уже в ином виде: $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эмпирическая формула каолинита — $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, а структурная — $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ — это основной силикат алюминия листовой структуры; здесь радикал $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ и отражает такую структуру.

При установлении структур минералов ведущая роль принадлежит рентгеноструктурному анализу.

Минералы, представляющие собой кислородные соединения, до внедрения рентгеноструктурного анализа рассматривались также в виде молекулярных соединений различных окислов, а потому формулы этих минералов писались следующим образом: $MgSiO_3 = MgO \cdot SiO_2$ и $Mg_2SiO_4 = 2MgO \cdot SiO_2$ и т. д.

Такой способ хотя и не отражает действительной структуры минералов, но представляет несомненные удобства при выражении реакций, в которых они участвуют, и потому формулы этого вида часто до сих пор употребляются в научной литературе по силикатам и другим минералам; например, формула диоптаза в данном случае принимает следующий вид: $CuO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$.

Затруднение, возникающее при составлении формул минералов переменного состава, являющихся изоморфными смесями, в которых соотношения компонентов могут варьировать в определенных пределах (что весьма распространено в химии минералов), обычно разрешается таким образом: обозначения взаимозамещаемых атомов или ионов заключаются в круглые скобки, где отделяются запятой. Такие формулы дают лишь общие представления о составе минерала. Для получения более определенных данных о составе минерала в этом случае необходимо привести численные отношения между атомными количествами взаимно замещающихся компонентов. Так, например, формула оливина, представляющего собой силикат с изоморфным замещением ионов Mg ионами Fe, пишется в виде $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$, если в данном образце количество магнезиального компонента будет больше, и $(Fe, Mg)_2[SiO_4]$ — при более высоком содержании железистого компонента.

Конституционная, или структурная, вода входит в структуру минералов в виде прочно связанных в решетке ионов гидроксила. При удалении ее из структуры последняя полностью разрушается. Такая «вода» удаляется при высокой температуре. Например, тальк $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$, серпентин $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$ и каолинит $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$ распадаются при удалении гидроксильных групп на механические смеси различных силикатов и свободных окислов.

Гидратная, или кристаллизационная, вода входит в структуру минерала в форме относительно слабо связанных групп H_2O . При удалении частиц воды из гидратов разрушения решетки не происходит, а остается вещество в безводном состоянии или промежуточные гидраты с меньшим содержанием воды. Например, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при обезвоживании превращается через ряд промежуточных гидратов в безводную соль $CuSO_4$, при обратном оводнении которой снова получается медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Цеолитная вода удаляется постепенно, по мере повышения температуры. Разрушения структуры минерала при этом не происходит, но получается безводный каркас, в пустоты которого могут быть введены другие вещества: этиловый спирт, аммиак, сероуглерод. В атмосфере с повышенной влажностью происходит обратная гидратация цеолитов. Адсорбционная вода, удерживаемая адсорбционными силами на поверхности кристалла, удаляется большей частью при температурах до 110°C и лишь в минералах коллоидной структуры — при более высоких температурах.

3. Метод паяльной трубки. Определение минералов по их внешнему виду и физическим свойствам часто вызывает значительные затруднения. В этом случае известную помощь может оказать метод паяльной трубки, который сводится к выполнению различных химических испытаний минералов «сухим путем», т. е. без предварительного растворения и последующих осаждений из раствора.

Особенно удобен данный метод при исследовании сульфидов. При работе пользуются простыми портативными приборами, небольшим количеством реактивов и испытуемых минералов. Все это делает метод весьма доступным. Производимые посредством метода паяльной трубки реакции сводятся в основном к процессам окисления и восстановления составных частей минерала. С помощью паяльной трубки можно определить также плавкость минерала и наличие в нем кремнезема.

Подробное описание метода паяльной трубки приведено в книге Н. А. Торопова и Л. Н. Булак [27].

4. Методы микрохимического анализа. Такие элементы, как Al, Mg, Ca, K, Na, входящие в состав минералов, особенно силикатов, не всегда могут быть выявлены методом паяльной трубки. В этом случае для их определения могут быть использованы некоторые микрохимические методы качественного химического анализа:

а) метод растирания сухих порошков (метод П. М. Исакова);

б) микрохимический анализ на основе кристаллооптики.

Основными достоинствами указанных методов являются: быстрота, большая чувствительность, высокая точность, портативность и простота аппаратуры, ничтожный расход реактивов и возможность проведения анализа с очень небольшим количеством исследуемого вещества (несколько крупинок или капель).

Микрохимические методы анализа могут быть использованы как дополнительные вспомогательные приемы при исследовании минералов, руд и горных пород для обнаружения в них тех или иных катионов.

а. Метод растирания сухих порошков (метод П. М. Исакова). Данный метод основан на использовании реакций, протекающих между твердыми веществами — мине-

ралом и реактивом, результатом чего является образование окрашенных продуктов. По характеру их окраски и судят о наличии тех или иных химических элементов в исследуемом минерале.

При производстве опыта небольшой кусок минерала помещают в фарфоровую ступку и растирают с несколькими крупинками реактива, дающего с определяемым элементом окрашенные соединения.

Так как метод применим для исследования только бесцветных соединений, то окрашенные минералы надо предварительно обработать H_2SO_4 или HNO_3 , в результате чего образуются бесцветные сернистые или азотистые соединения, которые затем и растираются с тем или иным реактивом.

Примеры: 1. Для обнаружения в минерале вольфрама обработанный в H_2SO_4 минерал растирают с $SnCl_2$. При наличии вольфрама смесь пожелтеет, а если ее обработать каплей HCl , то посинеет.

2. Для обнаружения титана обработанный H_2SO_4 минерал растирают с NH_4NO_3 . При наличии титана смесь окрасится в оранжево-красный цвет.

б. Микрохимический анализ на основе кристаллооптики. Микрокристаллооптический анализ — метод качественного химического анализа. Он основан на реакциях образования характерных кристаллических осадков, которые затем изучаются под микроскопом. На основании формы кристаллов, измеренных обычным путем, их оптических констант определяют состав исследуемого вещества, используя для этого специальные справочники. Данный метод может быть применен для качественного химического анализа минералов, горных пород, руд, сплавов, красок, вод.

Для производства анализа небольшое количество тонко-растертого порошка минерала растворяют в HCl . Если минерал не растворяется, его предварительно сплавляют с содой. При помощи стеклянной палочки на предметное стекло наносят каплю исследуемого раствора, а рядом помещают крупинку (или каплю) реактива. В результате реакции между раствором и реактивом по мере испарения возникают мелкие кристаллические образования, которые исследуют под микроскопом.

5. Кристаллооптический метод. Задачей данного метода является определение с помощью поляризационного микроскопа ряда оптических констант минерала (описанных в предыдущем разделе), на основании которых может быть определен и его химический состав. При этом можно воспользоваться специальными определителями и таблицами *

* Например, А. Винчелл, Г. Винчелл. Оптические свойства минералов. «Мир», 1967.

В зависимости от прозрачности минерала исследование может быть произведено либо в проходящем, либо в отраженном свете.

6. Электронномикроскопический метод. Электронный микроскоп применяется для исследования мельчайших фракций высокодисперсных материалов, размеры зерен которых лежат за пределами видимости обычных световых микроскопов, т. е. менее 0,5 мк.

В электронном микроскопе изображение возникает при помощи пучка электронов, направляемых на изучаемый объект. Минимальные размеры предметов, доступных изучению таким микроскопом, находятся в пределах 5—30 А, увеличение может быть 200 000-кратным.

Свободные электроны получают в так называемой электронной пушке микроскопа путем нагрева электрическим током тонкой вольфрамовой проволоки. Поток электронов через узкую диафрагму направляются в конденсорную электромагнитную линзу, служащую для проектирования электронного пучка на объект. Толщина препаратов не должна превышать 10^{-4} — 10^{-5} мм. Пройдя через объект, электронные лучи проходят затем через две электромагнитные линзы, служащие для получения изображения объекта либо на экране, покрытом слоем вещества, способного светиться под действием потока электронов, либо непосредственно на фотографической пластинке. Изображение получается в результате поглощения электронов объектом, находящимся на пути их следования.

В электронном микроскопе, по существу, получают теневые изображения, позволяющие определять внешние контуры и размеры изучаемых предметов. Для обеспечения более контрастных изображений поверхность изучаемых объектов обрабатывается растворами солей тяжелых металлов, например бария или стронция.

В электронном микроскопе, применяя специальные приспособления, можно также получить картину дифракции электронов изучаемым объектом. Электроннограммы имеют такой же вид, что и рентгеновские снимки, полученные методом порошков. Рассчитав расположение колец и определив интенсивность их почернения, можно точно определить присутствие минералов, находящихся в весьма высокодиспергированном состоянии.

Электронная микроскопия дает весьма ценные результаты при изучении: минералов тончайших фракций глин и других осадочных горных пород; минералов, синтезируемых при высоких давлениях и температурах; кристаллических продуктов гидратации цементов; продуктов распада минералов при воздействии высоких температур; качества поверхности различных граней кристаллов.

Эффективность данного метода полностью подтверждена работами последнего времени: исследованиями М. Ф. Викуловой

минерального состава глин, П. П. Будникова — минералов, образующихся в сульфатированных цементах.

В последние годы электронномикроскопический метод значительно усовершенствован благодаря созданию так называемого электронного микронзонда. В нем комбинируются методы масс-спектрологии и электронного микроскопа.

Схема электронного микронзонда следующая. Образец (обычно металлический кристалл) бомбардируется пучком первичных ионов, направляемых мощным электронным микроскопом. Под ударами ионов с поверхности образца в результате катодного распыления отрываются частицы. Эти частицы, состоящие из ионизированных атомов, ускоряются и фокусируются электростатической оптикой в пучок, переносящий реальное изображение, состоящее из всех типов ионов, оторванных от объекта. Масс-спектрометр разлагает общее изображение на элементарные, превращаемые преобразователем в электронные изображения на флуоресцирующем экране. Оптическое устройство позволяет рассматривать или фотографировать эти изображения. В результате получается ясная картина распределения отдельных элементов на поверхности кристалла, причем предел разрешающей способности равен приблизительно микрону.

7. Кристаллохимический анализ. Этот анализ основан на законе постоянства граничных углов, характерных для кристаллов отдельных минералов, а потому может быть применен лишь для изучения минералов, кристаллы которых имеют достаточно хорошо выраженные естественные грани.

Путем замера углов между гранями кристаллов на гониометре* возможно установить не только сингонию и вид симметрии кристаллов, но и определить сам минерал. Для этого Е. С. Федоровым и его учениками были составлены специальные определители кристаллов, основанные на определении углов между гранями, изучении комбинаций простых форм и оптических констант. В настоящее время в Советском Союзе издается многотомный «Определитель кристаллов», составленный коллективом авторов из Ленинградского горного института имени Г. В. Плеханова.

На основании кристаллохимического анализа можно также изучать фигуры роста и растворения, т. е. исследовать скульптуры граней кристаллов. Большую помощь может оказать этот анализ и при изучении псевдоморфоз. В литературе указываются случаи, когда в результате изучения форм псевдоморфоз были открыты промышленные месторождения полезных ископаемых (например, открытие вольфрамового месторождения на основании псевдоморфозы полевого шпата по шеелиту). Изучение типов габитусов кристаллов того или иного минерала имеет

* Описание работы по определению углов кристаллов на гониометре приведено в книге Н. А. Торопова и Л. Н. Булак «Лабораторный практикум по минералогии» [27].

и геологическое значение, так как дает возможность восстановить условия образования минерала.

8. Термический анализ. При нагреве и охлаждении в минералах обычно происходят различные превращения и реакции, сопровождающиеся тепловыми эффектами (поглощением или выделением тепла), протекающими в определенных температурных интервалах. Такие эффекты наблюдаются при полиморфных превращениях, процессах распада кристаллической решетки, окисления и восстановления отдельных окислов, обезвоживания гидратов, диссоциации карбонатов и т. д. Для регистрации всех этих явлений служат кривые нагрева и обезвоживания изучаемых минералов.

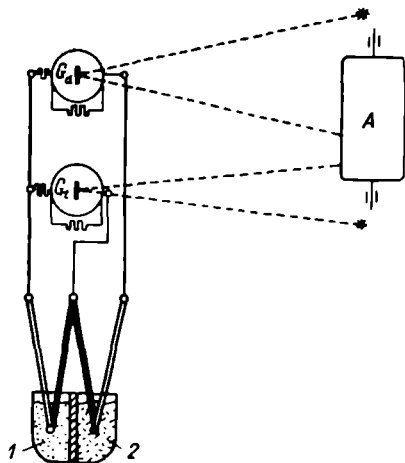


Рис. 99. Схема записи кривых саморегистрирующим аппаратом Н. С. Курнакова

При равномерном нагреве вещества, в котором не происходит процессов, сопровождающихся выделением или поглощением тепла, температура повышается также равномерно. Кривая, выражающая зависимость между скоростью или временем нагрева такого вещества и его температурой, имеет плавный, непрерывный характер. В том случае, когда в нагреваемом веществе происходит процесс, сопровождающийся выделением тепла, на кривой нагревания полу-

чается некоторый перегиб, отвечающий ускорению подъема температуры. Если процесс носит эндотермический характер и сопровождается поглощением тепла, то перегиб кривой нагревания имеет уже обратное направление вследствие замедления подъема температуры.

В настоящее время широко применяется автоматическая запись кривых нагревания при помощи регистрирующих пирометров, из которых наиболее распространен в СССР саморегистрирующий аппарат системы Н. С. Курнакова (рис. 99). Основная часть этого аппарата — трубчатая электрическая печь сопротивления, в которую помещают тигель с тонкоизмельченным испытуемым материалом. В испытуемый материал погружают конец термопары. Возникающий в термопаре при нагреве образца термоэлектрический ток регистрируется зеркальными гальванометрами G_1 и G_2 ; световые лучи от зеркалец падают на барабан A , обернутый светочувствительной бумагой и вращающийся с равномерной скоростью.

В ряде случаев чувствительность термоэлектрической системы пирометра оказывается недостаточной для того, чтобы выявить скачок на кривых нагревания. Тогда используют дифференциальную термопару, регистрирующую разность температур между испытуемым и инертным веществами, нагреваемыми в одинаковых условиях. В таких случаях тигель делится перегородкой на две половины. В одну (1) из них помещают навеску испытуемого минерала, в другую (2) — инертное вещество, в отношении которого известно, что оно не претерпевает никаких превращений в данном интервале температур. В качестве инертного вещества применяют прокаленную окись магния или глинозем. При этом в испытуемый минерал и в инертное вещество вставляют два спая термопары.

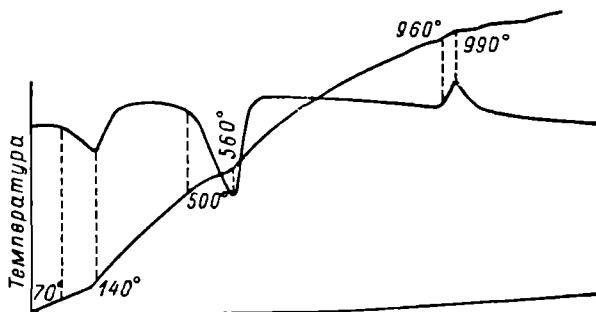


Рис. 100. Кривая нагревания галлуазита

Когда в испытуемом веществе не происходит экзо- или эндотермических превращений, температура в обеих половинах тигля повышается с одинаковой скоростью и электродвижущие силы (э. д. с.) обоих спаев дифференциальной термопары взаимно компенсируют друг друга. Но как только в минерале возникает экзо- или эндотермический эффект, скорость подъема температуры испытуемого вещества будет опережать или отставать от скорости подъема температуры инертного вещества. Из-за разности температур равновесие э. д. с. нарушается и зеркало дифференциального гальванометра отклоняется в ту или иную сторону от нулевого положения, что автоматически отразит и дифференциальная кривая (рис. 100).

Кривые нагревания используются для выявления превращений в изучаемых минералах, а также для определения минерального состава сложных минеральных смесей. На кривой нагревания такой смеси видны эффекты, возникающие в каждом из входящих в ее состав минералов. Путем сравнения с кривыми эталонных минералов можно определить отдельные составные части смеси.

Термический анализ широко применяется при исследованиях высокодисперсных минералов и горных пород — глин, бокситов,

мергелей, марганцевых и железных руд, дисперсность которых затрудняет применение других методов для определения их минерального состава.

Помимо кривых нагревания, при термическом анализе минералов используют также и кривые обезвоживания. В этом случае навеску изучаемого материала подвергают изотермическому нагреву через каждые пятьдесят или сто градусов. Нагрев продолжают до тех пор, пока не будет достигнуто постоянство массы при заданной температуре. Перегибы на кривых также указывают определенные температуры, при которых происходит удаление из минерала одной или нескольких молекул воды.

9. Минералотермометрический метод. Данный метод основан на том, что по имеющимся в минералах включениям можно установить агрегатное состояние минералообразующей среды и температуру образования минералов. Согласно работам последних лет (Н. П. Ермакова, А. И. Захарченко, Е. М. Лазыко и др.), этим методом можно определить также качественный состав включений и давление в период минералообразования.

При минералотермометрическом анализе используется микротермокамера Н. П. Ермакова, устанавливаемая на столике микроскопа. В камеру вводят термопару и туда же помещают исследуемый образец. Последний должен представлять собой или спайный обломок минерала, или специально отшлифованный препарат площадью 1,5—2 см² (в зависимости от размеров камеры) и толщиной не более 5 мм. Образец в камере нагревают до достижения гомогенизации, температура которой фиксируется гальванометром.

Н. П. Ермаков исходит из того, что водные растворы, имеющиеся во включениях, аналогичны ртути в термометре, т. е. при нагреве расширяются. При охлаждении минералов объем включений сокращался. Вследствие неодинакового сокращения пустоты и жидкости включений резко изменялось давление, в результате чего появилась газовая фаза, т. е. гомогенная система переходила в гетерогенную. Чтобы перевести гетерогенную систему в гомогенную, необходимо произвести нагрев включений.

Температура, при которой происходит гомогенизация, считается той минимальной температурой, при которой происходило образование минерала или определенной его зоны.

10. Люминесцентный анализ. Люминесценцией называется способность ряда веществ давать вторичное излучение в пределах видимой или ультрафиолетовой части спектра под влиянием облучения ультрафиолетовыми, катодными, рентгеновскими и другими коротковолновыми лучами.

Сколько-нибудь заметного увеличения температуры облучаемого вещества при люминесценции не происходит, поэтому она иногда называется холодным свечением. При этом

различают флуоресценцию — свечение, возникающее непосредственно при облучении и исчезающее при его прекращении, и фосфоресценцию — свечение, сохраняющееся и после прекращения облучения изучаемого объекта.

Многие минералы имеют способность к интенсивному холодному свечению под воздействием коротковолновых лучей. Так, кристаллы алмаза под влиянием рентгеновского излучения светятся характерным голубым «холодным» светом. Это свойство широко используется при исследовании проб алмазоносных горных пород.

Обычно в качестве источника ультрафиолетового излучения применяют ртутные лампы различной конструкции.

Вторичное излучение люминесцирующих минералов наблюдается при использовании флуоресцирующих экранов.

В настоящее время сконструирован специальный микроскоп для исследования в ультрафиолетовом свете микроскопически мелких минералов в шлифах.

11. Исследование минералов в ультрафиолетовом микроскопе. Метод исследования в ультрафиолетовом микроскопе (МУФ) предложен и разработан Е. М. Блумбергом. В основу этого метода положено различное избирательное поглощение ультрафиолетового света различными веществами.

В ультрафиолетовом микроскопе стеклянная оптика заменена кварцевой. Микроскоп оборудован люминесцентным экраном, включающимся между окуляром и объективом, а также особой передвигающейся фотокамерой, позволяющей получать на одной пластине три снимка одного и того же объекта в ультрафиолетовом свете трех различных длин волн.

Источником ультрафиолетового света служит ртутная лампа со светофильтрами, свет от которой кварцевой оптикой микроскопа направляется на специальный светосильный кварцевый конденсор. Исследуемый объект помещается на кварцевое стекло. При фотографировании в поляризованном свете применяют плавный кварц.

Для получения отраженного ультрафиолетового света применяют кварцевый opak-иллюминатор и специальные зеркальные объективы.

При помощи ультрафиолетового микроскопа можно производить различные исследования минералов:

а) визуальное наблюдение в проходящем и отраженном ультрафиолетовом свете, что позволяет выявлять в них детали, не видимые в белом свете; посредством люминесцирующего экрана в кристаллах обнаруживаются участки, поглощающие ультрафиолетовые лучи, и участки, прозрачные для них;

б) фотографирование объектов в ультрафиолетовом свете трех длин волн; таким путем могут быть установлены участки, избирательно поглощающие свет, что, вероятно, связано с присутствием в объекте тех или иных примесей;

в) исследование люминесценции минералов; применяя спектральные окуляры, наблюдают спектры поглощения, т. е. устанавливают цвет и примерную интенсивность свечения; таким способом можно установить, какой ион, в какой валентности и координации вызывает люминесценцию; так, например, присутствие в спектре минералов, обладающих красным свечением, ярких красных линий (*R*-линий) указывает на содержание в минерале Cr^{3+} ;

г) фотографирование люминесцирующих минералов любым пленочным фотоаппаратом, установленным на ультрафиолетовый микроскоп.

Как показали исследования, проведенные в Институте кристаллографии АН СССР, возможности диагностики минералов на основе данных, полученных при изучении их в ультрафиолетовом излучении, весьма ограничены.

Метод ультрамикроскопии имеет главное значение для выявления в минералах примесей, к которым ультрафиолетовый микроскоп чрезвычайно чувствителен. Такой микроскоп дает представление о характере распределения примесей внутри кристаллов, а также выявляет участки кристаллов с различными изоморфными примесями.

В качестве примера можно указать на проведенное в Институте кристаллографии АН СССР исследование полихромного турмалина, окрашенного зонально в желто-зеленый (за счет Fe^{3+}), зелено-голубой (за счет Fe^{2+}) и розовый (за счет Mn^{3+}) цвета. Состав таких различно окрашенных зон можно было установить только на снимках, сделанных в поляризованном ультрафиолетовом свете при различных длинах волн.

12. Исследование минералов в инфракрасном излучении (инфракрасная спектроскопия). Инфракрасное излучение — электромагнитное излучение с длиной волны от 0,76 до 100 $\mu\text{к}$, занимающее спектральную область между световым (0,40—0,76 $\mu\text{к}$) и радиоволновым ($\lambda > 1 \text{ см}^{-1}$) излучением. Для изучения минералов большей частью принимают инфракрасную область от 2 до 25—40, реже до 100 $\mu\text{к}$ и более.

Для получения инфракрасных спектров (ИК-спектров) применяют специальные приборы — ИК-спектрофотометры, рассчитанные на определенный диапазон исследования в зависимости от характера вещества и задач исследования. Например, для изучения формы и типа воды в минералах можно иногда ограничиться областью исследования 2,5—3 и 6 $\mu\text{к}$, в то время как для изучения веществ без сложных групп необходим диапазон исследования до 50 $\mu\text{к}$ и более.

Применяемые при ИК-спектроскопии препараты могут быть представлены как в виде плоскопараллельных пластинок, так и в виде спрессованных порошков.

Препараты в виде плоскопараллельных полированных пластинок среза минералов (в том

числе ориентированных). Они имеют обычно размеры от 35×10 до 5×5 см в зависимости от применяемой аппаратуры. Толщина пластинки определяется коэффициентом поглощения вещества (k) в исследуемой области и обычно изменяется от 2 мм до нескольких микронов.

Препараты из порошка минерала. Минерал растирают в порошок до величины частиц значительно меньшей длины волны излучения. Порошок наносят на пластину, состоящую из КВг (КСl, СаF₂ и др.) в количестве 0,1—2 мг на 1 см². Для уменьшения рассеяния излучения на частицах вещества порошок помещают в среду с показателем преломления, близким к показателю преломления вещества в исследуемом диапазоне ИК-спектра (масло парафиновое, фторированное), или же вещество запрессовывают вместе с порошком КВг или КSl в таблетки.

Для изготовления препаратов из порошка достаточно нескольких миллиграммов вещества, которое может иметь любую степень дисперсности. Недостатком порошковых препаратов является то, что при их изготовлении может быть нарушена структура минерала или могут образоваться смешанные кристаллы. Особенно это относится к минералам, содержащим воду.

Правильный выбор способа приготовления препарата и спектрофотометра в значительной мере обуславливает успешное использование возможностей ИК-спектроскопии.

При падении на твердое вещество инфракрасные лучи частично отражаются, частично проходят через него. При изучении минералов методом ИК-спектроскопии определяют как спектры их отражения, так и спектры пропускания. ИК-спектры отражения и пропускания являются, таким образом, характеристикой минерала и могут служить для диагностики или изучения его строения, поскольку для пластинки и для порошка вещества ИК-спектры (отражения и пропускания) определяются коэффициентом поглощения k , коэффициентом отражения ρ и показателем преломления вещества. В порошковых препаратах отражение, кроме того, зависит от размеров частиц и расстояния между ними.

Инфракрасные спектры отражения и поглощения могут быть использованы для:

- а) диагностики минерала;
- б) диагностики сложных групп в составе вещества (UO_2^{2+} , SiO_4^{4+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.);
- в) определения кристалличности вещества (кристаллическое или аморфное); по ИК-спектрам кристалличность вещества устанавливается даже в тех случаях, когда вещество рентгеноаморфно;
- г) определение формы и типа воды в минералах (H_2O , OH^- или H_3O^{1-});

д) изучения характера примесей (изоморфные или механические);

е) изучения процессов превращения вещества при нагреве и различных реакциях (образование нового вещества, смеси фаз, промежуточного продукта, диссоциация и др.);

ж) полуколичественного определения химического состава минерала, что производится на основании предварительно построенных графиков, отражающих изменение ИК-спектров минералов в зависимости от количества и характера содержащихся в них компонентов.

Все перечисленные определения можно произвести только после предварительного изучения ИК-спектров веществ различных кристаллохимических групп.

13. Рентгеноструктурный анализ. Многие минералы, которые встречаются в виде очень мелких кристаллов, например, каолинит — $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$, легко могут быть определены при помощи методов рентгеноструктурного анализа. Для указанного случая вполне применим так называемый метод порошков, описанный в разделе «Кристаллография».

Вообще же определение структуры всех минералов производится при помощи рентгеноструктурного анализа. Общие положения рентгеноструктурного анализа изложены в § 14.

Подробное описание аппаратуры для рентгенографии и методика определения приводятся в специальной литературе.

§ 52. Синтез минералов

Получение минералов искусственным путем в лабораторных условиях, составляющее одну из важнейших задач экспериментальной минералогии, представляет большой теоретический и практический интерес. Опыты в этом направлении, начатые еще в середине XIX века, неизменно привлекают внимание минералогов и химиков. Синтез минералов позволяет выяснить условия образования месторождений различных полезных ископаемых, роль основных факторов, определяющих протекание этих процессов: температуры, давления, концентрации компонентов в расплаве, времени, необходимого для получения достаточно крупных кристаллов, скорости охлаждения, влияния добавок легколетучих компонентов и т. д.

Синтетические минералы в ряде случаев отличаются от природных отсутствием химических и механических примесей, что позволяет детально исследовать физические свойства различных минеральных веществ и получать более надежные сведения об их составе и строении. Наконец, методом синтеза воспроизводят различные минералы, обладающие ценными физическими и химическими свойствами, но природные запасы которых незначительны: алмаз (C), рубин (Al_2O_3), флюорит (CaF_2) и сильвин (КСl) для оптических приборов и т. д.

Разнообразные методы синтеза минералов можно разделить на две большие группы:

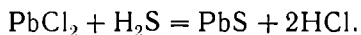
а) синтезы, проводимые в условиях нормального давления;

б) синтезы, осуществляемые при повышенном давлении в запаянных стеклянных сосудах, автоклавах или стальных бомбах.

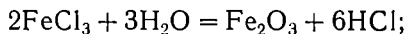
Во втором случае требуется специальная аппаратура, причем проведение эксперимента более сложно, и необходима точная регистрация температур и давления в закрытом стеклянном или металлическом сосуде. Однако результаты, полученные при этом, представляют весьма большой интерес, поскольку в природе очень часто образование минералов, особенно в глубинных зонах земной коры, протекает именно при повышенном давлении. Многие минералы, содержащие, например, гидроксильные группы, могут быть получены только при повышенном давлении.

Первая группа синтезов, проводимых при нормальном давлении, также дает весьма ценные результаты, позволяющие объяснить ряд процессов образования минералов, протекающих с участием вулканических газов.

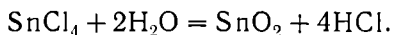
Когда газообразную смесь хлористого свинца и сероводорода пропускают через стеклянную трубку, нагретую до красного каления, то получают кристаллы свинцового блеска (PbS):



Аналогичным путем из паров хлористого железа и воды при высокой температуре образуется кристаллическая окись железа — минерал гематит (Fe_2O_3):



при реакции паров хлорного олова с парами воды — оловянный камень, или касситерит (SnO_2):



Ряд минералов может быть получен в результате воздействия при высокой температуре различных газов на твердые тела. Так, пропуская сероводород над смесью нагретых окислов железа и меди при относительно низких температурах (100—400° C), можно получить кристаллы медного колчедана (CuFeS_2). Обработывая перегретым водяным паром смесь хлористых алюминия и магния, получают кристаллическую шпиль (MgAl_2O_4).

Действие хлористого водорода или газообразных хлоридов на аморфные окислы обуславливает их переход в кристаллическое состояние. Таким путем были получены из аморфных окисей титана и олова кристаллические минералы: рутил

(TiO₂) и оловянный камень (SnO₂). Реакции протекают вследствие образования промежуточных, нестойких хлористых соединений металлов, превращающихся под действием выделяющихся паров воды в кристаллические окислы.

Подобным же образом действуют в газообразном состоянии различные фтористые соединения. Пропуская, например, при высокой температуре газообразный фтористый кремний над двуокисью циркония, получают минерал тигрокон (ZrSiO₄).

При нагреве в пористом шамотном тигле смеси аморфной окиси алюминия с незначительным количеством карбоната калия и фтористого калия или бария и хромовокислого калия были получены мелкие кристаллы рубина (α -Al₂O₃), окрашенного в ярко-красные тона. Вероятно, процесс протекал с образованием фтористого алюминия в качестве промежуточного продукта, в дальнейшем под воздействием сильно нагретого водяного пара превратившегося в кристаллическую окись алюминия.

Синтез минералов требует обеспечения благоприятных условий для образования кристаллов. Для этого нужно иметь достаточное количество отдельных элементарных частиц, слагающих кристаллы; нужно, чтобы эти частицы могли свободно перемещаться в среде кристаллизации, приобретая необходимую для построения кристаллической решетки правильную взаимную ориентировку.

Большинство природных кристаллических минералов возникает в результате кристаллизации силикатных магматических расплавов, гидротермальных растворов или водных растворов морских и озерных бассейнов. Синтез отдельных монокристаллов также чаще всего осуществляется путем кристаллизации из раствора или расплава.

Кристаллизация из раствора или расплава протекает успешно в том случае, когда изменением температуры и концентрации растворенного вещества достигается некоторая пересыщенность раствора. Центры или зародыши кристаллизации можно создать, вводя в качестве затравки тонкую пыль самого кристаллизующего вещества или какого-либо изоморфного с ним вещества; при увеличении степени пересыщения эти центры могут возникать самопроизвольно. Иногда затравкой служат инородные твердые частицы, попадающие в раствор или расплав.

Растворы и расплавы однородных веществ, тщательно очищенные посредством фильтрации через тонкопористые фильтры, могут сохраняться, не кристаллизуясь, значительно дольше, чем неочищенные жидкости.

По степени насыщения различают лабильные растворы, кристаллизующиеся самопроизвольно, неустойчивые из-за значительной концентрации растворенного вещества, и метастабильные растворы с меньшей степенью пересыще-

ния, кристаллизующиеся только при введении затравки — центров кристаллизации.

На рис. 101 представлены соотношения между различными растворами для обычного вещества, растворимость которого увеличивается с повышением температуры. Необходимо отметить, что существуют и такие вещества, у которых кривые BB_1 и AA_1 имеют наклон к оси ординат, т. е. растворимость которых снижается с повышением температуры. Кривая BB_1 , называемая кривой пересыщения, разграничивает область лабильных пересыщенных растворов, в которых кристаллизация протекает самопроизвольно, от области метастабильных растворов. Линия AA_1 , в свою очередь, отделяет эти растворы от ненасыщенных.

Существенное значение для развития кристалла имеет вязкость жидкой среды, в которой происходит его рост. Повышение вязкости при понижении температуры препятствует возникновению концентрационных потоков. Последние возникают тогда, когда в подвижной среде вещество перемещается вследствие изменения концентрации раствора вблизи растущего кристалла (за счет перехода атомов и молекул из жидкой фазы в твердую).

Концентрационные потоки способствуют равномерному развитию кристаллов. Когда питающее вещество поступает к растущему кристаллу исключительно за счет диффузионных процессов, на долю ребер и вершин кристалла, как видно на рис. 102, приходится больший объем раствора, в результате чего получают ступенчатые (каменная соль) или скелетные (снежинки) формы.

Колебания температуры раствора в процессе кристаллизации обычно нарушают однородность кристалла, что сопровождается появлением на нем неодинаковых по свойствам прослоек. При повышении температуры кристаллы растут медленнее, отлагающиеся слои получают более однородными и



Рис. 101. Кривые растворимости кристаллического вещества

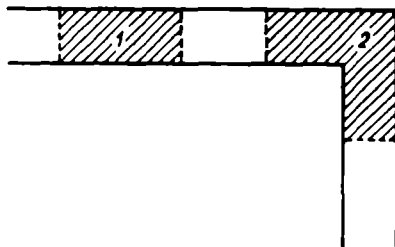


Рис. 102. Относительный объем раствора, приходящийся на грани и ребра растущего кристалла

1 — объем раствора, питающего единицу поверхности грани кристалла; 2 — объем раствора, питающего единицу поверхности двух пересекающихся граней кристалла

прозрачными. С понижением температуры кристаллизация идет быстрее, и на гранях кристалла образуются более мутные слои. Если в ходе кристаллизации из раствора изменяется интенсивность выпадения какого-либо окрашивающего вещества, то возникают зоны с различной окраской. Так, например, у кристаллов каменной соли часто наблюдается попеременное чередование бесцветных слоев и окрашенных в голубой цвет.

Очень часто зональная структура встречается у кристаллов дымчатого кварца (SiO_2). Изменение толщины слоев в кристаллах зональной структуры свидетельствует о том, что скорости роста отдельных граней различны. При этом грани, растущие медленно, обычно увеличиваются в размерах; быстрее растущие, наоборот, уменьшаются. Во внешнем облике кристалла обычно преобладают грани с меньшими скоростями роста.

Однородность кристаллов часто нарушается при больших скоростях роста из пересыщенных растворов. При тех же скоростях, но с меньшей степенью пересыщения, всегда получают более совершенные кристаллы. Поэтому при выращивании крупных монокристаллов концентрацию растворов поддерживают на строго определенном уровне. Строение реального кристалла, как показывают рентгеноструктурные исследования, всегда носит мозаичный характер.

Существенное влияние на внешний облик кристалла, на развитие у него тех или иных кристаллографических плоскостей в качестве наружных граней оказывают также примеси различных веществ, добавляемых к растворам.

Выше упоминалось о значении синтеза монокристаллов кварца для производства пьезокварцевых деталей. Искусственные кристаллы сегнетовой соли ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), обладающие большой диэлектрической проницаемостью, используются для изготовления конденсаторов и других приборов. Синтетический флюорит (CaF_2), сильвин (KCl), селитра (NaNO_3) находят применение в оптических приборах. Монокристалльный корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) применяется для производства опорных камней и других деталей для часовых механизмов, буссолей и т. п. Металлические монокристаллы применяют в электрических лампах накаливания и в иных приборах. Наконец, многие красиво окрашенные, твердые и сильно преломляющие свет синтетические монокристаллы, такие, как рубины ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), шпинель ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), рутил (TiO_2), фенакит (Be_2SiO_4), изумруд — $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, после огранки широко применяются в ювелирном деле, практически не отличаясь от природных драгоценных камней-самоцветов.

Для выращивания монокристаллов из растворов используются различного рода термостаты, позволяющие поддерживать температуру слегка пересыщенного раствора на строго определенном уровне. В маточный раствор погружают небольшой кристалл — затравку и ведут процесс кристаллизации, либо мед-

ленно испаряя раствор, либо создавая необходимую степень пересыщения добавлением свежей порции растворенного вещества.

Весьма интересны опыты получения крупных и совершенных по форме кристаллов сегнетовой соли — $\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ методом планетарного вращения растущего кристалла (он одновременно вращается и вокруг оси мешалки, и вокруг собственной оси, подобно вращению планет вокруг Солнца). Планетарным способом удается за несколько часов получить монокристаллы сегнетовой соли весом до 2 кг.

Ниже дано краткое описание методов получения синтетического рубина, алмаза, кварца, силикатов.

1. Синтез рубина ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) — метод Вернейля. Для получения кристаллов тугоплавких неметаллических веществ, например рубина — Al_2O_3 , наиболее удобен метод Вернейля (рис. 103), или метод плавки тонкодисперсной шихты в пламени кислородо-водородной горелки. Тончайшая пудра исходного материала (в данном случае $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), медленно просеиваемая через мелкое сито на пламя кислородо-водородной горелки, сплавляется в мельчайшие капельки, падающие на установленную внизу горелки кристаллическую затравку, изготовленную из того же вещества, что и подвергаемое кристаллизации. На затравке начинает расти монокристалл грушевидной формы, называемый булькой.

Для получения крупных кристаллов требуется очень точная регулировка давления газов, подаваемых в кислородо-водородную горелку. Таким образом могут быть изготовлены совершенно прозрачные однородные кристаллы весом в несколько десятков граммов. Этот метод применяется для получения прозрачного монокристаллического корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), называемого лейкосапфиром, и окрашенных его разновидностей — красного рубина (в шихту добавляется небольшое количество окиси хрома), синего сапфира (при добавлении окислов железа и титана). По тому же способу получают монокристаллы рутила (TiO_2), отчасти восстанавливающиеся и чернеющие при высоких температурах, но при последующем отжиге в кислородной атмосфере становящиеся прозрачными и окрашенными в светло-желтые тона.

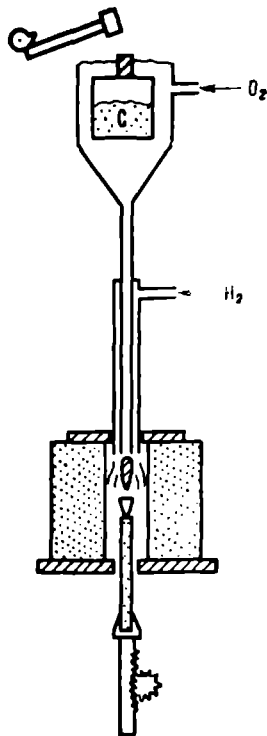


Рис. 103. Установка Вернейля

Синтетический рутил используется в качестве заменителя алмаза в ювелирном деле, так как он обладает при достаточной твердости, равной семи по шкале Мооса, более высоким преломлением, чем алмаз, и более сильной дисперсией, способностью рассеивать луч света на спектральные составляющие.

Синтез алмаза (С). Первый достоверный синтез алмаза при повышенных давлениях и температуре был осуществлен в 1880 г. шотландцем А. Ханнеем. Этот исследователь нагревал в толстостенном стальном цилиндре смесь, состоящую из 90%

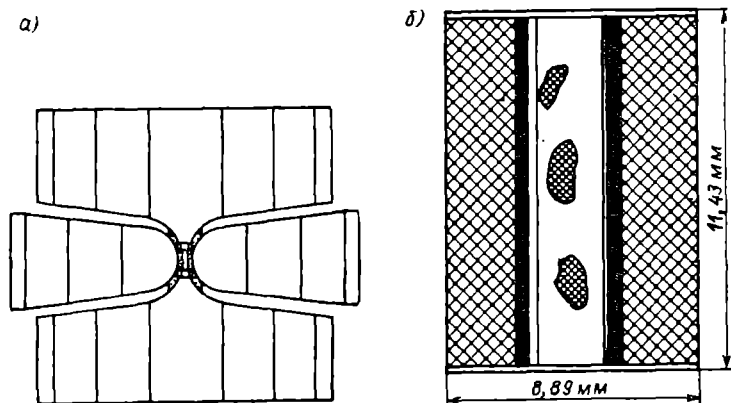


Рис. 104. Схемы прессформы с ячейкой (а) и отдельно ячейка (б) для синтеза при высоком давлении и высокой температуре

легких углеводородов и 10% костного масла. К смеси добавлялся литий. Из 80 опытов только 3 оказались удачными. Полученные кристаллы имели размеры $0,4 \times 0,2 \times 0,1$ мм. В 1943 г. эти кристаллы были подвергнуты рентгенографическому исследованию, подтвердившему идентичность их с алмазом.

В Советском Союзе высококачественные искусственные алмазы были получены в 1961 г. Для этого был создан специальный пресс, позволяющий получить давление в 100 тыс. атм при температуре свыше 2000°C . При создании такого пресси исходили из того, что при нажатии даже на самую обыкновенную иглу под ее острием может создаваться огромное давление. Установка оборудована шестью поршнями — пуансонами, торцы которых сведены на конус (рис. 104). При помощи специальных гидравлических цилиндров пуансоны сдвигаются в одной точке так, что между их концами остается лишь небольшое пространство. В это пространство помещается кубик из легко деформируемого и плохо проводящего тепло и электричество минерала — пирофиллита ($\text{AlOHSi}_2\text{O}_5$). Внутри кубика высверливается отверстие, в которое закладывается ци-

линдрический контейнер с исходным сырьевым материалом, где последний и подвергается одновременному действию высокой температуры и огромного давления, необходимых для образования алмаза.

3. Синтез кварца (SiO_2). Первые опыты по получению кристаллов искусственного кварца ставились еще в XIX веке, однако полностью эта проблема была разрешена лишь совсем недавно.

Синтез кристаллов искусственного кварца производится в особых стальных сосудах — автоклавах, выдерживающих давление до 2000 атм при температурах 200—500°С. Исходным материалом служат кварцевые обломки, помещаемые в нижнюю часть автоклава, нагреваемая сильнее, чем его верхняя часть. Обломки растворяются сильно нагретым водным щелочным раствором, который, находясь под высоким давлением, устремляется в верхнюю более холодную часть автоклава. Здесь заранее развешиваются специальные пластинки-затравки из чистого однородного бездефектного кварца. Попадая в более холодную часть автоклава, раствор охлаждается, становясь пересыщенным. Избыток кремнезема начинает отлагаться слоями на затравках кварца; потом охлажденный раствор снова спускается вниз, где нагревается, растворяет новые порции кварца, а затем, поднимаясь вверх, опять охлаждается, пересыщается и отлагает слои кремнезема на затравках. В результате повторения такого круговорота раствора бесконечное множество раз и возникают в конце концов однородные чистые кристаллы кварца.

4. Синтез силикатов. Синтез в монокристалльном виде некоторых силикатных кристаллических веществ, таких, например, как слюда, производится из отдельных окислов, входящих в состав синтезируемых кристаллов, в высокотемпературных печах. Обычно при этом добавляется некоторое количество легколетучих компонентов — минерализаторов: NaCl , CaF_2 и других, ускоряющих процессы кристаллизации.

Необходимо отметить, что далеко не все минералы из класса силикатов могут быть получены непосредственной кристаллизацией из веществ, находящихся в жидком состоянии. Иногда во время нагрева вещества при нормальном давлении оно разлагается, в других случаях вязкость расплава оказывается настолько значительной, что исключается всякая возможность кристаллизации, как, например, у кварца (SiO_2), застывающего при охлаждении в виде аморфного кварцевого стекла.

Введение некоторых добавок в расплав, подвергающийся кристаллизации, в ряде случаев значительно облегчает процесс образования минералов из класса силикатов.

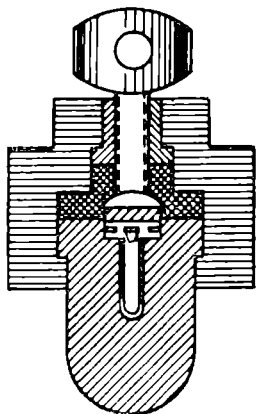
Иногда добавки снижают (согласно законам эвтектического плавления) температуру начальной кристаллизации минерала вплоть до температуры устойчивости или уменьшают вязкость

Главнейшие процессы синтеза минералов (по Н. М. Успенскому и Д. П. Григорьеву)

| Условия | Процесс | Минерал | Формула | Особенности процесса |
|----------------------------------|---|-------------------------------------|---|--|
| При участии газообразных веществ | Простая возгонка | Сфалерит | ZnS | Плавка руд в металлургических печах Обжиг руд, содержащих As и S |
| | | Реальгар | AsS | |
| | Взаимодействие двух или нескольких газов | Вюртцит Антимонит Корунд | Вюртцит | ZnS |
| Антимонит | | | Sb ₂ S ₃ | |
| Корунд | | | Al ₂ O ₃ | |
| Получение минералов из жидкостей | Взаимодействие газов и жидких веществ | Халькозин | Cu ₂ S | Действие газообразного H ₂ S на растворы хлористых солей металлов |
| | | Аргентит и другие сульфиды | Ag ₂ S | |
| | | — | — | |
| Получение минералов из жидкостей | Охлаждение расплавленных масс | Магнетит | FeFe ₂ O ₄ | — |
| | | Шпинель Оливин и другие силикаты | MgAl ₂ O ₄ (Mg, Fe) ₂ [SiO ₄] | |
| Получение минералов из жидкостей | Выпаривание, охлаждение, электролиз растворов | Галит | NaCl | Выпаривание Электролиз |
| | | Самородная медь | Cu | |

| | | | | |
|--|--|--|--|--|
| | Взаимодействие жидкостей | Самородная медь | Cu | Взаимодействие CuSO_4 и FeSO_4 |
| | Взаимодействие жидкостей и твердых тел | Карбонаты | RCO_3 | Действие сульфатных растворов на CaCO_3 |
| Получение минералов путем перекристаллизации | Раскристаллизация аморфных минералов, переход полиморфных модификаций друг в друга | Самородная сера | S | — |
| | Перекристаллизация под действием давления | Ангидрит | CaSO_4 | За счет гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) |
| | Перекристаллизация под действием высокой температуры | Пирротин Энстатит Оливин | Fe_{1-x}S $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ | За счет пирита (FeS_2) За счет серпентина — $\text{Mg}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ в футеровке мартеновской печи |
| Получение минералов при изменении концентрации (при обыкновенных температуре и давлении) | Взаимодействие твердых тел без участия значительных количеств жидкостей | Халькозин Аргентит Галенит Барит Малахит Азурит | Cu_2S Ag_2S PbS $\text{Ba}[\text{SO}_4]$ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2[\text{CO}_3]$ $\text{Cu}_3(\text{OH})_2[\text{CO}_3]$ | За счет смеси S и соответствующего металла при давлении Сотрясением смеси Na_2SO_4 и BaCO_3 Взаимодействие веществ при различных условиях опыта |

кристаллизующегося расплава, способствуя формированию кристаллов; возможно, наконец, минерализующее действие добавки, заключающееся в образовании промежуточных соединений, при

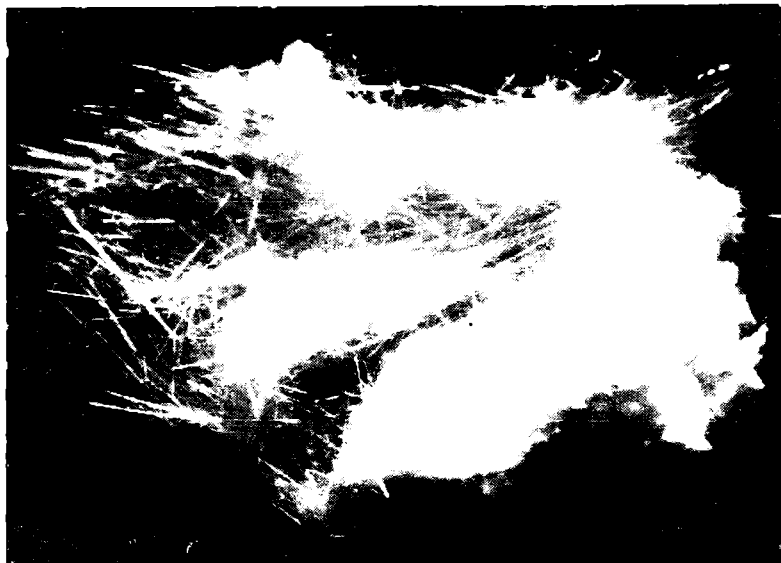


←

Рис. 105. Бомба К. Д. Хрущева для синтеза минералов

Рис. 106. Волокна амфибола, полученные в гидротермальных условиях (Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова)

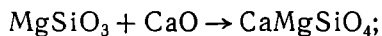
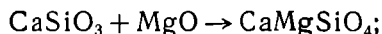
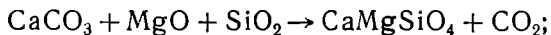
↓



распаде которых происходит кристаллизация синтезируемого минерала.

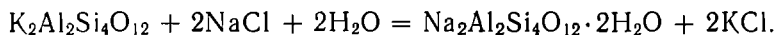
Весьма интересные эксперименты проводил Д. П. Григорьев, синтезировавший из расплавов, содержащих фтористый магний, слюду, кристаллизацию которой при нормальном давлении без добавок осуществить не удастся.

А. С. Бережной осуществил ряд синтезов силикатов магния и кальция посредством реакций в твердой фазе. Так, монтичеллит (CaMgSiO_4) был им синтезирован согласно следующим реакциям:



Существует много силикатов, синтез которых возможен только при повышенных давлениях и температурах. Приоритет в исследовании синтеза минералов и главным образом силикатов из водных растворов в таких условиях принадлежит группе русских ученых, работавших в Юрьевском (ныне Тартуском) университете над этой проблемой с 1866 г.

Еще в 1875 г. И. И. Лемберг синтезировал анальцим — водный алюмосиликат натрия состава $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ путем нагрева в течение нескольких месяцев при температуре 180—193°С в запаянных стеклянных сосудах порошка лейцита в растворе хлористого натрия:



Подобным же образом был синтезирован натролит ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) — нагревом при 180°С смеси гидрата окиси алюминия, растворимого стекла и растворов соды и сульфата натрия.

Одним из наиболее талантливых экспериментаторов-минералогов XIX века был К. Д. Хрущев. Им был сконструирован первый стальной автоклав для синтеза минералов из класса силикатов при высоких температурах и давлениях, в литературе обычно ошибочно называемый бомбой Смита.

Стальная бомба для гидротермального синтеза, изображенная на рис. 105, является изобретением нашего соотечественника К. Д. Хрущева. Им были синтезированы из водных растворов слюда, роговая обманка, кварц и ряд других минералов.

В настоящее время в стальных бомбах синтезированы уже многие силикаты: каолинит $\text{Al}_4(\text{OH})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, пирофиллит $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, тальк $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ и др.

В Институте химии силикатов АН СССР синтезированы силикаты, содержащие редкие земли, амфиболы, пироксены и т. д. (рис. 106).

Сводные сведения о синтезе минералов приводятся в табл. 21.

Глава шестая

ОПИСАНИЕ МИНЕРАЛОВ

§ 53. Принципы классификации минералов

Классификация минералов в ранние периоды развития минералогии, а также других наук, тесно с ней связанных, основывалась на разных принципах: внешних признаках и физических свойствах, способе образования (генетическая классификация), внешней форме (кристаллографическая классификация), практическом применении и, наконец, химическом составе. Однако перечисленные классификации не могут полностью охватить все разнообразие свойств и морфологию минералов, которые должны быть теоретически обоснованы в принятой классификации. Даже химическая классификация, которой и в настоящее время придерживаются многие авторы, является в известной мере односторонней, так как структуре минералов в ней существенного места не отводится. По такой классификации свойства минералов предсказаны быть не могут.

По мере накопления материала по изучению структур минералов, познания расположения атомов в пространстве и установления законов связи между ними стало возможным классифицировать минералы по кристаллохимическому принципу. В тридцатых годах нынешнего столетия В. Брэггом и В. Гольдшмидтом была предложена кристаллохимическая классификация для класса силикатов, где минералы систематизировались как с учетом химического состава, так и особенностей их внутреннего строения, что выражалось в различном способе соединения кремнекислородных тетраэдров в пространственные комплексы. В кристаллохимической классификации наряду с химическим характером соединений учитывается тип химической связи между структурными элементами минералов и их координация, тип упаковки, а также мотив структуры. Таким образом, кристаллохимическая классификация наиболее полно и правильно отражает конституцию минералов, и, следовательно, в ней

закономерно систематически освещаются свойства минералов.

Распространенные в СССР кристаллохимические классификации приведены в табл. 22.

Соотношение между химическими и структурными признаками минеральных видов в кристаллохимических классификациях выражается в определенной последовательности: тип, класс, подкласс, отдел, группа, подгруппа, вид.

Тип — тип химического соединения, определяющий доминирующий характер химической связи.

Класс — характер ведущего электроотрицательного элемента или радикала, определяющий тип химического соединения.

Подкласс — строение структурного мотива, определяющее распределение прочнейших связей между атомами в структуре.

Отдел — степень сложности состава или строения минеральных видов.

Группа — сходство состава и плана строения (структурная близость — *гомеотипия*).

Подгруппа — сходство деталей строения (структурное тождество — *изотопия*).

Вид — тождество химического состава в пределах изоморфного замещения элементов, допустимое типом структуры.

В приведенных в табл. 22 классификациях последовательность типов минералов определяется изменением характера их химической связи в следующем порядке:

тип I — простые вещества (самородные элементы) — главным образом металлический, реже ковалентный тип связи;

тип II — сульфиды и близкие к ним соединения — в основном ковалентный тип связи;

тип III — кислородные соединения — ионный и ионно-ковалентный (промежуточный) тип связи;

тип IV — галоиды — ионный тип связи;

тип V — органические соединения — связи за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Последовательность классов внутри каждого типа определяется характером анионов: классы расположены по мере увеличения кислотности.

Порядок для простых анионов устанавливается уменьшением их валентности и увеличением электроотрицательности, а для радикалов — уменьшением их заряда. Такое расположение естественно, ибо отвечает в общем закономерному изменению ряда свойств минералов и условий их образования (генезиса).

При систематизации минералов в данном курсе принята сокращенная кристаллохимическая классификация, в которой многие классы минералов не рассматриваются (табл. 23).

| Классификация В. С. Соболева | | Классификация Е. Н. Лаза | | |
|---------------------------------|--|---------------------------------------|---|--|
| тип | класс | тип | класс | |
| I. Самородные элементы | <ol style="list-style-type: none"> 1. Самородный углерод 2. Самородные металлы 3. Самородные металлоиды | I. Простые вещества | <ol style="list-style-type: none"> 1. Самородные металлы 2. Самородные металлоиды 3. Самородный углерод | |
| II. Сульфиды и близкие минералы | <ol style="list-style-type: none"> 1. Персульфиды 2. Сульфиды (вместе с сульфосолями, селенидами, арсенидами) 3. Теллуриды | II. Сульфиды и близкие к ним минералы | <ol style="list-style-type: none"> 1. Собственно сульфиды и их аналоги 2. Персульфиды и их аналоги 3. Сульфосоли 4. Теллуриды | |
| III. Окислы и соли | <ol style="list-style-type: none"> 1. Окислы и гидрокислы 2. Силикаты 3. Бораты 4. Фосфаты (с арсенатами и ванадатами) 5. Карбонаты 6. Вольфраматы и молибдаты 7. Фториды 8. Сульфаты 9. Хлориды 10. Нитраты | III. Кислородные соединения | <ol style="list-style-type: none"> 1. Окислы и гидроокислы 2. Силикаты 3. Бораты 4. Фосфаты и их аналоги 5. Карбонаты 6. Вольфраматы 7. Хроматы 8. Сульфаты 9. Нитраты | |
| IV. Органические соединения | <ol style="list-style-type: none"> 1. Органические соединения | IV. Галоиды | <ol style="list-style-type: none"> 1. Фториды 2. Хлориды 3. Бромиды и йодиды | |
| | | V. Минералы — органические соединения | <ol style="list-style-type: none"> 1. Органические соединения | |

Классификация минералов

| рейко | | Классификация А. С. Поваренных | | |
|-------|--|---|---|--|
| | подкласс | тип | класс | подкласс |
| | | I. Гомоатомные и близкие к ним соединения | 1. Простые вещества 2. Карбиды, нитриды и фосфиды | |
| | 1. Координационный 2. Каркасный 3. Островной 4. Цепочечный 5. Слоистый | II. Сульфиды и аналогичные соединения | 1. Арсениды, антимониды и висмутиды 2. Теллуриды 3. Сульфиды и селениды | 1. Координационный 2. Каркасный 3. Кольцевой 4. Островной 5. Цепочечный 6. Слоистый |
| | | III. Кислородные соединения | 1. Окислы 2. Гидроокислы и оксигидраты 3. Силикаты, боросиликаты, алюмосиликаты и др. 4. Бораты 5. Ванадаты 6. Арсенаты 7. Фосфаты 8. Селениты и теллуриды 9. Вольфраматы и молибдаты 10. Хроматы и селенаты 11. Сульфаты 12. Карбонаты 13. Йодаты 14. Нитраты | |
| | | IV. Галогенные соединения | 1. Хлориды, бромиды и йодиды 2. Оксигалогениды 3. Фториды | |
| | | | | |

**Кристаллохимическая классификация минералов,
принятая в данном курсе**

| Тип | Класс | Подкласс | Представители |
|--|------------------------|--|--|
| I. Самородные элементы. Минералы с металлическими и ковалентными связями — с металлическими и атомными структурами | 1. Самородные элементы | | Алмаз, графит, сера, платина, золото, медь |
| II. Сульфиды и близкие к ним соединения. Минералы с ковалентными связями — с атомными структурами | 2. Сульфиды | Подклассы сульфидов приводятся ниже при их описании | Антимонит, висмутин, молибденит, сфалерит, вуртцит, пирротин, киноварь, пирит, марказит, арсенопирит, халькопирит |
| III Кислородные соединения. Минералы с промежуточными ионно-ковалентными связями — с ионными структурами | 3. Окислы и гидрокислы | То же | Периклаз, корунд, гематит, кварц, халцедон, рутил, брукит, анатаз, касситерит, пиролюзит, шпинель, магнетит, хромит, перовскит, ильменит |
| | | | Брусит, гидраргиллит, бемит, диаспор, гетит |
| | 4. Силикаты | 1. Островные | Оливин, гранат, циркон, силлиманит, андалузит, дистен, топаз, титанит |
| | | 2. Комплексные | Эпидот, мелилит |
| | | 3. Кольцевые | Берилл, кордиерит, турмалин |
| | 4. Цепочечные | Энстатит, гиперстеп, диопсид, авгит, эгирин | |
| | 5. Ленточные | Волластонит, родонит, тремолит, актинолит, роговая обманка, антофиллит, жадеит | |

Практическое значение. Прозрачные бесцветные или слабо окрашенные разновидности алмаза используются в ювелирном деле как драгоценные камни первого класса. Бурые, желтые и черные алмазы (карбонадо, борты) применяются для изготовления буровых коронок, вращающихся алмазных пил, штампов-фильер, а также для шлифования очень твердых материалов, например синтетического корунда или самого алмаза.

Месторождения. В Якутии и на Урале.

Графит (С). Сингония — гексагональная. Кристаллы — редки (в виде шестигольных пластинок или табличек). Агрегаты — плотные, землистые, зернистые, тонкочешуйчатые, реже — шестоватые или волокнистые. Цвет — железо-черный до темного стально-серого. Черта — черная блестящая. Блеск — сильный, металловидный, матовый, жирный. Твердость 1, мажет бумагу и пальцы. Спайность — совершенная по (0001). Уд. вес 2,09—2,29.

Диагностические признаки. Железо-черный цвет, низкая твердость, жирность на ощупь. Отличается от молибденита более темным железо-черным цветом, более слабым блеском, отсутствием реакции на серу и черной чертой (у молибденита черта голубоватая).

Происхождение. Большинство месторождений графита имеет метаморфическое происхождение — результат метаморфизма углей. Его месторождения встречаются также среди магматических пород и, редко, в пегматитах.

Практическое значение. Графит широко применяется в технике для производства тиглей, электродов, в качестве составной части машинных смазок, для футеровки высокотемпературных печей и т. д. Из него изготавливают карандашные грифели.

Месторождения. В Восточной Сибири (Алиберовское), Красноярском крае (Курейское), на Украине.

Близок к графиту так называемый шунгит — «аморфный» углерод с раковистым изломом, отличающийся большой твердостью, равной 3—4. Встречается вблизи с. Шунга на северном побережье Онежского озера.

Сера (S). Иногда содержит незначительные примеси селена, теллура и мышьяка.

Сингония — ромбическая. Кристаллы — пирамидальные или усеченно-пирамидальные, таблитчатые. Агрегаты — друзы, щетки, сплошные, землистые, натечные, почковидные, налеты. Цвет — желтый различных оттенков. Блеск — алмазный, жирный. Твердость 1—2,5. Очень хрупка. Спайность — несовершенная по (001), (110) и (111). Излом — неровный, раковистый. Уд. вес 2,05—2,08.

Оптические свойства: $n_g = 2,240 \div 2,245$; $n_m = 2,039$; $n_p = 1,95 \div 1,958$; $n_g - n_p = 0,287$. Оптически положительна; $2V = 69^\circ$.

Диагностические признаки. Желтый цвет, низкая твердость, хрупкость, жирный блеск, легкоплавкость (температура плавления 112°C). Сера горит синим пламенем, выделяя SO_2 . Не проводит электричество и тепло.

Происхождение. Сера обычно образуется экзогенным путем в результате разложения гипса битуминозными водами, вследствие разложения сернистых соединений в зоне окисления, как продукт жизнедеятельности организмов.

Сера может образовываться и пневматолитическим путем — в результате разложения сернистых газов при вулканических извержениях.

Практическое значение. Сера применяется в резиновой промышленности, для получения серной кислоты, в производстве красок, для изготовления спичек, для борьбы с сельскохозяйственными вредителями, фейерверков и т. д.

Месторождения. В Средней Азии (Гаурдак, Шор-Су, Каракумы), Поволжье, на Урале (Соймоновская долина).

Платина (Pt). Содержит примеси железа, иридия, палладия, родия, никеля, рутения, осмия и др.

Сингония — кубическая. Кристаллы редки — кубические. Образует двойники прорастания по (100) и срастания по (111). Агрегаты — неправильной формы зерна, окатанные самородки (весом до 8—9 кг). Цвет — от серебристо-белого до стально-серого. Черта — стально-серая, металлически блестящая. Блеск — металлический, матовый. Твердость 4—6,7. Спайности нет. Излом — крючковатый. Уд. вес 15—19 (у чистой платины 21).

Диагностические признаки. Высокий удельный вес, большая твердость. Типичны формы выделения платины в хромистом железняке. Растворяется только в «царской водке». Чистая платина плавится при 1780°C , а сплавы ее с иридием и родием — при еще более высокой температуре.

Происхождение. Первичные месторождения платины встречаются в массивах ультраосновных и основных оливинитовых пород, где они обычно ассоциируют с хромистым железняком. Наибольшее же количество платины добывается из россыпей.

Практическое значение. Платина и ее сплавы широко применяются для изготовления тиглей и лабораторной посуды, а также в качестве материала для термпар. Она также используется в ювелирном и зубоврачебном деле, в электротехнике.

Месторождения. На Урале, в Западной Сибири и в Армении.

Близки к самородной платине по свойствам и условиям залегания такие характерные минералы платиновой группы, как светлый осмистый иридий, или нёвьянскит, и темный, с большим содержанием осмия, — сысертскит.

✓ Золото (Au). Содержит примеси серебра, меди, висмута и других элементов.

Сингония — кубическая. Кристаллы редки — октаэдры, реже додекаэдры; часты двойники по (111). Агрегаты — неправильной формы зерна, пластинки, чешуйки, дендриты, окатанные самородки (весом до 70 кг). Цвет — золотисто-желтый, бледно-желтый (у серебристых разновидностей). Черта — желто-золотистая, металлически блестящая, не тускнеющая под действием HNO_3 . Блеск — металлический. Твердость 2,5—3. Легко режется ножом, ковкое и тягучее. Спайности нет. Излом — крючковатый. Уд. вес 19,3—19,3 (у чистого золота 19,3).

Диагностические признаки. Золотисто-желтый цвет, низкая твердость, большая ковкость, высокий удельный вес и неокисляемость на воздухе. От халькопирита (CuFeS_2) отличается сильным блеском, характерным оттенком, меньшей твердостью и нерастворимостью в HNO_3 . Нож на золоте дает блестящую черту, хорошо видимую под лупой. Обладает высокой тепло- и электропроводностью.

Происхождение. Золото в природе встречается в коренных и россыпных месторождениях. Коренное золото образуется гидротермальным путем в кварцевых жилах. Нередко золото входит также в состав различных сернистых минералов — пирита (FeS_2), халькопирита (CuFeS_2), арсенопирита (FeAsS) и т. д. Наибольшее количество золота дают, однако, вторичные месторождения — россыпи, возникающие в результате разрушения первичных золотосодержащих руд, и цементированные осадки типа конгломератов.

Практическое значение. Золото применяется как валютный и денежный металл, в ювелирном и зубоврачебном деле, для изготовления физических и химических приборов.

Месторождения. Как коренные, так и россыпные месторождения имеются на Урале, в Восточной и Северо-Восточной Сибири, на Алтае, Памире и в Казахстане.

Медь (Cu). Содержит примеси Ag, Bi, Fe, Au, Pb, Sb.

Сингония — кубическая. Кристаллы редки — кубы, октаэдры, ромбододекаэдры. Образует двойники срастания по (111). Агрегаты — древовидные, пластинчатые, дендриты, реже — пластины, сплошные массы, желваки, скрученные и волоочноподобные дендриты. Цвет — медно-красный, часто с черной побегалостью. Черта — металлически блестящая. Блеск — металлический. Твердость 2,5—3. Ковкая и тягучая. Спайности нет. Излом — крючковатый, занозистый. Уд. вес 8,5—8,9. Прекрасный проводник тепла и электричества.

Диагностические признаки. Медно-красный цвет, ковкость, большой удельный вес. Обычно сопровождается медной зеленью. От золота отличается меньшим удельным весом и растворимостью в азотной кислоте.

Происхождение. Медь образуется двумя путями: экзогенным — за счет распада сернистых соединений меди в коре выветривания и гидротермальным.

Практическое значение. Самородная медь — наиболее богатая медная руда. Некоторые месторождения ее достигают весьма крупных размеров и наряду с сульфидами меди являются поставщиком этого важного металла. Медь широко применяется в машиностроении, электротехнике и т. д.

Месторождения. На Урале (Турьинские и другие рудники в Свердловской области), в Казахстане и Узбекской ССР (близ Коканда).

2. Класс сульфидов. К минералам данного класса относятся не только собственно сернистые (сульфиды), но и аналогичные им селенистые, теллуристые, мышьяковистые и сурьмянистые соединения, т. е. селениды, теллуриды, арсениды и антимониды. В основном это соединения цветных тяжелых металлов: Cu, Ag, Pb, Zn, Hg, Co, Ni.

Вследствие изоморфного замещения одних элементов другими состав минералов, простой по формулам, в действительности часто оказывается очень сложным. Изоморфные замещения в сернистых соединениях встречаются очень часто. Наиболее типичны следующие химические изоморфные группы:

- 1) Cu, Ag;
- 2) Zn, Mn, Fe;
- 3) Zn, Cd, In, Ga;
- 4) Fe, Ni, Co;
- 5) S, Se, Fe;
- 6) As, Sb, Se, Bi.

Многие минералы обнаруживают колебания состава даже в одном и том же месторождении. Примером может служить цинковая обманка (ZnS). В ней обычно Zn замещается Fe, Mn, Cd.

В сульфидах характерно присутствие редких рассеянных элементов — Se, Te, In, Ta и других, для которых неизвестны или редко встречаются собственные минералы. Вода в составе сернистых и аналогичных им соединений отсутствует. В сульфидах широко проявляется полиморфизм. Структура их еще недостаточно изучена. Установлено, что в основе их структуры лежат кубическая и гексагональная упаковки S, Sb, As, Se, Te и Bi, в пустотах между которыми расположены атомы металлов.

Сульфиды характеризуются преимущественно ионным типом связи между металлами и анионами. Однако значительная роль принадлежит в них также ковалентной и металлической типам связей. Координационные полиэдры — чаще всего октаэдрические и гексоктаэдрические, координация — обычно шестерная и четверная. Наиболее распространены сульфиды с координационной структурой; значительно реже в этом классе встре-

чаются минералы с островным, цепочечным и слоистым мотивами в структуре.

По количеству известных представителей (более 200) минералы этого класса занимают в минералогии второе место после силикатов. Главнейшие соединения Ag, Pb, Hg, Cu, Cd, Fe, Co, Ni, Bi, Sb представляют собой сернистые соединения. Однако в массе земной коры все сульфиды составляют примерно 0,15—0,25%, причем на долю двух минералов: пирита (FeS_2) и пирротина (Fe_{1-n}S) приходится около трех четвертей этой массы.

Большинство сульфидов обладает сходными физическими свойствами, позволяющими отличать их от кислородных минералов уже по внешнему виду. Для большинства сульфидов характерны: металлический блеск, большая плотность (выше 3,5), непрозрачность, электропроводность и незначительная твердость, обычно колеблющаяся в пределах от 2 до 4 и лишь в редких случаях доходящая до 6—7 (арсенопирит — FeAsS , пирит — FeS_2) или снижающаяся до 1—2 (молибденит — MoS_2).

Прозрачные сульфиды, не обладающие металлическим блеском, встречаются очень редко. В этом случае для них характерно большое преломление и сильный алмазный или металло-видный блеск (сфалерит — ZnS , киноварь — HgS).

Среди сернистых соединений с металлическим блеском различают:

так называемые блески — светлые минералы, серебристо-белого или свинцово-серого цвета (свинцовый блеск — PbS , сурьмяный блеск — Sb_2S_3 , молибденовый блеск — MoS_2 и т. д.); колчеданы — темные минералы, золотисто-латунного и бронзово-желтого цвета (медный колчедан — CuFeS_2 , серный колчедан — FeS_2 и т. д.).

Минералы с неметаллическим блеском неопределенной окраски называют обманками (цинковая обманка — ZnS).

Сульфиды в природе образуются в разнообразных условиях: непосредственно выделяясь из магмы, выпадая из гидротермальных растворов различных температур и в результате жизнедеятельности организмов.

Сульфиды являются рудами промышленного значения для многих металлов: Hg, Pb, Zn, Cd, Mo, Cu, Sb и т. д.

Так как сульфидные руды обычно полиминеральны и, кроме того, отдельные составляющие их минералы часто содержат не один, а несколько ценных элементов, то при разработке сульфидных месторождений важное значение приобретает комплексное использование сульфидных руд. Так, например, при разработке полиметаллических месторождений, кроме Pb, Zn и Cu, часто добывают Au и Ag.

Наиболее распространенными и важными в промышленном отношении представителями класса сульфидов являются следующие минералы:

а) *подкласс координационной структуры:*

пирротин Fe_{1-n}S ($n = 0,1 \div 0,2$);

сфалерит ZnS ;

вюртцит ZnS ;

галенит PbS ;

халькопирит CuFeS_2 ;

б) *подкласс островной структуры:*

пирит FeS_2 ;

марказит FeS_2 ;

арсенопирит FeAsS ;

в) *подкласс цепочечной структуры:*

киноварь HgS ;

антимонит Sb_2S_3 ;

висмутин Bi_2S_3 ;

г) *подкласс слоистой структуры;*

молибденит MoS_2 .

а. *Подкласс координационной структуры.* К данному подклассу относятся: пирротин, сфалерит, вюртцит, галенит, халькопирит.

Пирротин — магнитный колчедан (Fe_{1-n}S). В нем наблюдается некоторый избыток серы по отношению к железу. Содержит примеси никеля, кобальта, марганца, меди, платины, которые изоморфно замещают железо.

Сингония — гексагональная. Кристаллы редки — таблитчатые, реже — столбчатые или пирамидальные. Агрегаты — сплошные. Обычно образует вкрапленные зерна неправильной формы. Цвет — темный бронзово-желтый, часто с бурой побежалостью. Черта — серовато-черная. Блеск — металлический. Твердость 4. Уд. вес 4,58—4,70.

Диагностические признаки. Обычно определяется по бронзово-желтому цвету с бурой побежалостью и магнитности. В пламени паяльной трубки плавится, образуя черную магнитную массу.

Происхождение. Пирротин имеет довольно разнообразное происхождение: он образуется магматическим (в основных горных породах), пневматолитическим и гидротермальным путем. В последнем случае он входит в состав рудных жильных месторождений.

Практическое значение. Обычно используется как руда для извлечения Ni, Co, Cu, Pt.

Месторождения. На Кавказе (Девдоракское), на Северном Урале, в Кузнецком Алатау и ряде других мест.

Сфалерит — цинковая обманка (ZnS). Содержит примеси железа, марганца, свинца, меди, золота, серебра и ряда других элементов. Известны две его разновидности:

- 1) *клеофан* — светлая цинковая обманка;
- 2) *марматит* — темная, богатая железом (до 22% Fe) цинковая обманка.

Сингония — кубическая. Кристаллы — тетраэдрические. Двойники — по (111). Агрегаты — друзы, сплошные, зернистые, реже — почковидные. Цвет — бурый, коричневый, черный, реже — желтый, красный, зеленоватый, бесцветный. Черта — желтая, буроватая, коричневая, реже — белая. Блеск — алмазный до полуметаллического; $n = 2,37$. Твердость — 3—4. Хрупок. Спайность — совершенная по (110). Уд. вес 3,5—4,2.

Диагностические признаки. Изометрическая форма кристаллов, весьма совершенная спайность по ромбоэдру (в шести направлениях), алмазный блеск и буроватая черта. Часто встречается в парагенезисе с галенитом и другими сульфидами. В пламени паяльной трубки почти не плавится, растрескивается.

Происхождение. Сфалерит имеет гидротермальное происхождение; он встречается преимущественно в рудных жилах, содержащих галенит, халькопирит, кальцит, сидерит, кварц. На земной поверхности он легко окисляется, переходя в сернокислую соль ($ZnSO_4$) и далее, в результате реакций обменного разложения, — в карбонаты и силикаты цинка.

Практическое значение. Полиметаллические руды, в которых содержится сфалерит, являются основным сырьем для получения металлического цинка и его соединений. Кроме того, из сфалерита добывают некоторые рассеянные элементы: кадмий, индий и галлий.

Месторождения. Крупные месторождения сфалерита имеются на Украине (Нагольный кряж) и на Урале (Карпушинское, имени III Интернационала и др.).

Бюртцит (ZnS). Вторая полиморфная разновидность ZnS . Обычно содержит железо, повышенное количество кадмия. В случае содержания марганца называется *эритроцинкитом* — (Zn, Mn)S.

Сингония — гексагональная. Кристаллы — короткопризматические, таблитчатые или пирамидальные. Агрегаты — волокнистые, столбчатые. Цвет — в зависимости от содержания железа варьирует от бледно-желтого до бурого и красновато-бурого. Черта — от бесцветной до бурой. Блеск — алмазный; $n_e = 2,378$, $n_o = 2,356$; $n_e - n_o = 0,022$. Твердость 3,5—4. Спайность — совершенная по (11 $\bar{2}$ 0) и несовершенная по (0001). Уд. вес 4—4,1.

Диагностические признаки. Внешне похож на сфалерит, от которого отличается оптической анизотропностью, что устанавливается только под микроскопом.

Происхождение. Встречается значительно реже, чем сфалерит, образуется также гидротермальным путем, ассоциируя иногда со сфалеритом.

Практическое значение. Вюртцит — редкий минерал и поэтому практического значения не имеет.

Галенит — свинцовый блеск (PbS). Обычно содержит примеси серебра, золота, меди, цинка, висмута и ряда других элементов. Разновидностью галенита является *свинчак* — плотная матовая тонкозернистая масса.

Сингония — кубическая. Кристаллы — кубические, октаэдрические. Двойники — по (111). Агрегаты — друзы, зернистые, плотные, волокнистые. Часто образует неправильной формы вкрапленники. Цвет — свинцово-серый. Черта — серовато-черная. Блеск — металлический, реже — матовый. Твердость 2—3. Хрупок. Спайность — совершенная по (100). Уд. вес 7,4—7,6.

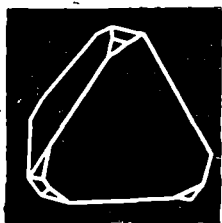


Рис. 108. Кристалл халькопирита

Диагностические признаки. Свинцово-серый цвет, металлический блеск, совершенная спайность по кубу, низкая твердость и большой удельный вес. Отличается от антимонита большей твердостью (не чертится ногтем), большим удельным весом и формой кристаллов. В пламени паяльной трубки легко плавится, образуя королек свинца. Хорошо растворяется в HNO_3 с образованием серы и белого осадка $PbSO_4$.

Происхождение. Наиболее распространены два типа месторождений:

1) гидротермальные жильные, в которых свинцовый блеск ассоциирует с кварцем, сфалеритом, халькопиритом, кальцитом и т. д.; это так называемые полиметаллические руды;

2) метасоматические, возникшие в результате взаимодействия растворов свинцовых солей с известняками, среди которых и отлагаются гнезда и линзы свинцового блеска.

В окислительных условиях минерал неустойчив и легко переходит в углекислые, хромовокислые и сернокислые соединения.

Месторождения. Крупнейшие месторождения галенита находятся на Алтае (Ленинское), в Средней Азии (Карамзарские горы), на Северном Кавказе (Садонское), в хребте Каратау (Ачисайское, Миргалимсайское и др.). Забайкалье (Нерчинские месторождения) и т. д.

Халькопирит — медный колчедан ($CuFeS_2$). Содержит примеси золота, серебра, олова.

Сингония — тетрагональная. Кристаллы редки — тетраэдрические (рис. 108) и октаэдрические. Двойники — часто по (111), реже — по (101). Агрегаты — сплошные массы, реже — почковидные, гроздевидные. Часто встречается в виде неправильной формы вкрапленных зерен. Цвет — латунно-желтый, часто с темно-желтой или пестрой побегалостью. Черта —

черная с зеленоватым оттенком. Блеск — сильный металлический. Твердость 3—4. Спайность — несовершенная по (201). Излом — неровный. Уд. вес 4,1—4,3.

Диагностические признаки. Латунно-желтый цвет и темно-желтая или пестрая побежалость. От похожего на него пирита отличается меньшей твердостью (нож на халькопирите оставляет черту, а пирит сам дает черту на ноже).

Происхождение. Халькопирит в земной коре распространен довольно широко, образуясь при тех же условиях, что и пирит. Главная масса его образуется гидротермальным путем в жилах и контактных зонах, реже он встречается в основных глубинных магматических породах. Встречаются также месторождения контактно-метасоматического и осадочного типов. На

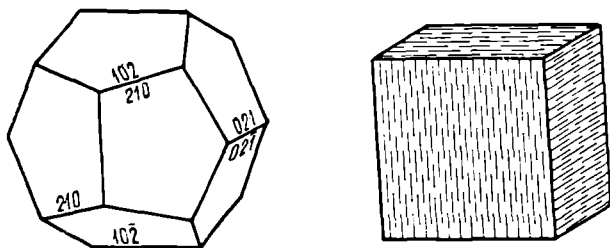


Рис. 109. Кристаллы пирита

земной поверхности халькопирит неустойчив, окисляется и легко переходит в малахит.

Практическое значение. Халькопирит является наиболее важной рудой для добычи меди. Колчеданные руды, бедные халькопиритом, обычно подвергаются обогащению, что позволяет считать промышленной даже руду, содержащую всего лишь 0,5% меди.

Месторождения. На Урале (Турьинские, Блявинское, Калатинские и др.), в Казахстане (Коунрадское, Джезказганское, Бошекульское), в Узбекской ССР, Красноярском крае и в Хакасской автономной области.

б. Подкласс островной структуры. К данному подклассу относятся: пирит, марказит, арсенопирит.

✓ **Пирит — серный колчедан, железный колчедан (FeS_2).** Содержит различные примеси: меди (в медистых пиритах), цинка, золота, серебра, кобальта, никеля.

Сингония — кубическая. Часто встречается в виде крупных хорошо образованных кубических, пентагондодекаэдрических, реже — октаэдрических кристаллов, с характерной штриховкой на гранях параллельно ребрам куба или пентагондодекаэдра (рис. 109). Двойники — по (001), редко — по (320); часто образует вкрапленники (кристаллики или округлые

зерна) в разнообразных горных породах и рудах. Агрегаты — сплошные, конкреции (в осадочных породах), секрции в полостях раковин, гроздевидные или почковидные образования в ассоциации с марказитом, халькопиритом, вюртцитом и др. Цвет — светлый латунно-желтый, часто с желтовато-бурой и пестрой побежалостью; тонкодисперсные сажистые разности окрашены в черный цвет. Черта — буровато- или зеленовато-черная. Блеск — сильный металлический. Твердость 6—6,5. Хрупок. Спайность — весьма несовершенная по (100) и (111), иногда — по (110). Излом — неровный, иногда раковистый. Уд. вес 4,9—5,2.

Особые свойства. Слабый проводник электричества. Термоэлектричен: некоторые разности обладают детекторными свойствами.

Диагностические признаки. Латунно-желтый цвет, кубическая или пентагондодекаэдрическая форма кристаллов (часто комбинация куба с пентагондодекаэдром) со штриховкой на гранях, высокая твердость, равная 6—6,5 (чертит стекло). По этим признакам пирит легко отличается от несколько похожих на него халькопирита, марказита, пирротина и миллерита.

Происхождение. Пирит имеет разнообразное происхождение: магматическое, контактно-метасоматическое (в скарнах, грейзенах), гидротермальное, осадочное (в виде конкреций, желваков в почвах, бурых углях, глинах и т. д.), метаморфическое (в кристаллических сланцах). Наиболее широко пирит распространен в гидротермальных и осадочных образованиях. На земной поверхности пирит легко окисляется с последующим возникновением сульфатов, карбонатов и гидроокислов железа — бурых железняков. Получающаяся при этом серная кислота весьма энергично участвует в процессах осадочного минералообразования, превращая, например, глинистые породы в алуниты, квасцовые камни.

Практическое значение. Основное сырье для получения серной кислоты. Пирит, часто содержащий примеси Cu, Zn, Co, Ni, а также Au и Ag, используется для извлечения этих элементов. Получаемые в результате обжига пиритные огарки применяются как железная руда и краски (в зависимости от чистоты).

Месторождения. Пирит является очень распространенным минералом, и месторождения его многочисленны. Крупнейшие из них расположены на Урале — Калатинские, Дегтярское, Карабашское, Учалинское, Березовское (кристаллы весом до 32 кг) и др. В Закавказье известно Чирагидзорское месторождение (Азербайджанская ССР).

✓ **Марказит — лучистый колчедан (FeS_2).** Это вторая полиморфная разновидность FeS_2 . Часто образует псевдоморфозы по органическому остаткам. Черные порошковатые разновидности его называются *мельниковитом*.

Сингония — ромбическая. Кристаллы — таблитчатые, иногда копьевидные, короткостолбчатые. Часты двойники, весьма сложные гребенчатые (рис. 110). Агрегаты — конкреции, натеки, гроздевидные, почковидные и неправильной формы образования. Цвет — латунно-желтый с сероватым или зеленоватым оттенком. Черта — темная зеленовато-серая. Блеск — металлический. Твердость 5—6. Хрупок. Спайность — несовершенная по (101). Уд. вес 4,6—4,9. Слабый проводник электричества.

Диагностические признаки. Марказит отличается от пирита копьевидной или таблитчатой формой кристаллов и зе-

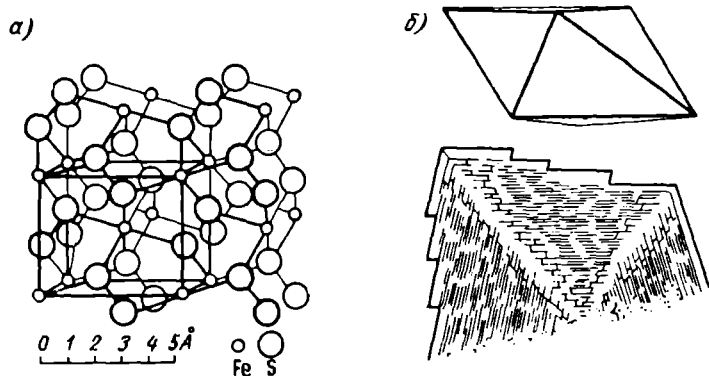


Рис. 110. Марказит

а — кристаллическая структура; б — кристалл сложный гребенчатый двойник

леноватым оттенком в свежем изломе. В полированных шлифах оптически анизотропен.

Происхождение. Марказит больших скоплений, в отличие от пирита, никогда не образует. Происхождение его связано с осадочными породами, где он нередко находится в виде гнезд и скоплений (в глинах, бурых углях и т. п.). В этих случаях, подобно пириту, он является вредной примесью, ухудшающей огнеупорные свойства глин и дающей большое количество SO_2 при горении.

Марказит может образовываться и гидротермальным путем, встречаясь совместно с пиритом в жильных месторождениях. Марказит малоустойчивый легко окисляющийся минерал, переходящий в более устойчивый пирит.

Практическое значение. Сырье для производства серной кислоты (при наличии больших масс).

Месторождения. Крупных месторождений, в отличие от пирита, марказит не образует. Известны его месторождения на Урале (Блявинское, Курьи-Каменское и Троицко-Байновское), Боровичское (в Ленинградской обл.).

Арсенопирит — мышьяковый колчедан (FeAsS). Часто содержит примеси золота, никеля, серебра, сурьмы, висмута, олова, кобальта. Золото в арсенопирите является механической примесью, иногда в сильно дисперсном состоянии, и обнаруживается при помощи электронного микроскопа.

Спигония — моноклинная. Кристаллы — призматические, псевдопирамидальные, со штриховкой на гранях. Двойники — часто крестообразные (рис. 111) Агрегаты — зернистые и шестоватые. Цвет — серебряно-белый, оловянно-белый до стально-серого, часто с желтой побежалостью. Черта —

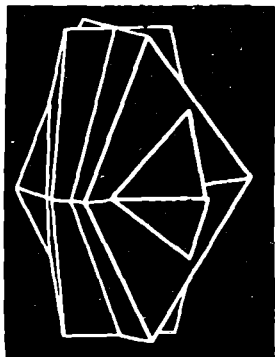


Рис. 111. Двойник прораствания арсенопирита

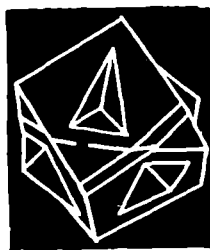


Рис. 112. Двойник прораствания кинноварит

серовато-черная, иногда с буроватым оттенком. Блеск — металлический. Твердость 5,5—6. Хрупок. Спайность — ясная по (110) и по (001) Уд. вес 5,9—6,2.

Диагностические признаки. Оловянно-белый цвет, часто желтоватая побежалость, штриховка на гранях п большая твердость. При ударе молотком и при нагреве в пламени паяльной трубки издает резкий чесночный запах мышьяка.

Происхождение. Арсенопирит образуется гидротермальным путем в кварцевых жилах, в парагенезисе с вольфрамитом, галенитом и халькопиритом. Он также встречается в пегматитах и грейзенах совместно с рудами тяжелых металлов.

Практическое значение. Арсенопиритовые руды используются для получения различных мышьяковых соединений с одновременным извлечением содержащихся в них ценных примесей золота, серебра и других элементов.

Месторождения. Наиболее известны месторождения арсенопирита на Кавказе (Цейское, Сонгутинское), в Средней Азии (Текели), в Южном Казахстане (Бричмулинское), в Забайкалье (Дарасунское), на Урале (Кочкарское, Джетыгаринское).

в. Подкласс цепочечной структуры. К данному подклассу относятся: киноварь, антимонит, висмутит.

Киноварь (HgS). Содержит примеси железа, глины, битумов. Ее разновидностью является *пвчнковая руда (коралловая руда)* — темно-бурого, почти черного цвета разность, представляющая собой смесь киновари, глины и битуминозных веществ.

Сингония — тригональная. Кристаллы редки — мелкие толстотаблитчатые, ромбоздрические. Двойники — по (0001); часты двойники прорастания (рис. 112). Агрегаты — сплошные, порошковатые, примазки и налеты. Часто встречаются в виде вкрапленных зерен неправильной формы. Цвет — красный, иногда свинцово-серый до черного. Черта — красная. Блеск — алмазный, полуметаллический, матовый. Твердость 2—2,5. Хрупка. Спайность — совершенная по (1010). Уд. вес 8,09—8,20.

Оптические свойства. Кристаллы полупрозрачны; $n_c = 3,272$; $n_o = 2,913$; $n_e - n_o = 0,359$.

Диагностические признаки. Красный цвет, красная черта, низкая твердость, высокий удельный вес; часто встречается в парагенезисе с антимонитом. Киноварь отличается от куприта по форме кристаллов и по цвету черты.

Происхождение. В основном киноварь имеет гидротермальное происхождение; она встречается в низкотермальных (эпитермальных) рудных жильных месторождениях, формирующихся на небольших глубинах. Может образовываться также из поверхностных вод, содержащих ртуть, выщелоченную из первичных месторождений.

Практическое значение. Киноварь является почти единственным источником получения ртути. Она также используется для изготовления красной краски для живописи.

Месторождения. Крупнейшим месторождением киновари в СССР является Никитовское (Донбасс). Известны месторождения киновари в Забайкалье, Средней Азии и в Западной Сибири.

Антимонит — сурьмяный блеск, стибнит (Sb₂S₃). Содержит иногда примеси мышьяка, серебра и золота.

Сингония — ромбическая. Кристаллы — призматические, столбчатые, игольчатые с вертикальной штриховкой на гранях. Агрегаты — друзы, сплошные зернистые, радиально-лучистые, реже — спутанно-волокнистые. Цвет — свинцово-серый. На гранях кристаллов часто наблюдается темная синеватая или радужная побежалость. Черта — свинцово-серая. Блеск — металлический. Твердость 2—2,5 (режется ножом). Хрупок. Спайность — совершенная по (010). На плоскостях спайности поперечная штриховка. Уд. вес 4,5—4.

Диагностические признаки. Призматическая, столбчатая форма кристаллов, свинцово-серый цвет, металлический

блеск, вертикальная штриховка на гранях кристаллов, поперечная штриховка на плоскостях спайности. Антимонит отличается от свинцового блеска формой кристаллов, характером спайности и меньшим удельным весом. Легко разлагается в КОН, от капли которого на антимоните остается красное пятно; при нагреве на угле легко плавится и дает белый налет Sb_2O_3 . Спутником антимонита часто является киноварь.

Происхождение. Антимонит имеет гидротермальное, реже пневматолитическое происхождение, как продукт возгонки при вулканических извержениях. Он ассоциирует с кварцем, киноварью, баритом, халцедоном, каолинитом, пиритом.

Практическое значение. Основная руда для получения металлической сурьмы и ее соединений.

Месторождения. Раздольнинское в Красноярском крае, Кадамджайское в Киргизской ССР, Тургайское в Казахской ССР.

Висмутин — висмутовый блеск, висмутинит (Bi_2S_3). Передко содержит примеси свинца, меди, железа, мышьяка, сурьмы.

Сингония — ромбическая. Кристаллы — удлиненные, шестоватые с вертикальной штриховкой на гранях. Агрегаты — обычно образует вкрапленники в породе, реже — лучистые, волокнистые агрегаты. В крупных сплошных массах встречается редко. Цвет — белый с красноватым и свинцово-серым оттенками, часто пестрая или желтая побежалость. Черта — серая. Блеск — сильный, металлический. Твердость 2—2,5 (режется ножом). Спайность — совершенная по (010). Уд. вес 6,4—7,1.

Диагностические признаки. Белая с красноватым оттенком окраска, большой удельный вес, желтовато-бронзовая побежалость. От антимонита отличается более сильным блеском и большим удельным весом. При нагреве на угле с КJ получают налеты красного цвета.

Происхождение. Гидротермальное, реже — пневматолитическое. Висмутин ассоциирует с оловянным камнем, вольфрамитом, пиритом, свинцовым блеском.

Практическое значение. Основная руда для получения металлического висмута.

Месторождения. Белуха, Букука в Забайкалье, ряд месторождений в Казахстане и на Кавказе.

г. *Подкласс слоистой структуры.* К данному подклассу относится молибденит.

Молибденит — молибденовый блеск (MoS_2). Содержит 60% молибдена.

Сингония — гексагональная. Кристаллы — гексагональные таблички со штриховкой на гранях. Агрегаты — листоватые, чешуйчатые, звездчатые, сферолиты. Цвет — свинцово-серый с фиолетовым оттенком. Черта — серая с зеленоватым или голубоватым оттенком. Блеск — металлический.

Твердость 1 (режется ножом, пишет на бумаге). Спайность — весьма совершенная по (0001). Уд. вес 4,7—5.

Диагностические признаки. Свинцово-серый цвет с фиолетовым оттенком, металлический блеск, очень низкая твердость, весьма совершенная спайность. Молибденит отличается от графита по более светлой черте, более сильному блеску и реакцией на серу (дает реакцию на серную печень). Концентрированная серная кислота разлагает молибденит с выделением белого осадка MoO_3 и сернистого газа.

Происхождение. Гидротермальное и пневматолитическое. Молибденит встречается в кварцевых жилах, грейзенах, пегматитах в ассоциации с вольфрамитом, оловянным камнем, арсениопиритом и халькопиритом.

Практическое значение. Важнейшая молибденовая руда. Он широко применяется в металлургии для получения твердой быстрорежущей стали, а также в производстве жароупорных сплавов, химических реактивов и, реже, в красочном производстве.

Месторождения. В Забайкалье, на Северном Кавказе (Тырны-Ауз), в Закавказье и Средней Азии.

3. Класс окислов и гидроокислов. К данному классу относятся простые окислы типа R_2O , RO , R_2O_3 и RO_2 , а также их гидраты и более сложные соединения типа двойных окислов. Таким образом, различают простые и сложные окислы. К последним относятся комплексные окислы: $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$ или $\text{R}^{2+}\text{R}^{3+}_2\text{O}_4$, $\text{RO} \cdot \text{RO}_2$ или $\text{R}^{2+}\text{R}^{3+}\text{O}_3$ и $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_5$ или $\text{R}^{2+}\text{R}_2\text{O}_6$.

Общее весовое количество окислов в земной коре составляет 17%, причем на долю одного лишь кремнезема приходится 12,6%. Окислы железа составляют 3—4%. Из остальных наибольшее значение имеют окислы и гидроокислы Al, Mn, Ti и Cr.

В настоящее время известно около двухсот минералов этого класса. Среди окислов широко распространены явления изоморфизма, нередко гетеровалентного типа, что особенно резко выражено в тантало-ниобиевых и титановых соединениях, а также в безводных окислах железа. Изовалентный изоморфизм наблюдается между Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al, Cr, Nb и Ta.

В структурном отношении для большинства окислов характерен ионный тип связи. Кислород и гидроксильные группы обычно располагаются в вершинах тетраэдров или октаэдров, а катионы находятся в четверном или шестерном окружении кислорода. В зависимости от группировки атомов можно выделить окислы с координационными, островными, цепочечными, листоватыми (слоистыми) и каркасными структурами.

Физические свойства окислов находятся в прямой связи с их структурой. Многие из них, обладая прочным кристаллическим строением, имеют большую твердость (6, 7, 8 и 9 по шкале Мооса), высокую химическую стойкость, тугоплавкость, очень

низкую растворимость. Удельный вес их зависит от состава. Особенно большими удельными весами отличаются окислы Sn, Ta и U.

Значительно менее прочные решетки характерны для гидроокислов со слоистыми кристаллическими структурами. Слабая связь между отдельными слоями обуславливает их базальную спайность, по которой они легко расщепляются на тонкие листочки. Для гидроокислов двухвалентных металлов характерна низкая твердость; в случае же замены их катионами трехвалентных металлов твердость увеличивается. Твердость особенно возрастает при наличии в структурах ионных групп $[\text{OH}]^{3-}$, как, например, у диаспора.

Окраска минералов-окислов зависит от их состава. Соединения, в которые входят ионы со строением электронных орбит типа благородных газов (Mg^{2+} , Al^{3+} и др.), бесцветны или имеют аллохроматическую окраску. Большинство минералов с катионами несимметричного строения (Fe, Mn, Cr и др.) обычно густо окрашено в темные, часто до черного, цвета. При этом многие из них непрозрачны или просвечивают в тонких шлифах и осколках, обнаруживая преимущественно бурые и красные оттенки. Блеск таких минералов полуметаллический.

Для окислов характерны повышенные магнитные свойства. U- и Th-содержащие окислы характеризуются радиоактивностью.

Форма нахождения окислов в природе весьма разнообразна. Они могут встречаться как в виде хорошо образованных кристаллов (кварц, магнетит, шпинель и др.), так и в виде сплошных зернистых масс и рыхлых землистых или порошковатых агрегатов, иногда скрытокристаллических, вплоть до коллоидных.

Окислы образуются главным образом эндогенным путем — при магматических, пегматитовых и гидротермальных процессах (кварц — SiO_2 , рутил — TiO_2 , касситерит — SnO_2 , корунд — Al_2O_3 и др.), а также при региональном и контактном метаморфизме и экзогенных процессах, в результате окисления сульфидов и выветривания горных пород. Многие из них устойчивы к действию выветривания и поэтому накапливаются в россыпях. Главная масса гидроокислов образуется в результате выветривания горных пород и окисления рудных месторождений, приурочиваясь к самым верхним частям земной коры — к границе ее с атмосферой, содержащей свободный кислород.

Практическое значение окислов и гидроокислов очень велико. Многие из них являются важнейшими рудами Fe, Cr, Mn, Al, Ti, Sn и элементов группы редких земель.

В соответствии со структурой, химическим составом и физическими свойствами среди окислов и гидроокислов выделяют координационные, каркасные, островные, цепочечные и слоистые подклассы.

Главнейшие представители класса окислов и гидроокислов следующие:

а) *подкласс координационной структуры:*

корунд Al_2O_3 ;
гематит Fe_2O_3 ;
периклаз MgO ;
шпинель MgAl_2O_4 ;
магнетит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$;
хромит FeCr_2O_4 ;
ильменит FeTiO_3 ;

б) *подкласс каркасной структуры:*

перовскит CaTiO_3 ;
кварц SiO_2 ;
тридимит * SiO_2 ;
кристобалит SiO_2 ;

в) *подкласс цепочечной структуры:*

рутил TiO_2 ;
касситерит SnO_2 ;
пирролюзит MnO_2 ;
диаспор ** $\text{AlO}(\text{OH})$;
гелит ** $\text{FeO}(\text{OH})$;

г) *подкласс слоистой структуры:*

брусит ** $\text{Mg}(\text{OH})_2$;
гидрагиллит * $\text{Al}(\text{OH})_3$;
бемит ** $\text{AlO}(\text{OH})$;

д) *подкласс аморфной структуры:*

опал ** $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

а) *Подкласс координационной структуры.* К данному подклассу относятся: корунд гематит, периклаз, шпинель, магнетит, хромит, ильменит.

✓ **Корунд (Al_2O_3).** Для Al_2O_3 известны три полиморфные модификации:

1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) — тригональная модификация, наиболее устойчивая в природных условиях и образующаяся в широком температурном интервале (от 500 до 1500°С);

2) $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ — гексагональная модификация, устойчивая при более высоких температурах. Превращение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит при температурах 1500—1800°С. Образуется $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при очень медленном охлаждении расплава Al_2O_3 ;

3) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — кубическая модификация с кристаллической структурой типа шпинелей; получается искусственным путем при прокаливании гидрата окиси алюминия до

* Многими авторами рассматриваются в подклассе каркасных силикатов.

** Эти минералы могут быть также отнесены к подклассу гидроокислов.

температуры ниже 950°C (выше этой температуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ неустойчива и переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Корунд часто содержит примеси Cr, Fe, Ti, Mn, ничтожные количества которых обуславливают красную (Cr), розовую и коричневую (смесь Fe^{3+} и Mn), синюю (Ti), черную (смесь Fe^{2+} и Fe^{3+}) окраску минерала.

Известно много разновидностей корунда — как обычного, так и прозрачного (благородного). Главными среди прозрачных корундов являются: лейкосапфир — бесцветный; сапфир — синий; рубин — красный; восточный топаз — желтый; восточный аметист — фиолетовый; восточный изумруд — зеленый.

Особо выделяют еще наждак, представляющий собой смесь мелкозернистого корунда с магнетитом, гематитом, полевым шпатом и кварцем.

Сингония — тригональная. Кристаллическая структура его, изображенная на рис. 113, а, представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку кислорода с двумя третями октаэдрических пустот, заполненных ионами Al. Она вполне аналогична структуре гематита, где атомы железа занимают те же положения, что и атомы алюминия в структуре корунда. Кристаллы корунда — бочонковидные, столбчатые, пирамидальные (рис. 113, б). Синтетический корунд иногда образует гексагональные пластинки. Двойники — простые по пинакоиду (0001), иногда — полисинтетические по ромбоэдру. Агрегаты — сплошные зернистые. Цвет — синевато- или желтовато-серый, желтый, зеленый. Блеск — стеклянный. Оптические свойства: $n_0 = 1,767$; $n_e = 1,759$; $n_0 - n_e = 0,008$. Оптически отрицателен. Хрупок. Спайности нет. Отдельность — по пинакоиду (0001). Излом — неровный до раковистого. Уд. вес 3,95—4,10.

Диагностические признаки. Бочонковидная форма кристаллов, часто с косою штриховкой на гранях, синевато-серая окраска, высокая твердость. Корунд отличается от похожего на него дистена — $\text{Al}_2[\text{SiO}_5]$ отсутствием спайности и большей твердостью. Температура плавления его $2040\text{—}2050^{\circ}\text{C}$. В кислотах и щелочах он не растворим. Растворяется при сплавлении с бурой, пиросульфатом калия и борной кислотой.

Происхождение. Контактное, метаморфическое. Встречается также в пегматитах.

Практическое значение. Обычный непрозрачный корунд представляет собой ценный огнеупорный и абразивный материал; но так как природные запасы его невелики, то его получают в значительных количествах путем электроплавки бокситов. Такой электрокорунд, как алунд, употребляется для изготовления абразивных шлифующих порошков и различных изделий (кругов, пластинок и т. д.), применяющихся для обработки металлов и камней.

Прозрачные разновидности корунда используются в ювелирном деле и в точной механике (рубин). В настоящее время они получают искусственным путем.

Месторождения. Кыштымский и Миасский районы Урала, Семиз-Бугу в Казахстане.

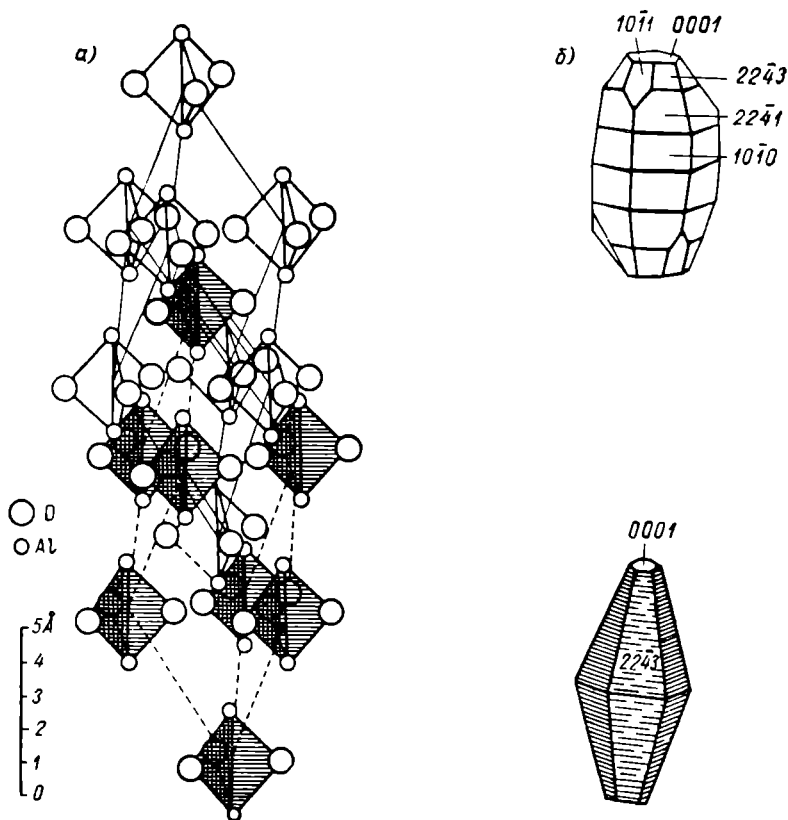


Рис. 113. Структура корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и его кристаллы (б)

Гематит — красный железняк, железный блеск (Fe_2O_3). Иногда содержит примеси FeO и TiO_2 . Известны четыре его разновидности:

- 1) железная слюдка — тонкопластинчатая разновидность;
- 2) железная сметана — тонкочешуйчатая порошковая разновидность;
- 3) мартит — псевдоморфозы гематита по магнетиту;
- 4) красный железняк — плотная скрытокристаллическая разновидность.

Сингония — тригональная. Кристаллы — пластинчатые, ромбоэдрические, таблитчатые, Двойники — полисинтетические

по ромбоэдру. Агрегаты — листоватые, чешуйчатые, сплошные плотные скрытокристаллические, почкообразные с радиальноволокнистым строением (красная стеклянная голова). Цвет — железо-черный до стально-серого; землистые разности — красного цвета. Черта — вишнево-красная до красновато-бурой. Блеск — металлический, иногда — матовый. Твердость 5,5—6. Спайности нет. Излом — полураковистый. Уд. вес 5,0—5,3.

Оптические свойства. Гематит прозрачен только в очень тонких листочках, отличающихся кроваво-красным цветом и слабым плеохроизмом.

Диагностические признаки. Вишнево-красная черта, пластинчатая или чешуйчатая форма агрегатов, отсутствие магнитности. Для кристаллов характерна высокая твердость, штриховка на гранях и сильный блеск с синеватым отливом (как у закаленной стали). Тонкие пластинки просвечивают кроваво-красным цветом.

Происхождение. Главным образом динамометаморфическое — в кристаллических сланцах и кварцитах и контактно-метаморфическое — в контактных зонах; реже — пневматолитическое — возгоны вулканов и экзогенное — продукт изменения других железных минералов.

Практическое значение. Важнейшая железная руда. Порошковатая разность используется для изготовления красной краски и карандашей.

Месторождения. Криворожское в УССР, Курская магнитная аномалия, Кутимское месторождение и гора Магнитная на Урале, на Кольском полуострове и другие.

Периклаз (MgO). Обычно содержит некоторое количество растворенных в нем окислов железа.

Сингония — кубическая. Кристаллы очень редки — в виде кубов и октаэдров. Спайность — совершенная по (100). Цвет — белый, иногда — бесцветный; $n = 1,733$. Твердость 5,5. Уд. вес 3,56. Температура плавления 2800° С.

Происхождение. В природных условиях периклаз встречается очень редко (образуется при контактном метаморфизме).

Практическое значение. В металлургии широко применяются так называемые магнезитовые огнеупоры, состоящие в основном из периклаза.

Шпинель (MgAl₂O₄). Обычно она содержит незначительные примеси Cr, Fe и других компонентов. Известны следующие ее разновидности:

благородная шпинель — прозрачные разности (красные — «рубин-балэ», синие — сапфир-шпинели);

плеонаст — черного цвета (с большим содержанием Fe);

пикотит — зеленовато-бурого цвета.

Сингония — кубическая. Кристаллы — октаэдр. Часты двойники (рис. 114). Агрегаты — мелкие друзы. Цвет — различный, розовый, кроваво-красный, желтый, зеленовато-бурый, голубоватый до черного. Блеск — стеклянный. Твердость — 8. Хрупка. Спайность — несовершенная по (111). Излом — раковистый. Уд. вес 3,5—3,7.

Оптические свойства. Оптически изотропна; $n = 1,718 \div 1,75$.

Диагностические признаки. Октаэдрическая форма кристаллов, высокая твердость.

Происхождение. Чаще всего контактно-метасоматическое — на контактах изверженных пород с доломитизированными известняками, магматическое и метаморфическое — в кристаллических сланцах. Очень редко — в пегматитах.

Практическое значение. Используется в ювелирном деле, как сверхогнеупор и абразивный материал (шпинелевые наждаки).

Месторождения. Шишимские и Назямские горы на Южном Урале, Слюдянское в Забайкалье, на Памире.

В настоящее время шпинель получают синтетическим путем. Полученная электротермическим методом шпинель применяется как огнеупорный материал.

Магнетит — магнитный железняк (FeFe_2O_4 или $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Его разновидностью является *титаномагнетит* — титансодержащая разновидность.

Сингония — кубическая. Кристаллы — октаэдрические, реже — ромбододекаэдрические, на гранях кристаллов часто имеется штриховка. Двойники — часто по (111). Агрегаты — друзы, сплошные зернистые. Образует вкрапленники в магматических породах. Цвет — железо-черный, иногда — с синевой побелалостью. Черта — черная. Блеск — металлический, полуметаллический. Твердость 5,5—6. Хрупок. Спайности нет. Излом — неяснораковистый до неровного. Уд. вес 4,9—5,2.

Оптические свойства. В тонких шлифах непрозрачен. В отраженном свете дает характерный голубоватый отблеск.

Диагностические признаки. Железо-черный цвет, сильная магнитность, черная черта.

Происхождение. Магматическое, метаморфическое (в кристаллических сланцах), контактное (в скарнах).

Практическое значение. Магнетит является важнейшей железной рудой.

Месторождения. Горы Магнитная, Благодать и Высокая на Урале, Тельбесское месторождение в Западной Сибири,

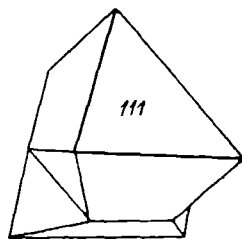


Рис. 114. Двойник шпинели

район Курской магнитной аномалии, ряд месторождений Казахстана, Оленегорское и Енское на Кольском полуострове, месторождения в Криворожском железорудном бассейне, в Ангаро-Питском районе Восточной Сибири.

Хромит — хромистый железняк (FeCr_2O_4). Кристаллографически близок к магнетиту, но отличается от него окраской и отсутствием магнитных свойств.

Сингония — кубическая. Кристаллы — октаэдры. Агрегаты — сплошные зернистые, плотные. Цвет — черный. Черта — слабо окрашенная буровато-серая. Блеск — металлический до металлического. Твердость 5,5—7,5. Хрупок. Спайности нет. Излом — неровный. Уд. вес 4,5—4,8.

Оптические свойства. Оптически изотропен; $n = 2,07 \div 2,16$. В тонких шлифах просвечивает бурым или красно-бурым цветом.

Диагностические признаки. Черный цвет, бурая черта, высокая твердость. Окрашивает перл буры в зеленый цвет. Встречается в ультраосновных магматических породах.

Происхождение. В основном магматическое. Образуется также при серпентинизации оливинных пород (в тальково-хлоритовых сланцах и змеевиках).

Практическое значение. Хромиты широко используются для получения высококачественных легированных сталей, хромпика и других хромовых препаратов, а также металлургических и цементных хромомagneзитовых огнеупоров.

Месторождения. Гологорское, гора Саранная и другие месторождения на Урале, Шорджинское и Гейдаринское в Закавказье.

Ильменит — титанистый железняк (FeTiO_3). Кристаллографически близок к гематиту и может содержать в виде твердого раствора до 30% последнего.

Сингония — тригональная. Кристаллы — толстотаблитчатые, ромбоэдрические, пластинчатые; обычно образует вкрапленники неправильной формы. Двойники — по ромбоэдру ($10\bar{1}1$). Агрегаты редки — сплошные зернистые. Цвет — железо-черный, стально-серый. Черта — черная, бурая, буровато-красная. Блеск — полуметаллический до металлического. Твердость 5—6. Хрупок. Спайности нет. Излом — раковистый до неровного. Уд. вес 4,72—5,0. Слабо магнитен.

Диагностические признаки. Толстотаблитчатые кристаллы, слабая магнитность, дает реакцию на титан. Ильменит отличается от похожего на него гематита цветом черты и слабой магнитностью. Часто встречается в тесном сростании с гематитом и магнетитом.

Происхождение. Магматическое (в основных и ультраосновных породах) и пневматолитическое. Часто связан происхождением с нефелиновыми сиенитами. Образуется россыпи.

Практическое значение. Ильменит является важной титановой рудой. Он служит основным источником получения различных соединений титана — сплава ферротитана, идущего на изготовление легированных сталей и чугунов, двуокиси титана, широко используемой в качестве минерального пигмента в титановых белилах, четыреххлористого титана, употребляемого для дымовых завес, и т. д.

Месторождения. Ильменские горы на Урале, Хибины на Кольском полуострове (в нефелиновых сиенитах и их пегматитах).

б) *Подкласс каркасной структуры.* К данному подклассу относятся: перовскит, кварц, тридимит, кристобалит.

Перовскит (CaTiO_3). Это минерал, представляющий собой соединение двуокиси титана с основным окислом.

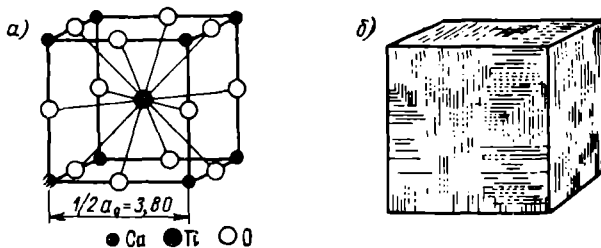


Рис. 115. Структура перовскита (а) и его кристалл (б)

Сингония — кубическая. Кристаллическая структура перовскита представлена на рис. 115, а. Кристаллы — кубы, на гранях которых параллельно ребрам наблюдается двойниковая штриховка (рис. 115, б); также тетраэдры и октаэдры. Агрегаты — почковидные. Цвет — желтый, красноватый, коричневый, оранжево-желтый, серовато-черный. Черта — белая или серовато-желтая. Блеск — алмазный. Твердость 5,5—6. Спайность — ясная по кубу. Уд. вес 3,97—4,04.

Оптические свойства. Мелкие кристаллы оптически изотропны $n = 2,34 \div 2,38$, в крупных же отмечается аномальное двойное преломление и сложное двойникование, что является результатом перехода перовскита в более низкотемпературную ромбическую модификацию.

Диагностические признаки. Кубический облик кристаллов со штриховкой на гранях, белая или слабо окрашенная черта (отличие от других похожих на него по цвету и твердости минералов). В пламени паяльной трубки не плавится. Разлагается только кипящей H_2SO_4 или после сплавления с KHSO_4 .

Происхождение. Перовскит встречается в некоторых магматических горных породах, в контактных известняках,

а также в титанистых доменных шлаках. Крупных скоплений он обычно не образует.

Практическое значение. Самостоятельного практического значения не имеет.

Месторождения. Известны в ряде районов Урала (Сарановское хромитовое месторождение, Назямские и Шишимские горы и др.).

Шпинель, магнетит, хромит, ильменит и перовскит до недавнего времени включались в так называемую группу двойных окислов и рассматривались в качестве солей гипотетических двусосновных кислот $H_2Al_2O_4$, $H_2Fe_2O_4$, $H_2Cr_2O_4$ и $H_2Mn_2O_4$. Однако в настоящее время, в свете рентгеноструктурных и кристаллохимических данных, представляется более правильным отнести их к окислам. Большинство минералов этой группы представляет собой шпинели, т. е. двойные окислы с общей формулой $RO \cdot R_2O_3$ или $R^{2+}R^{3+}_2O_4$, где $R^{2+} = Mg^{2+}$, Fe^{2+} , реже Zn^{2+} , Mn^{2+} и Ve^{2+} и очень редко Ni^{2+} и Co^{2+} , а $R^{3+} = Fe^{3+}$, Al^{3+} , Cr^{3+} и Mn^{3+} . Вследствие изоморфизма весьма обычно образование смешанных кристаллов из минералов, входящих в эту группу.

Из-за значительной изоморфной смесимости различных окислов химический состав природных шпинелей обычно варьирует в очень широких пределах. Для большинства шпинелей характерна принадлежность к кубической сингонии ($3L_4$, $4L_3$, $6L_2$ $9PC$) с образованием октаэдрических кристаллов. Характерны для них также двойники, образованные по шпинелевому закону, когда грань октаэдра (111) является двойниковой плоскостью, а двойниковая ось ей перпендикулярна (см. рис. 114).

Тип структуры минералов данной группы также весьма характерен (тип структуры шпинели). В них ионы кислорода имеют плотнейшую упаковку в плоскостях, параллельных граням октаэдра. Двухвалентные катионы находятся в четверной, а трехвалентные — в шестерной координации ионов кислорода, размещенных соответственно в вершинах тетраэдра и октаэдра. Каждый ион кислорода связан с одним двухвалентным и тремя трехвалентными катионами. Следствием структурных особенностей минералов группы шпинелей являются и их свойства — отсутствие спайности, раковистый излом, высокая твердость, химическая и термическая устойчивость, а также оптическая анизотропность.

Группа кварца. Минералы, входящие в эту группу, представляют собой ряд полиморфных модификаций кремнезема (SiO_2), из которых три главные формы имеют самостоятельные названия: кварц, тридимит и кристобалит. При этом низкотемпературные их модификации принято обозначать с приставкой греческой буквы α (α -кварц, α -тридимит, α -кристобалит), а высокотемпературные — буквы β (β -кварц, β -тридимит, β -кристобалит). Следует отметить, что в литературе встречаются и обратные обозначения (у А. Е. Ферсмана, Г. Ниггли, Ф. Ринне и др.).

Устойчивыми при нормальном давлении и определенных температурных интервалах являются α -кварц (0—537° С), β -кварц (573—870° С), β -тридимит (870—1470° С), β -кристобалит (1470—1710° С). При температуре выше 1710° С образуется жидкий SiO_2 — стекло.

В 1953 г. Л. Коусом описана высокотемпературная форма SiO_2 , образующаяся при высоких давлениях и названная коуситом.

В 1961 г. советскими учеными С. М. Стишовым и С. В. Поповой в аппаратах высокого давления (160 000—180 000 атм) при температурах 1200—1400° С была получена новая кристаллическая модификация SiO_2 с необычайно высокой плотностью, названная стишовитом. Рентгеноструктурные исследования Н. В. Белова и С. М. Стишова показали, что по своей структуре стишовит подобен рутилу.

По кристаллическому строению минералы группы кварца имеют много общего с силикатами, поэтому в последние годы некоторыми авторами они рассматриваются в классе силикатов. Основой структуры всех модификаций кремнезема аналогично силикатам являются кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, которые, соединяясь вершинами друг с другом, образуют каркасы. Хотя способ сцепления тетраэдров (через вершины) во всех модификациях один и тот же, но ориентировка и общая симметрия в расположении различны. Неплотная в целом упаковка ионов кислорода обуславливает наличие пустот между тетраэдрами в каркасах: мелких — в низкотемпературных модификациях и более крупных — в высокотемпературных. Все это и обуславливает различие свойств минералов данной группы: плотности, показателей преломления и др. (табл. 24).

Таблица 24

Некоторые физические свойства основных полиморфных модификаций SiO_2

| Минералы | Параметры элементарной ячейки (в Å) | | | Плотность | Твердость | Оптические свойства | | | |
|----------------------|-------------------------------------|-------|-------|-----------|-----------|---------------------|-------|-------|---------------------------|
| | a_0 | b_0 | c_0 | | | n_g | n_m | n_p | $\frac{n_g - n_p}{(n_m)}$ |
| α -кварц | 4,903 | — | 5,393 | 2,65 | 7 | 1,553 | 1,554 | — | 0,009 |
| α -тридимит | 9,88 | 17,01 | 8,16 | 2,30 | 6—7 | 1,473 | 1,470 | 1469 | 0,004 |
| β -кристобалит | 4,96 | — | 6,92 | 2,27 | 7 | 1,487 | 1,484 | — | 0,003 |
| Коусит | 7,17 | 12,38 | 7,17 | 3,01 | 8 | 1,604 | 1,593 | 1590 | 0,014 |

Кварц (SiO_2). Известны следующие разновидности кварца:

- горный хрусталь* — бесцветная водяно-прозрачная разновидность;
- аметист* — фиолетовая разновидность;
- раухтопаз* — дымчатая прозрачная разновидность;
- морион* — черная разновидность;

цитрин — золотисто-желтая или лимонно-желтая разность;
молочный кварц — непрозрачная, белого цвета разность;
авантюрин — прорастание кварца слюдой или железной слюдкой;

«*волосатик*» — прозрачный кварц с игольчатыми включениями актинолита, рутила и др.;

празел — зеленоватая разность с включениями иголок актинолита;

«*кошачий глаз*» — зеленоватая разность с шелковистым отливом из-за включений асбеста.

Сингония. Как уже указывалось, кварц известен в двух модификациях:

высокотемпературный — β -форма, устойчивая при температуре 573°C ;

низкотемпературный — α -форма, устойчивая ниже 573°C .

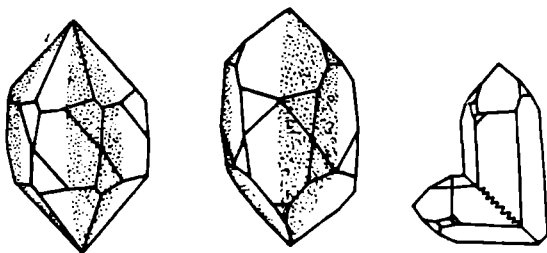


Рис. 116. Кристаллы кварца ($\alpha\text{-SiO}_2$)

Высокотемпературный β -кварц относится к гексагональной сингонии и образует обычно мелкие кристаллы дипирамидального облика. При охлаждении он перерождается в низкотемпературную форму (α -кварц), которая относится к тригональной сингонии и образует удлинено-призматические, часто очень крупные кристаллы (рис. 116).

Различия между кварцем, возникшим при высокой температуре и затем превратившимся в низкотемпературный, и кварцем, непосредственно образовавшимся при низкой температуре, сводятся к следующему:

а) двойники (характер которых отчетливо выявляется при травлении плавиковой кислотой плоскости пинакоида кварцевого кристалла) у кварца, не испытавшего превращения, правильно образованы; у низкотемпературного вторичного кварца они неправильны и не имеют связи с внешним ограничением кристалла;

б) для низкотемпературной формы характерно наличие граней тригонального трапецеэдра, высокотемпературный кварц, как правило, дипирамидальный. На призматических гранях низкотемпературного кварца обычна горизонтальная штриховка.

Двойники — встречаются часто. Агрегаты — друзы, зернистые, плотные. Цвет — разнообразный, чаще бесцветный, молочно-белый, бурый, черный. Блеск — стеклянный до жирного. Твердость 7. Хрупок. Спайности нет. Излом — раковистый, занозистый. Уд. вес 2,65.

Оптические свойства. Минерал оптически одноосный, положительный; в редких случаях у него наблюдается небольшой угол оптических осей: $n_e = 1,55337$; $n_o = 1,5424$; $n_e - n_o = 0,00913$. Оптически положительный. Вращает плоскость поляризации. В кристаллах нередко наблюдается облачное погашение.

Диагностические признаки. Удлиненно-призматическая или дипирамидальная форма кристаллов со штриховкой на гранях призмы, высокая твердость, отсутствие спайности, раковистый излом. Обнаруживает пьезоэлектрический эффект, пропускает ультрафиолетовые лучи. В пламени паяльной трубки не плавится, с кислотами не реагирует. Исключение составляет HF, с которой он образует летучее соединение SiF₄.

Происхождение. Кварц — один из наиболее распространенных минералов. Он содержится во многих магматических, осадочных и метаморфических породах, а также в разнообразных жильных образованиях (пегматитах, гидротермальных жилах и т. д.).

Практическое значение. Наибольшее практическое значение имеет жильный кварц, добываемый из пегматитовых и рудных жил, используемый в фарфоровом и фаянсовом производстве, а также в качестве плавня в металлургии. Горный хрусталь и дымчатый кварц широко применяются для изготовления радиотехнических деталей и при выплавке кварцевого стекла. Окрашенные и прозрачные его разновидности применяются в ювелирном деле. Кварцевые пески представляют собой важнейшее сырье для стекольной промышленности и для приготовления формовочных смесей в литейном производстве. Метаморфические песчаники и кварциты являются прекрасными строительными материалами, из них также изготавливают огнеупорные dinasовые изделия. Сплавления в электрических печах кварцевый песок с угольным порошком, получают карборунд (карбид кремния), обладающий большой твердостью и используемый поэтому для изготовления шлифующих и режущих инструментов (твердость карборунда выше твердости корунда).

Месторождения. Пегматиты Карелии, Урала, Украины, Южного Казахстана, Памира.

Халцедон (SiO₂). Это скрытокристаллическая микроволокнистая разновидность кварца. Имеются следующие его разновидности:

собственно халцедон — бесцветный, бледно-голубоватый, слегка просвечивающий;

сердолик — желтый, красный, оранжевый;

агаты — полосчатые (ониксы) или сложноузорчатые разности (рис. 117);

кремень — смесь халцедона с кварцем, опалом, глинистыми, углистыми и другими веществами;

гелиотроп — разность зеленого цвета с красными пятнами;

плазма — разность зеленого цвета.

Халцедон кристаллов не образует. Обычно он встречается в сплошных, натечных, слоистых массах, часто радиальнолучистого и сферолитового строения. Цвет — бесцветный, серый, бледно-голубоватый, слегка просвечивающий, желтый, оранжевый, зеленый до черного.

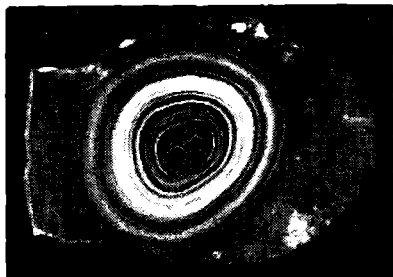


Рис. 117. Агат

Блеск — восковой до матового. Твердость 6,5. Вязкий. Спайности нет. Излом — раковистый. Уд. вес 2,65.

Оптические свойства: $n_o = 1,539$; $n_e = 1,531$; $n_o - n_e = 0,008$. Оптически положительный. Знак удлинения — отрицательный.

Диагностические признаки. Натечная форма агрегатов с радиальнолучистым, сло-

истым строением, серый или голубоватый цвет, большая твердость (отличие от похожих на него опала и скрытокристаллического флюорита).

Происхождение. Часто возникает путем выделения из горячих поствулканических, а также поверхностных вод. Образует миндалины — секрции во многих эффузивных породах.

Практическое значение. Халцедон применяется как поделочный камень в ювелирном производстве. Материал для изготовления подпятников часов, весов, ступок и пр.

Месторождения. В Грузинской ССР, Читинской области, Крыму.

Тридимит (SiO_2). Он встречается в двух полиморфных модификациях:

α -тридимит (низкотемпературный, ромбической сингонии);

β -тридимит (высокотемпературный, гексагональной сингонии).

β -тридимит в области неустойчивых состояний легко переходит в α -тридимит, который, в свою очередь, при нормальном атмосферном давлении с течением времени может перейти в устойчивую форму — α -кварц. Превращение же β -тридимита в β -кварц происходит гораздо медленнее и сопровождается значительными изменениями объема и плотности (уд. вес β -кварца 2,51, β -тридимита 2,36)

Более устойчивый при низких температурах α -тридимит (ромбической сингонии) встречается в виде псевдогексагональных пластинок или, чаще, тройников. Иногда образует розетковидные

и черепитчатые агрегаты. Тридимит входит в состав многих огнеупоров, а также является продуктом раскristаллизации стекол. Цвет — белый, серовато-белый, бесцветный. Блеск — стеклянный. Твердость 6—7. Уд. вес 2,30. Спайность — несовершенная.

Оптические свойства: $n_g = 1,473$; $n_m = 1,470$; $n_p = 1,469$; $n_g - n_p = 0,004$.

Происхождение. Тридимит встречается преимущественно в пустотах кислых эффузивных пород.

Месторождения. В Сан-Кристобале в Мексике, в ГДР, Италии. В Советском Союзе он обнаружен в вулканических породах Закарпатья.

Кристобалит (SiO_2). Он встречается в двух полиморфных модификациях:

более высокотемпературная модификация — β -кристобалит кристаллизуется в кубической сингонии;

низкотемпературная модификация — α -кристобалит кристаллизуется в тетрагональной сингонии (псевдокубической).

β -кристобалит обычно образует октаэдрические, реже — кубические кристаллы. Часто он встречается также в скелетных формах. Образует двойники по (111).

Цвет — молочно-белый. Блеск — стеклянный. Твердость 7. Уд. вес 2,27.

Оптические свойства. У β -кристобалита $n = 1,49$; у α -кристобалита $n_o = 1,487$, $n_e = 1,484$.

Происхождение. Совместно с α -тридимитом β -кристобалит встречается в эффузивных породах.

Месторождения. В Советском Союзе обнаружен в вулканических породах Закарпатья и в Западной Грузии, где он образуется при воздействии базальтовой магмы на кварцсодержащие песчаники.

Аналогично α -тридимиту β -кристобалит легко получается при обжиге дианасовых кирпичей и при раскristаллизации кварцевого стекла.

в. Подкласс цепочечной структуры. К данному подклассу относятся рутил, касситерит, пиролюзит, диаспор, гетит.

✓ Рутил (TiO_2). Он кристаллизуется в тетрагональной сингонии; кроме того, имеются еще две полиморфные модификации TiO_2 :

брукит — ромбический;

анатаз — тетрагональный.

Кристаллы рутила — призматические, столбчатые до игольчатых. Часто на гранях кристаллов наблюдается штриховатость. Двойники — обычно коленчатые. Сетчатые сростки двойников игольчатого рутила называют *сагенитом*. Цвет — темно-желтый, бурый, красный, черный. Черта — желтая, светло-бурая. Блеск — алмазный, у непрозрачных черных разновидностей — металлоидный. Твердость 6. Хрупок.

Спайность — совершенная по (110) и средняя по (100). Уд. вес 4,2—4,3.

Оптические свойства: $n_e = 2,903$; $n_o = 2,616$; $n_o - n_e = 0,287$ Оптически положителен.

Диагностические признаки. Тетрагональная призматическая форма кристалла со штриховкой на гранях и коленчатые двойники. Рутил отличается от циркона меньшей твердостью, от касситерита — меньшим удельным весом, от турмалина — оптическими константами. В пламени паяльной трубки не плавится, в кислотах не растворяется. С фосфорной солью дает реакцию на титан.

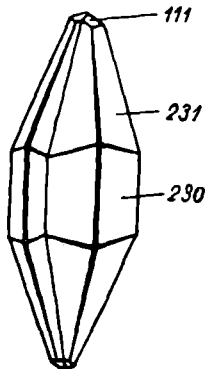


Рис. 118. Кристалл касситерита

Происхождение. Рутил имеет весьма разнообразное происхождение. Главным образом он возникает метаморфическим путем, встречаясь в гнейсах и кристаллических сланцах; входит также в состав некоторых магматических горных пород, пегматитов и гидротермальных жил (кварцевых).

Практическое значение. Слабо окрашенные монокристаллы рутила используют благодаря их высокому светопреломлению и большой дисперсии, которые выше, чем у алмаза, в качестве заменителей последнего при изготовлении драгоценных камней. Кроме того, природный рутил применяется для получения титана, белой краски (титановых белил) и в радиотехнике.

Месторождения. Крупных скоплений рутил в природе не образует. В СССР известны его месторождения в пегматитовых жилах Ильменских гор на Урале, совместно с корундом — в месторождении Семиз-Бугу в Центральном Казахстане. Россыпи рутила находятся на Среднем Урале.

В настоящее время рутил изготавливается синтетически.

Касситерит — оловянный камень (SnO_2). Его разновидностью является *деревянный оловянный камень* жилковатого сложения, натечный.

Сингония — тетрагональная. Кристаллы — дипирамидальные, пирамидально-призматические, столчатые, игольчатые, неправильной формы вкрапленники (рис. 118). Двойники — коленчатые. Агрегаты — друзы, сплошные, зернистые, лучистые, натечные. Цвет — коричневый, темно-бурый до смоляно-черного, реже — желтый, бесцветный, часто с пятнами или различный по разным зонам. Черта — слабо окрашенная буроватая. Блеск — алмазный, в изломе — смоляной, слегка жирный, иногда — полуметаллический. Грани — иногда матовые. Твердость 6—7. Хрупкий. Спайность — несовершенная, иногда ясная по (100). Излом — раковистый, неровный. Уд. вес 6,8—7,0.

Оптические свойства: $n_e = 2,09$; $n_o = 1,99$; $n_e - n_o = 0,10$. Оптически положительный. Иногда плеохроирует.

Диагностические признаки. Дипирамидальная или пирамидально-призматическая форма кристаллов, коленчатые двойники, бурый цвет, большой удельный вес. От похожих рутила и циркона отличается бóльшим удельным весом.

Происхождение. Связан с гранитами. Встречается в грейзенах, пегматитах и кварцевых жилах.

Практическое значение. Главная руда, из которой выплавляют олово.

Месторождения. Ононское, Завитинское, Хапчеранга в Забайкалье, Калбинские месторождения в Казахстане, Питкяранта в Карелии. Образует россыпи.

Пиролозит — полиант (MnO_2). Это минерал, содержащий 63,2% марганца.

Сингония — тетрагональная. Кристаллы редки — игольчатые, шестоватые. Агрегаты — сплошные кристаллические, скрытокристаллические, порошковатые, почковидные, оолиты, сажистые массы. Цвет — черный, иногда — синеватая побежалость. Черта — черная. Блеск — полуметаллический, матовый. Непрозрачен. Твердость 2—6. Очень хрупок. Спайность — совершенная по (110). Излом — занозистый, землистый. Уд. вес 4,5—4,7.

Диагностические признаки. Черный цвет, большей частью низкая твердость, черная черта, значительная хрупкость, часто оолитовая структура, большой удельный вес. Растворяется в соляной кислоте, выделяя хлор. Образует псевдоморфозы по другим марганцевым минералам и органическим остаткам.

Происхождение. Пиролозит имеет экзогенное происхождение — образуется в зоне окисления марганецсодержащих первичных минералов и горных пород. Встречается также в осадочных горных породах.

Практическое значение. Важнейшая руда, из которой добывают марганец. Пиролозитовые руды используются для производства сухих электрических батарей, химических препаратов, применяемых в медицине, для обесцвечивания зеленого стекла, при изготовлении олифы, масел, в кожевенном деле, для получения марганцовистых передельных чугунов и т. д.

Месторождения. Чиатурское (Грузинская ССР) и Никопольское (Украинская ССР).

Диаспор — $AlO(OH)$. Он является природным моногидратом окиси алюминия.

Сингония — ромбическая. Кристаллическая структура диаспора показана на рис. 119, а, где цифры обозначают относительную высоту узлов решетки над плоскостью чертежа. Кристаллы — тонкопластинчатые, таблитчатые, столбчатые (рис. 119, б). На гранях кристаллов наблюдается вертикальная штриховка. Агрегаты — листоватые или тонкочешуйчатые. Цвет —

ржаво-бурый, светло-фиолетовый, розовый, зеленовато-серый, белый, бесцветный. Блеск — стеклянный, на плоскостях спайности — перламутровый. Твердость 6—7. Очень хрупок. Спайность — средняя по (010). Уд. вес 3,3—3,5.

Оптические свойства: $n_g = 1,745 \div 1,750$; $n_m = 1,705 \div 1,722$; $n_p = 1,702 \div 1,705$; $2V = 85^\circ$.

Диагностические признаки. Листоватая форма агрегатов, штриховка на гранях кристаллов, часто фиолетовый оттенок в окраске и большая твердость, отличающая его от похожей слюды и гидраргиллита. От похожих хлоритондов диаспор

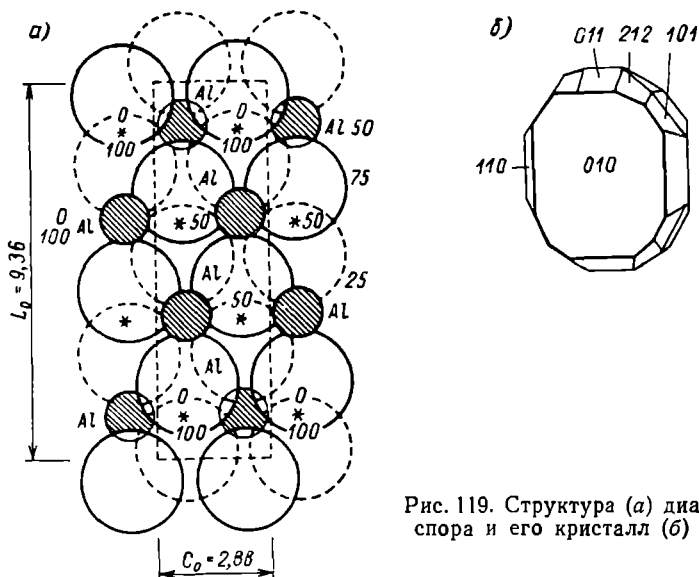


Рис. 119. Структура (а) диаспора и его кристалл (б)

отличается разлагаемостью в H_2SO_4 и оптическими константами.

При накаливании в пробирке распадается на мелкие белые чешуйки. При нагреве диаспор теряет воду при тех же температурах, что и бемит — $AlO(OH)$, но продуктом его обезвоживания является корунд, а не кубический $\gamma-Al_2O_3$.

Происхождение. Диаспор имеет экзогенное происхождение — образуется аналогично гидраргиллиту при процессах выветривания в жарких странах.

Практическое значение. Является составной частью бокситов, используемых как руда для получения глинозема и металлического алюминия.

Месторождения. Бокситы в Тихвинском районе Ленинградской области, на Урале и в других местах.

Гетит — $FeO(OH)$. Его разновидностью является *игольчатая железная руда* — собранные в лучистые пучки игольчатые кристаллы.

Сингония — ромбическая. Кристаллы — мелкие, столбчатые, игольчатые, реже — пластинчатые. Части двойники. Агрегаты — натечные, землистые, волокнистые, чешуйчатые, сплошные. Образует псевдоморфозы по пириту. Цвет — желтовато-бурый, темно-бурый до черного. Черта — буровато-желтая (ржавая). Блеск — алмазный, шелковый, полуметаллический, тусклый. Твердость 5—5,5. Хрупок. Спайность — совершенная по (010). Излом — неровный. Уд. вес 4—4,4.

Оптические свойства: $n_m = 2,35 \div 2,39$.

Диагностические признаки. Игольчатая, столбчатая форма кристаллов, бурая черта. При обезвоживании превращается в гематит.

Происхождение. Гетит имеет экзогенное происхождение, он образуется в результате окисления и разложения железосодержащих минералов. Реже он образуется гидротермальным путем.

Практическое значение. Гетит является железной рудой

Физико-химические исследования показывают, что гетит часто содержит избыточную воду в твердом растворе. Эта разновидность гетита называется *гидрогетитом*. Им нередко сложены многие разновидности бурых железняков.*

Бурые железняки. Они не образуют четких кристаллических форм, а являются скрытокристаллическими или аморфными. Обычно они встречаются в виде плотных и землистых масс, часто с примесями глинистых частиц, нередко образуют оолиты, концентрически-скорлуповатые агрегаты (в старых учебниках минералогии бурые железняки называли лимонитами).

Цвет — темно-бурый, желто-бурый до черного. Черта — желтовато-бурая. Блеск — полуметаллический, шелковистый, стеклянный, матовый. Твердость 1—5,5. Хрупок. Спайности нет. Излом — неровный, раковистый, землистый. Уд. вес 3,3—4,0.

Диагностические признаки. Натечная форма агрегатов, бурая черта, наличие желтовато-бурых охристых примазск.

Происхождение. Экзогенное: вследствие окисления железосодержащих минералов, а также как химический осадок морей. Кроме того, они образуются на дне болот и озер при участии железобактерий.

Практическое значение. Железная руда.

Месторождения. К крупнейшим месторождениям бурых железняков относятся Керченские, Тульские, Липецкие, Бакальское (на Урале).

г. *Подкласс слоистой структуры.* К данному подклассу относятся брусит, гидраргиллит и бемит.

* Некоторые ученые считают бурые железняки не минералом, а горной породой.

Брусит — $Mg(OH)_2$. Структура брусита (рис. 120) относится к типичным слоистым структурам. Каждая пара плоских слоев, сложенных ионами гидроксила (OH), лежит в плоскости по (0001). Между этими слоями находится слой катионов Mg^{2+} , занимающих все октаэдрические пустоты между слоями (OH), и каждый ион Mg окружен шестью гидроксилами.

Сингония — тригональная. Кристаллы — толстотабличчатые. Агрегаты — листоватые талькоподобные, а также метакolloидные натечные формы. Цвет — белый, реже — бес-

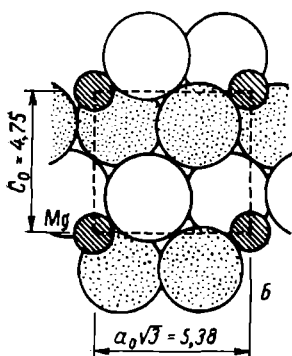
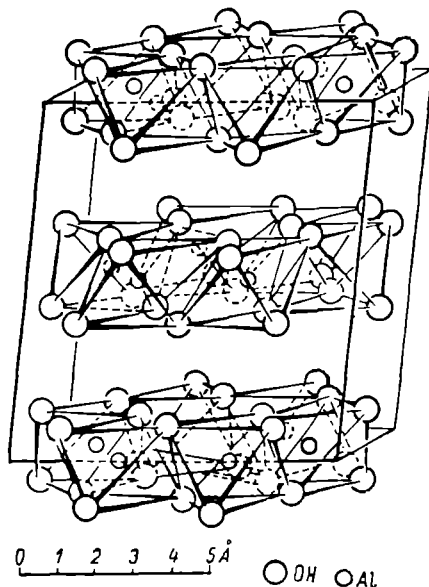


Рис. 120. Структура брусита

Рис. 121. Структура гидраргиллита →



цветный или зеленоватый. Блеск — стеклянный в изломе, перламутровый на плоскостях спайности. Твердость 2,5. Спайность — весьма совершенная по (0001). Листочки — гибкие. Уд. вес 2,3—2,4.

Оптические свойства: $n_e = 1,580$; $n_o = 1,559$; $n_e - n_o = 0,021$. Оптически положительный.

Диагностические признаки. От похожих на него талька, пирофиллита и гидраргиллита брусит отличается легкой растворимостью в HCl. При накаливании ярко светится.

Происхождение. Встречается в виде тонких прожилков в серпентинитах и мраморизованных известняках.

Практическое значение. Может быть использован как сырье для получения магния.

Месторождения. Серпентиниты Урала, Сибири и Кавказа.

Гидраргиллит (гиббит) — $Al(OH)_3$. В его структуре, изображенной на рис. 121, наблюдается послойное чередование плос-

костей, заполненных ионами алюминия и ионами гидроксила; каждый ион алюминия находится в центре октаэдра из шести ионов (ОН). Так как заряд иона алюминия больше заряда иона магния, то ионы алюминия заполняют не все октаэдрические пустоты между ионами гидроксила, а только две трети их. Надо отметить, что такое представление о структуре гидраргиллита не совсем точно: в реальных кристаллах наблюдается некоторое взаимное смещение слоев (моноклинный сдвиг).

Сингония — моноклинная. Кристаллы — псевдогексагональные таблочки. Агрегаты — лучисто-листоватые, натечные, бобовидные или шаровидные конкреции. Чаще всего встречается в виде тонкочешуйчатых или скрытокристаллических масс. Цвет — белый, зеленоватый, сероватый, красноватый. Блеск — стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый. Твердость 2,5—3,5. Спайность — весьма совершенная по (001). Уд. вес 2,43.

Оптические свойства: $n_g = 1,587$; $n_m = 1,566 \div 1,571$; $n_p = 1,566$; $n_g - n_p = 0,021 \div 0,022$. Оптически положительный. $2V$ мал; $cN_g = 21^\circ$.

Диагностические признаки. Весьма совершенная спайность, стеклянный блеск и малый удельный вес. От слюды гидраргиллит отличается оптическими свойствами, а от диаспора — твердостью. Под действием $Co(NO_3)_2$ дает реакцию на Al.

По данным К. М. Федотьева, при обезвоживании гидраргиллита 28% воды выделяется при $200^\circ C$, остальная вода постепенно удаляется при температуре до $400^\circ C$. При обезвоживании образуются промежуточный продукт — моногидраты $Al_2O_3 \cdot H_2O$ или $AlO(OH)$. Кривая нагревания природного гидраргиллита приведена на рис. 122.

Происхождение. Экзогенное, образуется при процессах выветривания в жарких странах.

Практическое значение. Гидраргиллит является составной частью бокситов, используемых для получения глинозема, из которого выплавляют металлический алюминий.

Месторождения. Бокситы в Тихвинском районе Ленинградской области, на Урале и в других местах.

Бемит — $AlO(OH)$. Впервые был получен синтетическим путем в 1925 г. Затем было установлено, что этот минерал содержится во многих бокситах в крайне мелкокристаллическом состоянии.

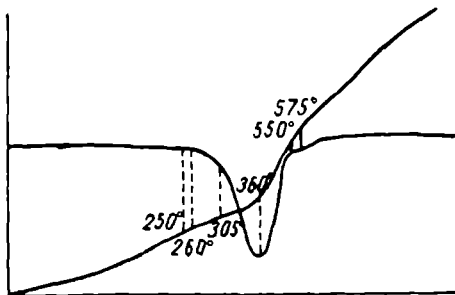


Рис. 122. Кривая нагревания гидраргиллита

Оптические свойства. Произведенное Э. М. Бонштедт-Куплетской исследование крупнокристаллического бемита показало, что ему свойственны следующие оптические свойства: $n_g = 1,661$; $n_p = 1,646$; $n_g - n_p = 0,015$; $2V = 80 \div 85^\circ$

Кривая нагревания этого бемита (по К. М. Федотьеву), обнаруживает только один резко выраженный термический эффект (рис. 123), соответствующий моменту отдачи бемитом воды и переходу его в γ -модификацию Al_2O_3 .

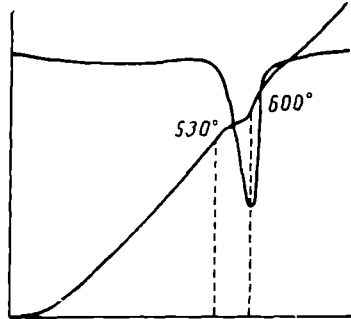


Рис. 123. Кривая нагревания бемита

д. Подкласс аморфной структуры. К данному подклассу относится опал.

Опал ($SiO_2 \cdot nH_2O$). Содержание воды в нем варьирует в широких пределах — от 2 до 36%, обычно 10%. Состав опала точно не установлен. Известны две его разновидности:

благородный (огненный) опал — опалесцирующая разность (обладает радужной игрой);

полуопал — опал с примесью окислов железа, глинистого вещества и пр.

Структура опала — аморфная (новейшие данные рентгеноструктурного анализа указывают на кристаллическую структуру некоторых опалов). Встречается в виде стеклоподобных натечных, гроздевидных, землистых, мелоподобных, пористых агрегатов. Цвет — бесцветный, белый, молочный, желтый, бурый, красный, зеленый, голубой, черный. Блеск — восковой, жирный, перламутровый, стеклянный, матовый. Твердость 5,5—6,5. Излом — раковистый, неровный. Уд. вес 1,9—2,5.

Оптические свойства. Оптически изотропен; $n = 1,406 \div 1,46$.

Диагностические признаки. Стеклоподобная натечная форма агрегатов и небольшой удельный вес. От халцедона отличается меньшей твердостью. При нагреве превращается в кристобалит. Хорошо растворяется в щелочах и HF.

Происхождение. Гидротермальное — в связи с вулканической деятельностью (отложения вод гейзеров) и экзогенное — в результате выветривания магнезиальных горных пород. Кроме того, некоторые опалы образуются вследствие отложения на дне водоемов кремнистых скелетов микроорганизмов, благодаря чему возникают такие осадочные горные породы, как диатомиты, трепелы, опоки.

Практическое значение. Благородные опалы используются в ювелирном деле. Богатые опалом осадочные породы (трепелы, диатомиты, опоки) широко применяются в цементной промышленности в качестве гидравлических добавок; кроме того,

они служат звукоизоляционными и теплоизоляционными материалами и наполнителями. Тонкозернистые опаловые породы являются прекрасным шлифующим и полирующим материалом, применяющимся при обработке камней.

Месторождения опалов известны на Волыни, полуопалов — на Алтае (Николаевский рудник). Отложения диатомитов находятся в Грузии (Ахалцихское месторождение), трепелов — в Куйбышевской и Калужской областях.

4. Класс силикатов. Силикаты представляют собой наиболее многочисленный класс минералов, включающий в себя совместно с разновидностями до пятисот представителей, что составляет около четверти всех известных минералов. По подсчетам акад. В. И. Вернадского, на долю силикатов приходится примерно 85% веса всей земной коры.

Силикаты образуются в основном при магматических и метаморфических процессах, но многие из них являются очень распространенными породообразующими минералами и осадочных горных пород. Здесь они образуются преимущественно при выветривании других минералов — полевых шпатов, амфиболов, пироксенов, слюд и т. п.

Многие силикаты относятся к важным полезным ископаемым. Они широко используются как керамическое и огнеупорное сырье (полевые шпаты, каолиновые глины, асбесты, тальк и др.), строительные материалы, руды на Ni, Zn, Cu, Be, Zr, Li и редкие земли, как драгоценные и поделочные камни (изумруд, аквамарин, топаз, турмалин, гранат, лазурит, родонит, нефрит и пр.).

Значительная сложность химического состава большинства силикатов, разнообразные типы химических соединений, широко распространенные изоморфные замещения — все это долгое время сильно затрудняло изучение химической конституции силикатов, определение их структуры и создание рациональной классификации.

В течение длительного времени силикаты рассматривались как соли ряда гипотетических кремневых кислот, формулы которых выводили из «нормальной» ортокремневой кислоты вычитанием из нее H_2O :

H_2SiO_4 — ортокремневая;

$H_6Si_2O_7$ — ортодикремневая или пирокремневая;

H_2SiO_3 — метакремневая;

$H_2Si_2O_5$ — метади кремневая.

Указанные формулы, как отмечалось, сыграли определенную роль в минералогии, и до настоящего времени нередко применяются приведенные выше названия: силикат Mg_2SiO_4 называют ортосиликатом магния, Mg_2SiO_3 — метасиликатом магния и т. д.

Акад. В. И. Вернадский развил представления об особой роли алюминия в силикатах и рассматривал алюмосиликаты в качестве производных комплексных алюмокремневых ангидридов.

В современных рентгеноструктурных исследованиях силикатов ряд основных положений В. И. Вернадского о роли алюминия в них получил свое подтверждение. Наряду с этим рентгеноструктурные исследования показали, что силикаты — это наиболее широко представленный тип химических соединений, характеризующихся в основном не молекулярными, а координационными кристаллическими решетками.

Как отмечалось выше, основой структуры силикатов является кремнекислородный тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Такие тетраэдры объединяются в различные сочетания, в результате чего в силикатах образуются различные типы кремнекислородных структур: островные (отдельные группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и отдельные кремнекислородные комплексы $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$), кольцевые, цепочечные, ленточные (или поясные), листоватые (или слоистые) и каркасные. Эти структуры и заложены в основу кристаллохимической классификации силикатов.

В настоящее время в ряде стран получила значительное распространение терминология, предложенная для различных типов силикатов немецким ученым Г. Штрунцем. Он предложил названия, корни которых взяты из греческого языка. Ниже приведены эти названия, хотя в настоящем учебнике они не используются.

| <i>Класс</i> | <i>Характер распределения тетраэдров</i> |
|---------------|---|
| Незосиликаты | Изолированные группы $[\text{SiO}_4]$ |
| Соросиликаты | Сдвоенные тетраэдры $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ |
| Циклосиликаты | Кольца $[\text{SiO}_3]$ |
| Иносиликаты | Цепочки $\left\{ \begin{array}{l} \text{одинарные} \\ \text{двойные} \end{array} \right. \begin{array}{l} [\text{SiO}_3] \\ [\text{Si}_4\text{O}_{11}] \end{array}$ |
| Филосиликаты | Слои $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ |
| Тектосиликаты | Каркасы $[\text{SiO}_2]$ |

В данном учебнике мы разделяем минералы класса силикатов по структурным признакам на следующие подклассы:

- а) островные силикаты;
- б) силикаты с изолированными группами тетраэдров в кристаллических структурах;
- в) силикаты с кольцевыми анионными радикалами;
- г) силикаты с непрерывными цепочками тетраэдров в кристаллических структурах;
- д) силикаты с анионными лентами;
- е) силикаты с непрерывными поясами (лентами) тетраэдров в кристаллических структурах;
- ж) слоистые (листоватые) силикаты и алюмосиликаты;
- з) каркасные силикаты и алюмосиликаты.

Сущность такого подразделения уже была изложена в разделе «Кристаллография». Здесь мы только отметим, что, как и во всех других классах минералов, морфологические особенности и физические свойства силикатов находятся в прямой зависимости от их конституции — химического состава и структуры.

Так как большинство силикатов (73%) кристаллизуется в низших сингониях (главным образом в моноклинной), то наиболее обычными для их кристаллов формами являются различные комбинации моноэдров, пинакоидов, ромбических пирамид, призм и дипирамид. Реже встречаются (18%) силикаты, кристаллизующиеся в средних сингониях, и еще более редки силикаты кубической сингонии (9%).

Весьма обычны для данного класса минералов различные закономерные сростания — параллельные, эпитактические и двойниковые (как простые, так и, часто, полисинтетические). Из закономерных сростаний для островных, кольцевых и каркасных силикатов обычны зернистые, для цепочечных — волокнистые, для ленточных — игольчатые, лучистые и сноповидные, а для слоистых — пластинчатые и чешуйчатые агрегаты. Таким образом, тип агрегатов обусловлен при этом также структурными особенностями.

Силикаты могут быть окрашены в разнообразные цвета в зависимости от входящих в их состав хромофоров. Наиболее совершенная спайность проявляется в силикатах со слоистой структурой, где она проходит параллельно слоям структуры. Для цепочечных и ленточных силикатов характерна призматическая спайность, а в силикатах с островной и кольцевой структурами спайность обычно проявляется слабо, причем в кольцевых структурах она в большинстве случаев проходит параллельно плоскости колец.

Наибольшей твердостью обладают островные силикаты, несколько меньшей — ленточные и цепочечные и совсем незначительной — слоистые, для которых она может снижаться до единицы (талк, пирофиллит и др.). Максимальная плотность свойственна островным силикатам, имеющим наиболее плотную упаковку и содержащим такие тяжелые катионы, как Fe, Pb, Bi. Большинство же силикатов характеризуется низкой (до 2,6) и средней (до 3,5) плотностью.

В тонких петрографических шлифах, а также в порошках все силикаты прозрачны, что позволяет исследовать их в проходящем свете. Обычно в шлифах они бесцветны, но встречаются окрашенные и плеохроирующие представители (турмалин, биотит, роговая обманка, эгирин и др.). Показатель преломления силикатов в зависимости от плотности и химического состава меняется в широких пределах. Самый высокий показатель преломления характерен для островных и цепочечных, средний — для кольцевых, ленточных и слоистых и самый низкий (1,48—1,60) — для каркасных силикатов.

Двупреломление у силикатов обычно невысоко. Наиболее высоким двупреломлением (0,035 и более) обладают островные и некоторые слоистые силикаты, самым низким — каркасные алюмосиликаты, а также кольцевые и слоистые силикаты, в которых оно обычно ниже 0,010, редко повышаясь до 0,015—0,020.

Двупреломление в силикатах увеличивается при замене Na и Al в составе минерала Ca и Mg и содержании в них Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}

Аналогично окислам силикаты — это устойчивые минералы, труднорастворимые в воде и кислотах. Однако на земной поверхности они с течением времени обычно разрушаются, часто образуя различные слоистые, так называемые глинистые минералы (например, каолинит).

а. Островные силикаты (силикаты с изолированными кремнекислородными тетраэдрами в кристаллических структурах) $[SiO_4]^{4-}$ К ним относятся соли вышеупомянутой ортокремневой кислоты (H_4SiO_4) — ортосиликаты.

В островных силикатах структурными единицами являются кремнекислородные тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$, расположенные изолированно друг от друга. Общих ионов кислорода смежные тетраэдры здесь не имеют. Тетраэдры связываются друг с другом посредством других катионов, из которых главными являются Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , отчасти Ni^{2+} , CO^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} и иногда Pb^{2+} , Be^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} .

Минералы данного подкласса нередко встречаются в виде хорошо образованных изометрических кристаллов, имеют высокую твердость (6,5—8), сильный блеск, высокие показатели преломления и часто повышенную температуру плавления. В большинстве случаев они бесцветны или слабо окрашены и лишь при содержании хромофорных ионов приобретают ту или иную интенсивную окраску. При разложении в HCl они выделяют студенистый кремнезем.

Практическое значение островных силикатов весьма велико, они применяются в разнообразных областях промышленности — при производстве огнеупорных и керамических материалов, в качестве драгоценных, полудрагоценных и поделочных камней в ювелирном деле и т. д.

Главные представители островных силикатов следующие:

| | |
|-----------------------------------|----------------------|
| оливин — $(Mg, Fe)_2 [SiO_4]$ | } группа граната |
| альмандин — $Fe_3Al_2 [SiO_4]_3$ | |
| пироп — $Mg_3Al_2 [SiO_4]_3$ | |
| андрадит — $Ca_3Fe_2 [SiO_4]_3$ | |
| циркон — $Zr [SiO_4]$ | } группа силлиманита |
| силлиманит — $Al [SiAlO_5]$ | |
| андалузит — $AlOAl [SiO_4]$ | |
| дистен (кианит) — $Al_2O [SiO_4]$ | |
| топаз — $Al (F, OH)_2 Al [SiO_4]$ | |
| титанит (сфен) — $CaTiO [SiO_4]$ | |

Группа оливина. Состав минералов этой группы может быть выражен общей формулой $R_2 [SiO_4]$, где $R = Mg, Fe^{2+}, Mn, Ca$. Все они, за исключением Ca, образуют один изоморфный ряд. Кальций же с ними дает лишь одно соединение — монтичеллит $Ca Mg [SiO_4]$ (ионный радиус Ca значительно отличается от ионных радиусов Mg, Fe^{2+}).

К группе оливина относятся следующие минералы:

форстерит — $Mg_2[SiO_4]$;

фаялит — $Fe_2[SiO_4]$;

оливин (перидот) — $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$;

гортонолит — $(Fe, Mg)_2[SiO_4]$;

кнебелит — $(Fe, Mn)_2[SiO_4]$;

тефроит — $Mn_2[SiO_4]$;

монтичеллит — $Ca Mg[SiO_4]$.

Наибольшее распространение имеют форстерит, фаялит, оливин и гортонолит. Представляя собой пример совершенного изоморфизма, они образуют один минеральный вид.

Сингония всех разновидностей оливина — ромбическая. Правильные кристаллы редки — призматические, сплюсненные, таблитчатые. Обычно распространены в виде зернистых кристаллов. Цвет — зеленовато-желтый, при изменении (серпентинизации) — зеленый до темно-зеленого. Черта — бесцветная, желтоватая. Блеск — стеклянный, жирный. Твердость 6,5—7. Хрупок. Спайность — средняя или несовершенная по (010). Излом — раковистый, неровный. Уд. вес 3—3,5.

Оптические свойства. Зависимость между оптическими свойствами и химическим составом минералов группы оливина показана на рис. 124.

Диагностические признаки. Желтовато-зеленый цвет, стеклянный блеск, неровный излом, парагенезис с серпентинитом, пироксеном, хромитом, магнетитом. В пламени паяльной трубки не плавится. В HCl все минералы группы оливина (исключая форстерит) растворяются с образованием студнеобразного SiO_2 .

Происхождение. Оливин имеет магматическое происхождение — он является породообразующим минералом основных и ультраосновных пород (дунитов, перидотитов, габбро и др.).

Практическое значение. Желтовато-зеленого цвета прозрачная разновидность оливина — хризолит — драгоценный камень. Маложелезистые оливиновые породы (дуниты, перидотиты, габбро и др.) благодаря большим исследовательским работам П. П. Будникова, А. С. Бережного и Я. В. Ключарова применяются при производстве форстеритовых огнеупоров.

Месторождения. Крупные массивы оливиновых и оливино-пироксеновых пород находятся на восточном склоне Уральского хребта, Северном Кавказе, в Закавказье и Южной Сибири.

В природных условиях оливин легко разлагается, образуя серпентин и магнетит.

Группа граната. В нее входят минералы, образующие общий изоморфный ряд, химическая формула которого может быть выражена так: $R_2^{3+}R_3^{2+}[SiO_4]_3$, где $R^{2+} = Ca, Mg, Fe^{2+}, Mn$, а $R^{3+} = Al, Cr, Fe^{3+}$.

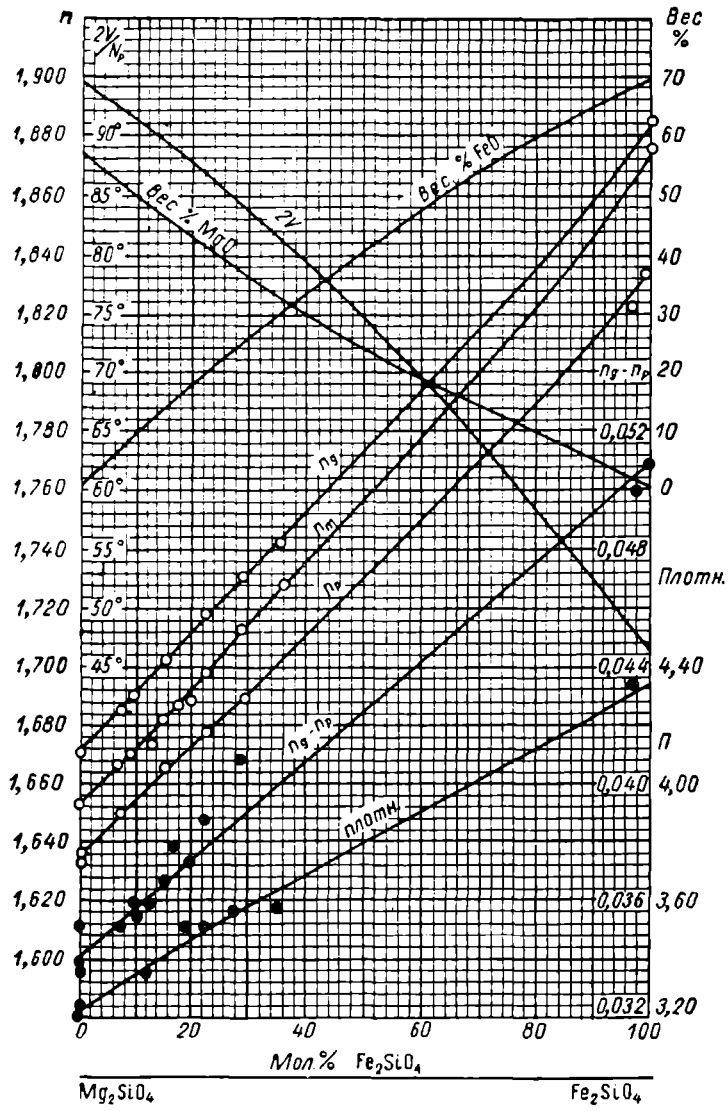


Рис. 124. Зависимость оптических свойств оливинов от их химического состава

Важнейшими представителями группы граната являются:
 алмаунди — $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$;
 пироп — $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$;
 андрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$.
 Реже встречаются гроссуляр — $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$, уваровит — $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$ и спессартин — $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$.
 Сингония всех минералов группы граната — кубическая.
 Кристаллы — часто хорошо образованные ромбододекаэдры,

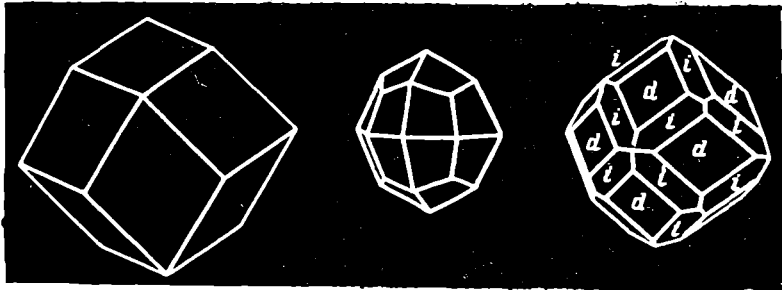


Рис. 125. Кристаллы граната

тетрагонтриоктаэдры или комбинации ромбододекаэдра с тетрагонтриоктаэдром (рис. 125) Агрегаты — сплошные, зернистые. Цвет — варьирует в зависимости от состава:

алмаунди — красный, буровато-красный, черный;
 пироп — темно-красный, розовато-красный, черный;
 андрадит — желтый, зеленоватый, буро-красный, черный;
 гроссуляр — медово-желтый, бледно-зеленый, бурый, красный;
 уваровит — изумрудно-зеленый.

Наиболее часто встречаются гранаты, окрашенные в красные и буро-красные цвета.

Черта — белая или слабо окрашенная. Блеск — стеклянный, алмазный, в изломе — жирный. Твердость 6,5—7,5. Хрупкие. Спайность — несовершенная по (110), обычно отсутствует. Излом — неяснораковинистый до неровного.

Оптические свойства. Оптически изотропны; $n = 1,705 \div 2,00$.

Диагностические признаки. Для гранатов характерна форма кристаллов (ромбододекаэдры, тетрагонтриоктаэдры или их комбинации), жирный блеск в изломе, высокая твердость и большой удельный вес.

Происхождение. Контактно-метасоматическое (в скарнах) и метаморфическое (в кристаллических сланцах), изредка — в пегматитах.

Практическое значение. Прозрачные красиво окрашенные разновидности гранатов (алмаунди, пироп, гроссуляр) применяются в ювелирном деле как полудрагоценные камни.

Непрозрачные разновидности гранатов широко используются в качестве абразивного материала (для шлифования металлов, дерева, пластмасс, стекла и т. д.).

Месторождения. Гранаты имеются на Урале (Свердловская область) и в Карелии (Шуерецкое месторождение). Гранат — устойчивый минерал, образующий россыпи.

Циркон — $Zr[SiO_4]$. Его разновидностью является *гиацинт* — прозрачный циркон красного, красно-бурого цвета.

Сингония — тетрагональная. Кристаллы — мелкие, часто хорошо образованные — короткостолбчатые, призматические,

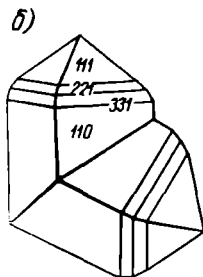
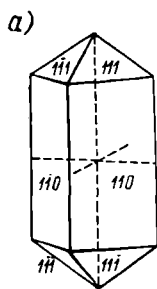


Рис. 126. Циркон

а — кристалл; б — коленчатый двойник

реже — дипирамидальные; иногда — коленчатые двойники (рис. 126). Агрегаты — зернистые. Цвет — светло-желтый, желтовато-зеленый, оранжевый, красный, темно-коричневый, реже — бесцветный, серый. Черта — бесцветная, желтоватая. Блеск — стеклянный, алмазный, иногда — жирный. Твердость 7—8. Хрупок. Спайность — несовершенная. Излом — неровный. Уд. вес 4,68—4,70.

Оптические свойства: $n_e = 1,968 \div 2,015$; $n_o = 1,923 \div 1,960$; $n_e - n_o = 0,045 \div 0,058$. Оптически положительный.

Диагностические признаки. Тетрагональные, короткостолбчатые или дипирамидальные кристаллы, алмазный блеск и окраска в желто-бурых тонах. В пламени паяльной трубки не плавится, в кислотах не растворяется.

Происхождение. Магматическое (в гранитах, сиенитах и других породах) и пегматитовое (особенно в пегматитах щелочного типа); иногда образует россыпи.

Практическое значение. Прозрачные разновидности (гиацинты) используются в ювелирном деле как драгоценные камни. Обычный циркон применяется для получения металлического циркония и окиси циркония, отличающейся высокой огне- и кислотоупорностью.

Окись циркония применяется при изготовлении белых эмалей и стекла для химической посуды.

Месторождения. Циркон имеется на Урале (Ильменские горы) и в ряде других мест.

Группа силлиманита. В эту группу входят три минерала одинакового химического состава (Al_2SiO_5) — силлиманит, андалузит и дистен, или кианит, являющиеся полиморфными разновидностями одного и того же вещества. Структура их различна, поэтому и структурные формулы их пишутся по-разному: силлиманит — $Al[SiAlO_5]$, андалузит — $AlOAl[SiO_4]$, дистен — $Al_2O[SiO_4]$.

Дистен (кианит) — $\text{Al}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$. Является наиболее распространенным минералом данной группы.

Сингония — триклинная. **Кристаллы** — удлиненные, пластинчатые (рис. 127). Часто образует простые или полисинтетические двойники. **Агрегаты** — радиальнолучистые и жилковатые. **Цвет** — голубой, синий, желтый, белый, серый, бесцветный. **Черта** — бесцветная. **Блеск** — стеклянный, на плоскостях спайности — перламутровый.

Твердость в разных направлениях неодинакова: на грани (100) параллельно удлинению кристалла она равна 4,5, в поперечном направлении 6, а на гранях (010) и (110) — 7. **Хрупок**. **Спайность** — совершенная по (100) и менее совершенная по (010); по (001) наблюдается отдельность. **Уд. вес** 3,56—3,68.

Оптические свойства: $n_g = 1,728 \div 1,729$; $n_m = 1,722$; $n_p = 1,713 \div 1,718$; $n_g - n_p = 0,015 - 0,012$; $2V \approx 80^\circ$; $cN_g = 30^\circ$

Диагностические признаки. Удлиненная плоская форма кристаллов, голубая или синяя окраска, неодинаковая твердость в различных направлениях (4,5; 6; 7) и нахождение в слюдяных сланцах.

Происхождение. Дистен имеет метаморфическое происхождение, он встречается в гнейсах и кристаллических сланцах (большой частью в слюдяных). Иногда образование дистена бывает связано и с пегматитами.

Практическое значение. При нагреве до высокой температуры (выше 1300°C) все минералы группы силлиманита разлагаются, образуя муллит ($\text{Al}_4\text{OSi}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$) и кристобалитовое стекло. Муллит характеризуется высокой огнеупорностью, механической прочностью, химической инертностью по отношению к кислотам (включая и HF) и щелочам. Поэтому породы, богатые дистеном, силлиманитом и андалузитом, используются для производства высококачественных керамических, огне- и кислотоупорных изделий. Прозрачные разновидности дистена применяются в ювелирном деле.

Месторождения. Дистен встречается на Среднем Урале (гора Таганай), в Казахстане (Семиз-Бугу), Карелии (близ ст. Шуерецкая), на Кольском полуострове.

Андалузит. Минерал, являющийся силикатом алюминия — $\text{AlOAl}[\text{SiO}_4]$.

Сингония — ромбическая. **Кристаллы** — крупнопризматические с сечением, близким к квадратному, столбчатые. **Агрегаты** — лучисто-шестоватые, зернистые. **Цвет** — серый, желтый, бурый, розовый, красный, темно-зеленый, редко —

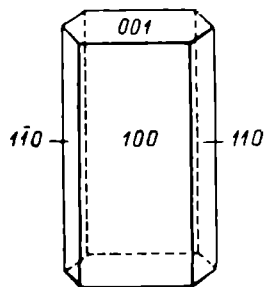


Рис. 127. Пластинчатый кристалл дистена (кианита)

бесцветный. Блеск — стеклянный. Твердость 7—7,5. Спайность — ясная по (110) под углом $90^{\circ}48'$. Излом — неровный, занозистый. Уд. вес 3,1—3,2.

Оптические свойства: $n_g = 1,639 \div 1,647$; $n_m = 1,633 \div 1,644$; $n_p = 1,629 \div 1,640$; $n_g - n_p = 0,007 - 0,010$; $2V \approx 20^{\circ}$

Диагностические признаки. Почти прямоугольные призматические формы кристаллов с призматической спайностью и высокая твердость. В пламени паяльной трубки не плавится, в кислотах не разлагается.

Происхождение. Часто встречается как контактно-метаморфический минерал в глинистых или углисто-глинистых сланцах, а также в измененных эффузивных породах; иногда — в гнейсах и слюдяных сланцах; парагенезис с дистеном, гранатом и корундом.

Практическое значение. Андалузит служит сырьем для производства огне- и кислотоупорных изделий.

Месторождения. Семиз-Бугу в Казахстане и в Забайкалье.

Хиастиолит. Минерал, являющийся разновидностью андалузита, встречающийся в глинистых сланцах в виде белых вытянутых кристаллов, обычно пустотелых или проросших внутри столбиками глинистого или углистого вещества. Включения расположены по определенным кристаллографическим направлениям, что обуславливает в разрезе кристалла очертания креста.

Силлиманит — $\text{Al}[\text{SiAlO}_5]$. Разновидность силлиманита, образованную переплетающимися игольчатыми кристаллами, называют *фибролитом*.

Сингония — ромбическая. Кристаллы — игольчатые без концевых граней. На гранях призм по (001) имеется штриховка. Агрегаты — плотные лучистые, волокнистые. Образует микроскопические волосовидные, часто изогнутые включения в кварце и полевых шпатах. Цвет — серый, светло-бурый, бледно-зеленый. Блеск — стеклянный. Твердость 7. Спайность — совершенная по (010). Уд. вес 3,23—3,25.

Оптические свойства: $n_g = 1,677 \div 1,684$; $n_m = 1,658 \div 1,660$; $n_p = 1,657 \div 1,661$; $n_g - n_p = 0,020 \div 0,023$; $2V \approx 25^{\circ}$

Диагностические признаки. Игольчатая, шестоватая и волосовидная форма кристаллов. От похожего андалузита силлиманит отличается оптическими свойствами. В пламени паяльной трубки не плавится, в кислотах не растворяется.

Происхождение. Контактно-метаморфическое. Встречается также в кристаллических сланцах.

Практическое значение. Силлиманит является керамическим сырьем для производства огнеупорных изделий.

Месторождения. На территории СССР крупные месторождения силлиманита неизвестны. Из зарубежных следует отметить его месторождения в Индии.

Топаз («тяжеловес») — $\text{Al}(\text{F}, \text{OH})_2\text{Al}[\text{SiO}_4]$. По структуре и химическому составу близок к минералам предыдущей группы.

Сингония — ромбическая. Кристаллы — часто хорошо образованные призматические с вертикальной штриховкой на гранях призмы (рис. 128). Агрегаты — зернистые. Цвет — бесцветный, желтый, белый, сероватый, розовый, голубой. Черта — бесцветная. Блеск — стеклянный. Твердость 8. Хрупок. Спайность — совершенная по (001). Излом — неясно раковистый, неровный. Уд. вес 3,52—3,57.

Оптические свойства: $n_g = 1,618 \div 1,638$; $n_m = 1,610 \div 1,631$; $n_p = 1,607 \div 1,629$; $n_g - n_p = 0,008 \div 0,010$; $2V = 45 \div 66^\circ$

Диагностические признаки. Призматическая форма кристаллов и штриховатость на их гранях, высокая твердость (8),

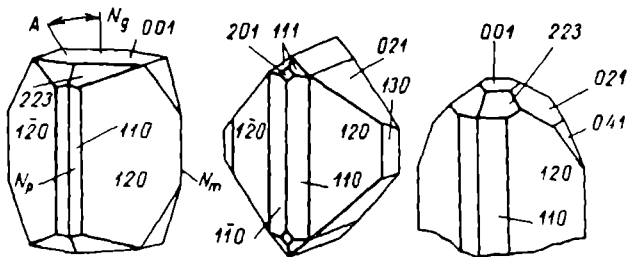


Рис. 128. Кристаллы топаза

совершенная спайность, большой удельный вес. От похожего кварца (в агрегатах) топаз отличается отсутствием спайности, большей твердостью и большей плотностью. В пламени паяльной трубки не плавится, слабо растворяется в H_2SO_4 .

Происхождение. Топаз имеет пегматито-пневматолитическое происхождение — встречается в пегматитовых жилах и в грейзенах.

Практическое значение. Драгоценный камень («тяжеловес»), абразив, а также материал для изготовления опорных камней, подпятников и других частей точных приборов.

Месторождения. Ильменские горы в районе дер. Мурзинки (к северу от Свердловска), Борщовочный кряж и Шерловая гора (Забайкалье), Казахстан. Образует россыпи.

Титанит (сфен). Минерал, являющийся силикатом кальция и титана — $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$. Встречается в виде отдельных кристаллов, вросших в породу, или в виде друз по трещинам. Иногда образует зернистые агрегаты.

Сингония — моноклиная. Кристаллы — в виде уплощенных конвертообразных призм, имеющие в поперечном разрезе клиновидную форму; встречаются также таблицеобразные кристаллы. Часто наблюдаются двойники. Цвет — желтый, бурый, зеленый, иногда — черный, розовый или красный. Черта —

белая. Блеск — алмазовидный, жирный. Твердость 5—6. Спайность — ясная по (110) или несовершенная. Уд. вес 3,29—3,56.

Оптические свойства: $n_g = 1,979 \div 2,054$; $n_m = 1,894 \div 1,935$; $n_p = 1,888 \div 1,918$; $n_g - n_p = 0,009$; $2V = 23 \div 34^\circ$

Диагностические признаки. Клиновидная форма кристаллов с острыми и тупыми углами между гранями, что отличает титанит от ряда похожих на него по желто-бурому цвету минералов. Полностью разлагается в H_2SO_4 . В пламени паяльной трубки сплавляется по краям в темное стекло. В горячей HCl разлагается частично.

Происхождение. Титанит встречается во многих магматических породах (гранитах, сиенитах и др.), пегматитах, в кристаллических сланцах, в скарнах, в апатитовых месторождениях среди нефелино-apatито-сфеновых пород на Кольском полуострове.

Практическое значение. Сфен служит сырьем для получения двуоксида титана, широко применяемой в качестве белого пигмента в титановых белилах.

Месторождения. Титанитовые месторождения находятся на Кольском полуострове и на Урале (Ильменские, Назямские и Шишимские горы).

б. Силикаты с изолированными группами тетраэдров в кристаллических структурах. В этом подклассе могут быть выделены:

силикаты с изолированными группами $[Si_2O_7]$ — диортосиликаты (соли диортокремневой кислоты $H_6Si_2O_7$);

силикаты с кольцевыми анионными радикалами: $[Si_3O_9]^{6-}$, $[Si_4O_{12}]^{8-}$, $[Si_6O_{18}]^{12-}$

Силикаты с изолированными группами $[Si_2O_7]$ — диортосиликаты. От ортосиликатов они отличаются тем, что в их структуре имеются обособленные пары кремнекислородных тетраэдров, содержащие по одному общему атому кислорода. В числе катионов этих силикатов наблюдаются ионы преимущественно с большими радиусами: Ca, Na, Ce, La, Se, Pb, Ba, K, а в сложных соединениях — в комбинации с Al, Mg, Be, Zn. Среди основных солей имеются и простые силикаты Zn и Be.

Диортосиликаты имеют много общих признаков с ортосиликатами — высокий удельный вес (обычно выше 3), высокое преломление ($n = 1,65$ и более) и т. д.

Твердость и кислотоустойчивость повышаются с увеличением содержания Al и Be. При наличии Fe и близких к нему элементов минералы данной группы бывают часто интенсивно окрашенными.

К силикатам с изолированными группами $[Si_2O_7]$ относятся: эпидот — $Ca_2(Al, Fe)_3(OH)O[Si_2O_7][SiO_4]$ группа эпидота
геленит — $Ca_2Al[AlSiO_7]$
окерманит — $Ca_2Mg[Si_2O_7]$ } группа меллита

Группа эпидота. Эпидот имеет несколько разновидностей, химический состав которых слегка варьирует в зависимости от соотношения алюминия и железа. Маложелезистые разновидности называются цоизитами, а с большим содержанием железа — *собственно эпидотами* или *фистацитами*. Согласно структурным исследованиям Н. В. Белова, общая формула их $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{OH})\text{O}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$, т. е. в кристаллических структурах присутствует радикал $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$

В группу эпидота входят: эпидот, цоизит, ортит, ильваит и др. Наибольшим распространением из них пользуется эпидот.

Эпидот — $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{OH})\text{O}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$. Является минералом, относящимся к водным силикатам сложного состава.

Сингония — моноклинная. Кристаллы — обычно хорошо образованные: призматические, шестоватые с большим количеством простых форм (рис. 129). На гранях кристаллов — грубая штриховка. Часто встречаются двойники. Агрегаты — друзы, сплошные зернистые, радиальнолучистые, параллельно-шестоватые, плотные. Образует псевдоморфозы по другим минералам. Цвет — зеленый различных оттенков (часто фисташково-зеленый), желтый, реже — черный, серый, бесцветный (клиноцоизит). Блеск — стеклянный, сильный. Твердость 6,5. Спайность — совершенная по (001) и несовершенная по (100). Уд. вес 3,35—3,45.

Оптические свойства: $n_g = 1,74 \div 1,78$; $n_m = 1,73—1,77$; $n_p = 1,72 \div 1,73$; $n_g - n_p = 0,018 \div 0,051$; $2V = 89 \div 68^\circ$.

Диагностические признаки. Обычно фисташково-зеленый (желтовато-зеленый) цвет, призматический облик кристаллов со штриховкой на гранях. В пламени паяльной трубки плавится вспучиваясь.

Происхождение. Метаморфическое, широко распространено в метаморфических гидротермально измененных, богатых кальцием породах (например, образуется в результате разложения основных плагиоклазов). Обычно встречается в контактных зонах, отчасти — в скарнах.

Практическое значение. Эпидот иногда применяется как дешевый самоцвет в ювелирном деле. Он является порообразующим минералом многих гидротермально измененных основных пород (зеленые сланцы).

Месторождения. Месторождения эпидота довольно многочисленны и находятся в основном на Южном Урале.

Группа мелилита. Минералы, входящие в эту группу, представляют собой изоморфный ряд силикатов, образующих в широких пределах твердые растворы. Наиболее распространенными

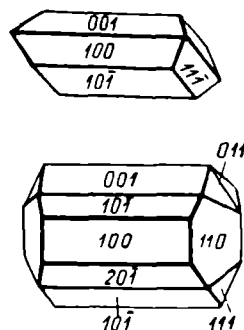


Рис. 129. Кристаллы эпидота

являются *геленит* — $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ и *окерманит* — $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$, в чистом виде обнаруживаемые в доменных шлаках. Изоморфизм создается замещением в структуре окерманита иона Mg ионом Al при одновременном замещении одного иона Si ионом Al, чем достигается электростатическая нейтральность структуры.

Сингония мелилитов — тетрагональная. Кристаллы — таблитчатые короткие тетрагональные призмы с неясной спайностью по (100) и (001); иногда наблюдаются крестообразные двойники. Агрегаты — зернистые, лучистые. Блеск — стеклянный. Твердость 5—6. Уд. вес 2,9—3,1.

Оптические свойства. Для геленита $n_0 = 1,669$; $n_e = 1,658$; $n_e - n_0 = 0,011$. Одноосный отрицательный. Для окерманита $n_0 = 1,632$; $n_e = 1,639$; $n_e - n_0 = 0,007$.

Диагностические признаки. Минералы группы мелилита распознаются лишь по оптическим константам — одноосности, показателям преломления, низкому двупреломлению.

Происхождение. Встречаются относительно редко. Образуются (геленит) в контактно-метасоматических образованиях среди известняков. Мелилиты в виде мелких включений встречаются в сильно основных эффузивных щелочных породах (мелилитовые базальты). Кроме того, образуются в шлаках металлургических печей.

Практическое значение. Не имеют.

в. Силикаты с кольцевыми анионными радикалами: $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$. Кристаллические решетки этих силикатов содержат изолированные группы тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, связанных в кольца. Такие кольцевые группировки могут состоять из трех, четырех и шести тетраэдров. Их комплексные радикалы соответственно будут: $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$. По своим свойствам кольцевые силикаты занимают промежуточное положение между каркасными алюмосиликатами и ортосиликатами. Мы рассмотрим только силикаты с изолированными кольцевыми группами $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$:

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

кордиерит — $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$;

турмалин — $\text{Na}(\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_3[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_3]$.

Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Он обычно содержит примеси Na, Li, Cs, Fe и других элементов.

Встречаются красиво окрашенные прозрачные разновидности берилла: *аквамарин* — синевато-голубой, голубовато-зеленый (цвет морской воды); *изумруд* — ярко-зеленый; *воробьевит* — розовый.

Сингония — гексагональная. Кристаллы — призматические (шестигранные призмы), столбчатые, часто очень крупные. Агрегаты — друзы, шестоватые, лучистые, зернистые, сплошные. Цвет — зеленовато-белый, желтый, желтовато-зеленый.

Черта — белая. Блеск — стеклянный. Твердость 7,5—8. Хрупок. Спайность — несовершенная. Излом — неровный, раковистый. Уд. вес 2,63—2,91.

Оптические свойства: $n_o = 1,568 \div 1,602$; $n_e = 1,564 \div 1,595$; $n_o - n_e = 0,004 \div 0,008$. Оптически отрицателен.

Диагностические признаки. Призматический облик кристаллов, часто зеленовато- и голубовато-белый цвет, высокая твердость, достигающая 7,5—8 (отличие от похожего апатита, у которого твердость равна 5). В пламени паяльной трубки не плавится, в кислотах не растворяется.

Происхождение. Пневматолитическое, встречается в пегматитовых жилах и в грейзенах.

Практическое значение. Непрозрачные разновидности берилла используют для получения окиси бериллия и металлического бериллия. Прозрачные разновидности (аквамарин, изумруд, воробьевит, гелиодор) служат драгоценными камнями первого и второго классов.

Месторождения. На Урале и в Забайкалье.

Кордиерит $(Mg, Fe)_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$. Иногда содержит в твердом растворе незначительное количество избыточного SiO_2 , щелочей и воды.

Сингония — ромбическая. Хорошо образованные кристаллы редки. Обычно образует агрегаты — сплошные массы или неправильной формы вкрапленные зерна. Цвет — бесцветный, желтовато-белый, бурый, чаще — различных оттенков синий и фиолетовый. Блеск — стеклянный. Твердость 7—7,5. Хрупок. Спайность — средняя по (010) и несовершенная по (100) и (001). Излом — раковистый. Уд. вес 2,60—2,66.

Оптические свойства: $n_g = 1,541 \div 1,548$; $n_m = 1,539 \div 1,547$; $n_p = 1,534 \div 1,542$; $n_g - n_p = 0,005 \div 0,011$; $2V$ варьирует даже в пределах одного и того же кристалла; обычно $2V = 40 \div 80^\circ$

В кристаллах и толстых шлифах кордиерит плеохроирует от светло-синего до желтого.

Диагностические признаки. Раковистый излом, часты синеватые оттенки окраски, стеклянный блеск. От похожего кварца кордиерит отличается спайностью, оптическими константами (двуосностью) и лимонно-желтыми плеохроическими двориками вокруг включений. От сапфира он отличается меньшей твердостью. В пламени паяльной трубки не плавится или плавится с трудом. В кислотах не разлагается. С $Co(NO_3)_2$ дает реакцию на Al.

Происхождение. Кордиерит — это типичный метаморфический минерал. Он встречается в гнейсах, кристаллических сланцах, иногда в лавах и пегматитах, а также в виде гальки в россыпях.

Практическое значение. Кордиерит иногда используется как недорогой самоцвет. Он отличается очень малым

коэффициентом термического расширения, благодаря чему в технике стали широко применять керамические изделия с высоким содержанием кордиерита.

Месторождения. Кордиерит обнаружен в Восточном Забайкалье, на Урале (в окрестностях с. Мурзинки) и в других местах.

Группа турмалина. К силикатам кольцевой структуры относятся также весьма сложные по химическому составу боросиликаты алюминия, входящие в группу турмалина. Различают магнезиальные и железистые турмалины, а также более сложные, представляющие собой изоморфные твердые растворы, компонентами которых являются *шерл* (железистый турмалин), *дравит* (магнезиальный турмалин), *рубеллит* (литиевый турмалин).

По данным Н. В. Белова и Е. Н. Беловой, структура турмалина в основном складывается из двухслойными кольцевыми радикалами типа $A_{12}O_{30}$, где половина положений А занята ионами Si^{4+} , а другая половина — Al^{3+} и B^{3+} . Структурная формула турмалина следующая:

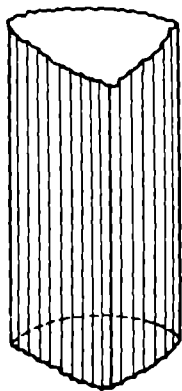
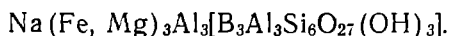


Рис. 130. Кристалл турмалина с вертикальной штриховкой на гранях призмы (схематический рисунок)

Сингония — тригональная. Кристаллы — призматические, тонкоигольчатые, бочонкообразные. На гранях призмы — вертикальная штриховка. Поперечное сечение кристаллов — сферический треугольник (рис. 130). Агрегаты — лучистые («турмалиновые солнца»), шестоватые, спутанно-игольчатые, волокнистые, реже — сплошные, зернистые. Цвет — черный, бурый, зеленый, желтый, розовый, синий и др. Черта — белая. Блеск — стеклянный. Твердость 7—7,5. Спайность — отсутствует или несовершенная. Излом — неровный. Уд. вес 2,90—3,25.

Оптические свойства. Для дравита $n_o = 1,635$; $n_e = 1,614$; $n_o - n_e = 0,021$. Для шерла $n_o = 1,698$; $n_e = 1,658$; $n_o - n_e = 0,020 \div 0,040$. Оптически отрицательны.

Диагностические признаки. Призматические кристаллы с вертикальной штриховкой на гранях, призмы с характерным поперечным сечением в виде сферического треугольника. Отсутствие спайности. Иногда полихромность — различная окраска в разных концах кристаллов или зональная окраска. Обладают пиро- и пьезоэлектричеством. В смеси с CaF_2 и $KHSO_4$ дают реакцию на бор (зеленое окрашивание пламени). В кислотах не разлагаются.

Происхождение. Пневматолитическое (в пегматитовых жилах и грейзенах), гидротермальное (в кварцевых жилах) и метаморфическое (в кристаллических сланцах).

Практическое значение. Драгоценный камень (рубеллит) используется в оптике и радиотехнике.

Месторождения. Пегматитовые жилы ряда месторождений Свердловской области (Липовка, Шайтанка, Мурзинка, Сарапулка и др.) и Борщовочный кряж в Забайкалье. В Калбинском хребте (Казахстан), Туркестанском хребте (Средняя Азия) и в Карелии.

г. *Силикаты с непрерывными цепочками тетраэдров в кристаллических структурах (метасиликаты)*. В основе силикатов, выделяемых в этот подкласс, лежат кремнекислородные цепочки — сочленение кислородных тетраэдров, в которых два атома кислорода связаны с кремнием полностью, а два другие — лишь наполовину. Сочленение в структуру кристалла совершается за счет свободной валентности кислорода посредством катионов Mg, Fe, Ca, Na, иногда Li, а также Al, Fe³⁺. Радикалом метасиликатов с цепочечным строением служит бесконечная цепочка из кремнекислородных тетраэдров с радикалом [Si₂O₆]⁴⁻ или [SiO₃]²⁻ и более сложные. Среди анионов в цепочечных силикатах, кроме [SiO₄]⁴⁻, иногда может быть [AlO₄]³⁻, а также [OH]¹⁻, F¹⁻ и Cl¹⁻.

Главнейшими представителями цепочечных силикатов являются пироксены. Состав пироксенов может быть легко выведен из формулы диопсида CaMg[Si₂O₆] путем изоморфного замещения кальция натрием, а магния — железом и алюминием. Пироксены являются преимущественно породообразующими минералами и возникли, главным образом, магматическим путем.

В отличие от ортосиликатов, в метасиликатах большую роль играет кальций.

Главные представители цепочечных силикатов (группы пироксена) следующие:

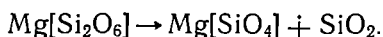
- энстатит — Mg₂[Si₂O₆];
- гиперстен — (Mg, Fe)₂[Si₂O₆];
- диопсид — Ca, Mg[Si₂O₆];
- авгит — Ca (Mg, Fe)[Si₂O₆];
- эгирин — Na Fe³⁺[Si₂O₆].

Энстатит Mg₂[Si₂O₆]. Содержит примеси FeO, но не более 5%. Обычно встречается в горных породах в виде удлинённых зерен неправильной формы. Разности, содержащие от 5 до 14% FeO (25% FeSiO₃), называют *бронзитами*.

Сингония — ромбическая. Правильные кристаллы редки, имеют призматический, реже — таблитчатый облик. Цвет — бесцветный, серовато-белый с зеленоватым оттенком, реже — буровато-зеленый. Блеск — стеклянный. Твердость 5,5. Спайность — средняя по призме (110), угол между плоскостями спайности 85°. Уд. вес 3,1—3,3 (повышается с увеличением содержания FeO).

Оптические свойства: $n_g = 1,665 \div 1,680$; $n_m = 1,659$; $n_p = 1,656 \div 1,67$; $n_g - n_p = 0,009 \div 0,010$; $2V = 70 \div 90^\circ$; $cN_g = 0^\circ$.

Диагностические признаки. С достоверностью определяется лишь по оптическим константам. От моноклинных пироксенов энстатит отличается прямым углом погасания, иногда — слабым плеохроизмом, а от гиперстена — оптическим знаком и углом оптических осей. В пламени паяльной трубки не плавится. В кислотах не растворяется. При вторичном изменении переходит в роговую обманку или антигорит. При нагреве до 1140°C энстатит переходит в моноклинную модификацию — клиноэнстатит, а при температуре 1537°C распадается на оливин и кристобалит по реакции:



Происхождение. Энстатит является обычной составной частью многих основных изверженных пород и кристаллических сланцев. Встречается он также на контактах.

Практическое значение. В последнее время нашли применение энстатит-кордиеритовые фарфоры.

Месторождения. Горные породы, содержащие энстатит, широко распространены на Урале, Северном Кавказе, в Закавказье, Сибири и других местах Советского Союза.

Гиперстен (Mg,Fe) $_2$ $[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Содержит больше 14% FeO. По многим физическим свойствам похож на энстатит, от которого отличается более высокими показателями преломления: $n_g = 1,69 \div 1,78$; $n_m = 1,68 \div 1,76$; $n_p = 1,69 \div 1,75$; $n_g - n_p = 0,010 \div 0,018$ (в зависимости от содержания FeO), $2V = 80 \div 48^\circ$. Плеохроирует.

Сингония — ромбическая. В отличие от энстатита, довольно часто встречается в кристаллах, имеющих короткопризматический облик, несколько удлиненный по вертикали. Реже кристаллы гиперстена имеют таблитчатый облик. Цвет — зеленый до зеленовато- или буровато-черного. Блеск — стеклянный. Твердость 5—6. Спайность — средняя по призме (110). Уд. вес 3,3—3,5.

Диагностические признаки. От похожего энстатита гиперстен отличается более высокими показателями преломления и плеохроизмом. В HCl частично разлагается.

Происхождение. Это обычный минерал многих основных изверженных пород, а также некоторых метаморфических пород — гнейсов. Разрушаясь, переходит в тальк.

Практическое значение. Не имеет.

Диопсид — $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Разновидности с высоким содержанием FeO называются *геденбергитами*. Чистый геденбергит имеет формулу $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

Сингония — моноклинная. Кристаллы — короткостолбчатые призматические; встречаются сравнительно редко. Часты двойники по (100) и (102). Агрегаты — зернистые, шестова-

тые, радиальнолучистые. Цвет — грязно-зеленый или серовато-зеленый, реже — белый. Черта — зеленая. Блеск — стеклянный. Твердость 5,5—6. Хрупок. Спайность — средняя по призме (110) с углом 87° . Иногда наблюдается отдельность по (010). Уд. вес 3,27—3,38.

Оптические свойства: $n_g = 1,694$; $n_m = 1,671$; $n_p = 1,664$; $n_g - n_p = 0,030$; $2V = 54 \div 60^\circ$; $cN_g = 35 \div 48^\circ$.

Диагностические признаки. В кристаллах диопсид определяется по их короткостолбчатой форме и серовато-зеленому цвету. Точное определение производится по оптическим константам и химическим анализом. В пламени паяльной трубки плавится с трупом. В кислотах почти не разлагается.

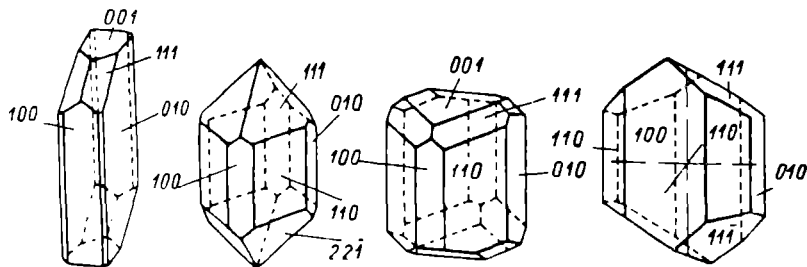


Рис. 131. Кристаллы авгита

Происхождение. Магматическое (широко распространенный породообразующий минерал основных и ультраосновных магматических пород) и контактно-метасоматическое (в скарнах и роговиках).

Практическое значение. Диопсид кристаллизуется при искусственном изготовлении (плавленные белые каменные облицовочные материалы).

Месторождения. Магматические и контактно-метасоматические породы (скарны, роговики), содержащие диопсид, широко распространены на Южном Урале, в Средней Азии, Сибири и других местах Советского Союза.

Авгит — $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Обычно содержит Fe_2O_3 и Al_2O_3 . Разность, богатая Na_2O и Fe_2O , называется *эгирином-авгитом*, а разность, обогащенная TiO_2 и Al_2O_3 , *титан-авгитом*.

Сингония — моноклинная. Кристаллы — короткостолбчатые, таблитчатые, реже — изометрические (рис. 131). Для разрезов кристаллов характерны восьмиугольники с более или менее одинаково развитыми сторонами. Часто характерны полисинтетические двойники. Агрегаты — зернистые. Цвет — черный, зеленовато- и буровато-черный, реже — темно-зеленый или бурый. Блеск — стеклянный. Твердость 5—6. Спайность — средняя по призме (110). Часто отдельность по (100). Уд. вес 3,2—3,6.

Оптические свойства: $n_g = 1,710 \div 1,724$; $n_m = 1,692 \div 1,706$; $n_p = 1,685 \div 1,700$; $n_g - n_p = 0,029$; $2V = 50 \div 60^\circ$ Угол погасания $38-60^\circ$ Слабо плеохроирует.

Диагностические признаки. Отдельные кристаллы определяются по короткостолбчатой и таблитчатой форме и окраске (различной интенсивности и оттенков зеленой) Выветрелый авгит обычно покрыт налетом ржавчины. Точная диагностика производится по оптическим константам и химическому анализу. В пламени паяльной трубки плавится с трудом. В кислотах не растворяется.

Происхождение. Магматическое (породообразующий минерал жильных, излившихся и интрузивных основных пород) и контактное — в известняках.

Практическое значение. Пока не имеет.

Эгирин (акмит) — $\text{NaFe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Образует изоморфные ряды с авгитом (эгирин-авгит), диопсидом (эгирии-диопсид), геденбергимом (эгирин-геденбергит).

Сингония — моноклинная. Кристаллы — длинные призматические, столбчатые, игольчатые с вертикальной штриховкой или бороздами на гранях. Двойники — по (100), часто полисинтетические. Агрегаты — шестоватые, радиальнолучистые, звездчатые. Цвет — зеленовато-черный, темно-зеленый, бурый, красновато-бурый (акмит). Черта — светло-зеленая. Блеск — стеклянный. Твердость 3,5—6. Хрупок. Спайность — средняя по призме (110) под углом 87° Иногда отдельность по (010) и (001). Излом — неровный. Уд. вес 3,43—3,60.

Оптические свойства: $n_g = 1,787$; $n_m = 1,768$; $n_p = 1,742$; $n_g - n_p = 0,045$; $2V = 46 \div 66^\circ$; $cN_g = 95^\circ$. Удлинение (—). Сильный плеохроизм. Схема абсорбции: $N_p > N_m > N_g$ (обратная).

Диагностические признаки. Столбчатый облик кристаллов, темно-зеленый или зеленовато-черный цвет, ассоциация с щелочными силикатами (нефелином, полевыми шпатами, щелочными амфиболами). От похожего турмалина отличается более низкой твердостью и цветом черты. В пламени паяльной трубки легко плавится в черный блестящий магнитный королек и окрашивает пламя в желтый цвет (Na). Кислоты на него действуют слабо.

Происхождение. Породообразующий минерал богатых щелочами интрузивных и эффузивных пород (нефелиновых сиенитов, фонолитов и др.). Встречается также в пегматитах нефелиновых сиенитов.

Практическое значение. Не имеет.

Месторождения. В Вишневых и Ильменских горах на Урале.

д. *Силикаты с анионными лентами* $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$. К ним относится группа минералов, которым некоторые ученые дают название пироксеноидов. Эмпирические химические формулы их близки к

формулам пироксенов. Однако, как показали исследования последних лет, по структуре и по ряду свойств эти минералы значительно отличаются от пироксенов. Примером пироксеноидов могут служить:

волластонит (дочатый шпат) — $\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$;

родонит — $(\text{MnCa})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

Волластонит (дочатый шпат) — $\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Минерал, названный в честь известного английского естествоиспытателя Волластона.

Сингония — моноклинная. Кристаллы — удлиненные таблитчатые, короткопризматические. Двойники — по (100) (001). Агрегаты — лучистые, шестоватые, сплошные, плотные. Цвет — белый с сероватым или красноватым оттенком. Черта — белая. Блеск — стеклянный, на плоскостях спайности — с перламутровым отливом. Твердость 4,5—6. Хрупок. Спайность — совершенная по (100) и средняя по (001) с углом 74° . Излом — неровный. Уд. вес 2,78—2,91.

Оптические свойства: $n_g = 1,631 \div 1,635$; $n_m = 1,623 \div 1,633$; $n_p = 1,616 \div 1,621$; $n_g - n_p = 0,15$; $2V \approx 40^\circ$; $cN_p = 32^\circ$.

Диагностические признаки. Белый или серовато-белый цвет, радиально-шестоватая форма агрегатов, совершенная спайность в одном направлении и парагенезис с известковыми гранатами, кальцитом, тремолитом и другими контактными минералами.

Происхождение. Контактно-метасоматическое. Обычно встречается на контакте кислой магмы с известняками (в скарнах).

Практическое значение. Применяется в производстве тонкой керамики и для выработки минеральной шерсти (звуко- и теплоизоляционный материал).

Месторождения. Турьинские рудники и Гумбейское месторождение на Урале, месторождение Аксоран в Центральном Казахстане.

Родонит (орлец) — $(\text{MnCa})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Обычно содержит примеси CaO и FeO .

Сингония — триклинная. Кристаллы — встречаются редко, обычно образует сплошные зернистые или плотные агрегаты. Цвет — розовый, розовато-серый, часто с черными прожилками и пятнами окислов марганца (MnO_2). Черта — белая. Блеск — стеклянный. Твердость 5—5,5. Хрупок. Спайность — совершенная по (100) и (010). Излом — раковистый до неровного. Уд. вес 3,40—3,75.

Оптические свойства: $n_g = 1,730 \div 1,744$; $n_m = 1,726 \div 1,740$; $n_p = 1,721 \div 1,758$; $n_g - n_p = 0,009 \div 0,004$; $2V = 70 \div 76^\circ$.

Диагностические признаки. Разных оттенков розовый цвет и черные примазки окислов марганца. В пламени

паяльной трубки дает фиолетовый перл буры в окислительном пламени.

Происхождение. Метаморфическое (в метаморфических сланцах) и контактно-метасоматическое.

Практическое значение. Ценный поделочный и облицовочный камень. Так, на станции «Маяковская» Московского метрополитена в отделке колонн исключительно удачно сочетание нержавеющей стали и родонита.

Родонит служит рудой для изготовления марганца.

Месторождения. Близ дер. Малое Седельниково в Свердловской области и во многих местах Магнитогорского района на Урале.

е. Силикаты с непрерывными поясами (лентами) тетраэдров в кристаллических структурах. К ним относятся силикаты, в основе структуры которых наблюдаются обособленные пояса или ленты, представляющие собой сдвоенные цепочки. Радикал для данного типа силикатов $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$. В каждом кольце ленты присутствует один ион OH^{1-} , иногда Cl^{1-} , F^{1-} и O^{2-} , дополняющие формулу до метасиликата.

Наиболее распространенными представителями ленточных силикатов являются амфиболы, которые по ряду свойств (удельному весу, твердости, оптическим свойствам и т. д.) очень близки к описанным выше пироксенам.

Отличить амфиболы от пироксенов можно по следующим признакам:

| А м ф и б о л ы | П и р о к с е н ы |
|--|---|
| 1. Угол спайности — около 124° . | 1. Угол спайности — около 90° . |
| 2. Кристаллы обычно длинно-призматические. | 2. Кристаллы обычно коротко-призматические. |
| 3. Обычно ясно окрашены и плеохроируют. | 3. Обычно слабо окрашены и слабо плеохроируют. |
| 4. Максимальный угол погасания в вертикальной зоне $0-25^\circ$ (за исключением некоторых щелочных разновидностей с характерной окраской). | 4. Максимальный угол погасания в вертикальной зоне $30-54^\circ$ (за исключением некоторых щелочных разновидностей с характерной окраской). |
| 5. В большинстве случаев оптически отрицательны. | 5. В большинстве случаев оптически положительны. |
| 6. Переходят в хлорит и т. д. (в пироксен — только после плавления). | 6. Переходят в амфибол и т. д. |

В генетическом отношении амфиболы отличаются от пироксенов тем, что они образуются при более низких температурах, в результате чего в молекуле амфиболов присутствуют ионы F^{1-} , Cl^{1-} и OH^{1-} .

Амфиболы являются широко распространенными порообразующими минералами магматических и метаморфических пород. Общее количество амфиболов в земной коре достигает 10% по весу; при этом наиболее распространены в природе железомagneзиальные амфиболы. По сингонии они разделяются на две подгруппы:

моноклинные амфиболы

тремолит — $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$;

актинолит — $\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})_5(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$;

обыкновенная роговая обманка — $(\text{Ca, Na})_2(\text{Mg, Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_5(\text{OH, F})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$;

ромбические амфиболы

антофиллит — $(\text{Mg, Fe})_7(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$.

Ромбические амфиболы являются сравнительно редкими минералами.

Тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$. В виде примеси содержит незначительные количества FeO, Na_2O , Al_2O_3 и др. Тонковолокнистая разновидность тремолита называется *тремолит-асбестом*, а плотная скрытокристаллическая — *нефритом*.

Сингония — моноклидная. Кристаллы — длиннопризматические, игольчатые, волосовидные, вытянутые по оси С. Агрегаты — тонколучистые, шестоватые, волокнистые, войлокоподобные, плотные. Цвет — белый, серый до темно-серого, светло-зеленый, желтоватый, иногда бесцветен. Черта — бесцветная, белая, сероватая. Блеск — стеклянный, шелковистый, перламутровый. Твердость 5,5—6. Тремолит хрупок. Нефрит очень вязкий и обладает повышенной твердостью (7). Спайность — совершенная по призме (110) под углом 124° . Излом — занозистый. Уд. вес 2,9—3,1.

Оптические свойства: $n_g = 1,624$; $n_m = 1,619$; $n_p = 1,599$; $n_g - n_p = 0,025$; $2V = 81^\circ$; $cN_g = 16^\circ$

Диагностические признаки. Длиннопризматические, игольчатые кристаллы серовато-белого или светло-зеленого цвета, большая хрупкость, занозистый излом в агрегатах. От похожего актинолита тремолит отличается светлой окраской. Для нефрита характерна большая вязкость и светлая окраска. В пламени паяльной трубки плавится с трудом. В кислотах не растворяется.

Происхождение. Метаморфические. Образуется в контактах магматических пород с известняками и доломитами (в скарнах), в кристаллических сланцах и роговиках.

Практическое значение. Нефрит используется как поделочный камень, а тремолит-асбест — для изготовления кислотоупорных фильтров и иных целей.

Месторождения. На Южном Урале, в Юго-Западном Прибайкалье и во многих других местах.

Актинолит (лучистый камень) — $\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})_5(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$. От тремолита он отличается повышенным содержанием железа.

По физическим свойствам актинолит близок к тремолиту, от которого отличается более темной, имеющей разные оттенки, зеленой окраской и оптическими свойствами, которые несколько варьируют в зависимости от содержания железа. Тонковолокнистая разновидность актинолита называется *актинолит-асбестом* (*амиант*), плотная скрытокристаллическая разновидность — *нефритом*.

Оптические свойства: $n_g = 1,640$; $n_m = 1,630$; $n_p = 1,614$; $n_g - n_p = 0,026$. Слабо плеохроирует в желтовато-зеленых тонах.

По происхождению и применению актинолит подобен тремолиту.

Месторождения. На Урале в районе Свердловска и Златоуста. Месторождения нефрита известны в Саянском хребте и в Средней Азии.

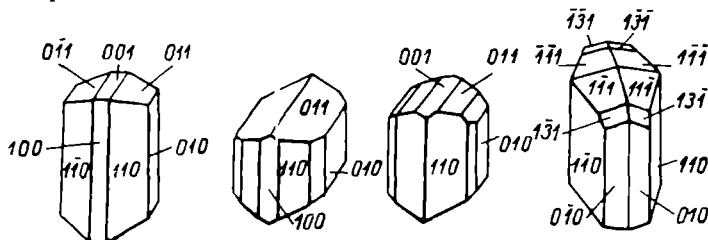


Рис. 132. Кристаллы обыкновенной роговой обманки

Обыкновенная роговая обманка — $(Ca, Na)_2(Mg, Fe^{2+})(Fe^{3+}, Al)_5(OH, F)_2[Si_8O_{22}]$. Химический состав ее весьма сложен и изменчив (широко развиты изоморфные замещения).

Сингония — моноклинная. Кристаллы — призматические, столбчатые, реже — изометрические (рис. 132). Агрегаты — шестоватые, зернистые. Цвет — зеленый или бурый различных оттенков, до черного; реже — голубоватый, темно-синий. Черта — зеленоватая. Блеск — стеклянный, шелковистый, на плоскостях спайности — металлоидный. Твердость 5,5—6. Хрупкая. Спайность — совершенная по призме (110) под углом 124° . Излом — занозистый. Уд. вес 3,1—3,3.

Оптические свойства: $n_g = 1,65 \div 1,69$; $n_p = 1,63 \div 1,66$; $n_g - n_p = 0,019 \div 0,020$; $2V \approx 80^\circ$; $cN_g = 16-23^\circ$. Плеохроирует: n_g — желто-зеленый, n_m — бледно-зеленый, n_p — зеленовато-желтый. Схема абсорбции: $N_g \gg N_m > N_p$.

Диагностические признаки. Призматические, столбчатые кристаллы зеленого, бурого или черного цвета, спайность под углом 124° . Поверхность минерала часто напоминает поверхность рога.

Происхождение. Магматическое и метаморфическое. Обыкновенная роговая обманка — это породообразующий минерал многих магматических и метаморфических пород.

Антофиллит — $(\text{Mg, Fe})_7(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$. Это минерал, относящийся к ромбическим амфиболам.

Сингония — ромбическая. Кристаллы — лучистые, игольчатые. Твердость 5,5—6,0. Уд. вес 2,9—3,2.

Оптические свойства: $n_g = 1,597$; $n_p = 1,584$; $n_g - n_p = 0,013$.

Происхождение. Метаморфическое.

Практическое значение. Не имеет.

ж. Слоистые (листоватые) силикаты — силикаты с бесконечными слоями или листами кремнекислородных тетраэдров $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ К ним относятся слюдоподобные силикаты, структурной основой которых служат кремнекислородные листы либо слои гексагонального или псевдогексагонального строения. Кремнекислородные тетраэдры в слоях соединены вершинами в бесконечную группировку с формулой $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$. Кремнекислородные слои связываются друг с другом катионами; главными из них являются Mg^{2+} и Al^{3+} ; при этом Mg^{2+} часто замещается Fe^{2+} , Ni^{2+} , реже Mn^{2+} . Иногда место Al^{3+} занимает Fe^{3+} , реже Cr^{3+} или V^{3+} . В тех случаях, когда в радикале $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ часть ионов Si замещается ионами Al^{3+} (тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ частично заменены $[\text{AlO}_4]$), в состав минерала входят дополнительные крупные катионы K^{1+} , реже Na^{1+} и Ca^{2+} , а также молекулы воды. Эти дополнительные катионы расположены в виде связующих структурных элементов между кремнекислородными слоями и ионами, которые имеют с ними непосредственную связь.

Весьма характерно для слюдоподобных минералов наличие в их составе гидроксильной группы $[\text{OH}]$, нередко вместе с F. В химическом отношении эти минералы, таким образом, являются гидроксилсодержащими силикатами Mg, Fe, K и некоторых других элементов.

Физические свойства минералов данного класса находятся в прямой зависимости от их структуры. Наиболее характерное свойство всех слюдоподобных силикатов — совершенная спайность параллельно плоскости третьего пинакоида (001), благодаря чему они легко расщепляются на тонкие листочки или чешуйки. Объясняется это тем, что связь внутри кремнекислородных слоев намного прочнее, чем между отдельными кремнекислородными слоями, где она осуществляется в основном катионами. Так, например, в структуре мусковита связующими являются катионы K^{1+} , и расщепление на отдельные слои происходит здесь параллельно слоям, сложенным ионами K^{1+}

Главные представители слоистых силикатов следующие:

| | |
|---|---------------|
| мусковит — $\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$; | } группа слюд |
| биотит — $\text{K}(\text{Mg, Fe})_3(\text{OH, F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$; | |
| флогопит — $\text{KMg}_3(\text{OH, F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$; | |
| лепидолит — $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}(\text{F, OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$; | |
| талк — $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$; | |
| пирофиллит — $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$; | |

каолинит — $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$;
 галлузит — $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 монтмориллонит — $(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
 аллофан — $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$;
 хлорит (пеннин) — $(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Al}(\text{OH})_8\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$;
 серпентин (змеевик) — $\text{Mg}_6(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$;
 глауконит — $\text{KMg}(\text{Fe}, \text{Al})_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 вермикулит —
 — $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{OH})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

} группа гидрослюд

Мусковит (белая калийная слюда) — $\text{KAi}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$.
 У мусковита 25% атомов кремния в слоистых радикалах замещается атомами алюминия. Разновидности мусковита:

серпидит — тонкочешуйчатая или волокнистая разновидность с шелковистым блеском; часто образуется за счет выветривания полевого шпата;

фуксит — хромовая слюда изумрудно-зеленого цвета.

Сингония — моноклиная. Кристаллы — таблитчатые либо пластинчатые с псевдогексагональным или ромбовидным сечением. Двойники часты — по слюдяному закону. Агрегаты — сплошные листовато-зернистые или чешуйчатые. Цвет — бесцветный, часто с желтоватым, сероватым, зеленоватым оттенками. Блеск — стеклянный, на плоскостях спайности — перламутровый, серебристый. Твердость 2—3, обладает гибкостью. Спайность — весьма совершенная по (001). Уд. вес 2,76—3,10.

Оптические свойства: $n_g = 1,588 \div 1,615$; $n_m = 1,582 \div 1,611$; $n_p = 1,552 \div 1,572$; $n_g - n_p = 0,036 \div 0,040$; $2V = 30 \div 45^\circ$.

Диагностические признаки. Весьма совершенная спайность по (001), светлая окраска, перламутровый или серебристый блеск, легкая расщепляемость на тонкие упругие прозрачные пластинки.

Происхождение. Широко распространенный минерал магматических и метаморфических пород. Крупные кристаллы, размером до 1 м в поперечнике, встречаются в пегматитах.

Практическое значение. Мусковит используется как диэлектрик в электропромышленности. Особенно ценно в нем сочетание теплоизоляционных, электроизоляционных свойств и теплостойкости. Мелкие обрезки мусковита проклеивают шеллаком и получают электроизоляционный материал, называемый *миканитом*.

Месторождения. В гранитных пегматитах Северной Карелии, Восточной Сибири (Мамское и Канское месторождения), на Урале (район Кыштыма)

Биотит (черная железисто-магнезиальная слюда) — $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH}, \text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$. Минерал, названный по имени французского ученого Био.

Сингония — моноклинная. Кристаллы — таблитчатые, псевдогексагональные, часто столбчатые, пирамидальные. Агрегаты — сплошные, пластинчато- и чешуйчато-зернистые, изредка — друзы. Цвет — черный, коричневый, бурый, иногда — с красноватым и зеленоватым оттенками. Блеск — стеклянный, на плоскостях спайности — с перламутровым отливом. Твердость 2—3. Спайность — весьма совершенная по (001). Уд. вес 3,02—3,12.

Оптические свойства: $n_g = n_m = 1,60 \div 1,66$; $n_p = 1,56 \div 1,60$; $n_g - n_p = 0,040 \div 0,060$; $2V$ не превышает 5° . Резко выраженный плеохроизм. Схема абсорбции: $N_g \geq N_m > N_p$.

Диагностические признаки. Весьма совершенная спайность по (001), черный или бурый цвет, непрозрачность в толстых пластинках (в тонких листочках просвечивает). Листочки гибки и упруги.

Происхождение. Важнейший породообразующий минерал многих магматических и метаморфических пород. Крупные кристаллы встречаются в пегматитах.

Практическое значение. Не имеет.

Флогопит (магнезиальная слюда) — $KMg_3(OH, F)_2[AlSi_3O_{10}]$. Обычно он ассоциирует с диопсидом, апатитом и кальцитом.

Сингония — моноклинная. Кристаллы — таблитчатые (псевдогексагональные), короткопризматические, иногда — усеченнопирамидальные. Двойники часты — по слюдяному закону. Агрегаты — листовато-пластинчатые, чешуйчатые. Цвет — бурый разных оттенков, иногда — бесцветный. Блеск — стеклянный, на плоскостях спайности — перламутровый. Твердость 2—3. Спайность — весьма совершенная по (001). Уд. вес 2,70—2,85.

Оптические свойства: $n_g = n_m = 1,565 \div 1,606$; $n_p = 1,535 \div 1,562$; $2V$ очень мал.

Диагностические признаки. Весьма совершенная спайность в одном направлении. Листочки гибки и упруги. От биотита флогопит отличается прозрачностью и более светлой окраской, от мусковита — меньшей упругостью в тонких листочках.

Происхождение. Контактно-метасоматическое, в пегматитовых жилах (обычно секущих доломитизированные известняки и серпентиниты) и метаморфическое (в кристаллических сланцах).

Практическое значение. Крупнокристаллические массы флогопита применяются в электротехнике как изоляционный материал.

Месторождения. Слюдянкие месторождения (Восточная Сибирь).

Тальк (стеатит) — $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$. Его разновидностью является *жировик* (горшечный или мыльный камень, агалит) — плотная разность талька.

Сингония — моноклинная. Кристаллы редки — таблитчатые, гексагонального и ромбического облика. Агрегаты — листоватые, чешуйчатые, плотные, иногда — шаровидные образования. Цвет — бледно-зеленый, белый с желтоватым, буроватым, зеленоватым оттенками. Блеск — стеклянный с перламутровым отливом, жирный. Твердость 1 (режется ножом). Хрупок. Спайность — весьма совершенная по (001). Листочки гибки, но не упруги. Уд. вес 2,7—2,8.

Оптические свойства: $n_g = 1,575 \div 1,590$; $n_p = 1,538 \div 1,545$; $n_g - n_p = 0,030 \div 0,050$; $2V = 0 \div 30^\circ$

Диагностические признаки. Низкая твердость (1), жирен на ощупь, светлая окраска, весьма совершенная спайность в одном направлении (у листоватых разновидностей). Листочки гибки, но не упруги. Огнеупорен (тальковый камень не плавится до 1300—1400°С).

Происхождение. Метаморфическое. Образуется вследствие гидротермального изменения ультраосновных пород.

Практическое значение. Кислото- и огнеупорный материал. Идет на изготовление электроизоляторов. Применяется в медицине, парфюмерии, бумажном и резиновом производствах, а также в сельском хозяйстве в качестве носителя отравляющих веществ, используемых в борьбе с вредителями растений.

Месторождения. Нижне-Исетское и Шабы на Среднем Урале.

Пирофиллит — $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$. Плотная разновидность пирофиллита называется *агальматолитом* (*пагодитом*).

Сингония — моноклинная. Кристаллы — таблитчатые. Агрегаты — пластинчато-лучистые (сферолиты), скрыточешуйчатые, плотные. Цвет — белый, яблочно-зеленый, серый, розоватый. Блеск — стеклянный с перламутровым отливом для пластинчатых агрегатов, иногда — мерцающий, матовый. Твердость 1—2. Спайность — весьма совершенная по (001). Листочки гибки, но не упруги. Уд. вес 2,8—2,9.

Оптические свойства: $n_g = 1,600$; $n_p = 1,552$; $n_g - n_p = 0,048$; $2V = 53 \div 62^\circ$

Диагностические признаки. Весьма совершенная спайность в одном направлении, низкая твердость (режется ножом), светлая окраска, перламутровый или мерцающий блеск. От похожего талька пирофиллит отличается реакцией с азотнокислым кобальтом, после прокалывания с которым синее. При нагреве очень увеличивается в объеме, белеет и ращепляется на тончайшие листочки.

Происхождение. Метаморфическое (в пирофиллитовых сланцах) и гидротермальное (в кварцевых жилах).

Практическое значение. Применяется для изготовления наконечников для форсунок. Обладает высокой огнеупорностью, не дает усадки. Агальматолит применяется в качестве поделочного камня.

Месторождения. Березовский рудник близ Свердловска, Овручские месторождения (УССР).

— **Каолинит** — $Al_2(OH)_4[Si_4O_{10}]$. Полиморфными модификациями каолинита являются *диккит* и *накрит*.

В основных чертах кристаллическая структура каолинита (рис. 133) складывается двухслойными плоскими пакетами; каждый пакет состоит из плоского слоя кремнекислородных тетраэдров и слоя, образованного атомами алюминия, кислорода, и гидроксильной группы.

В каолиновых минералах наблюдаются также явления изоморфных замещений. В результате встречаются разновидности этих минералов как с повышенным содержанием кремнезема, называемые *анаукситами*, так и более глиноземистые — *фолериты*.

Приводимые в табл. 24а данные показывают, как изменяется химический состав минералов в изоморфном ряду анауксит — каолинит — фолерит.

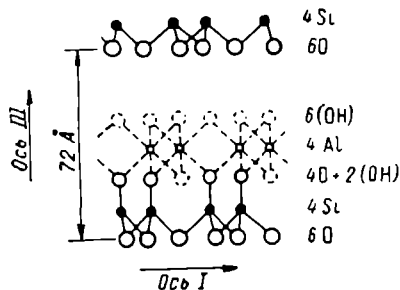


Рис. 133. Структура каолинита

Таблица 24а

Изменения химического состава минералов в изоморфном ряду анауксит — каолинит — фолерит

| Минералы | Формула $Al + Si = 24$ | Отношение $SiO_2 : Al_2O_3$ | Теоретический состав, % | | |
|----------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------|--------|
| | | | SiO_2 | Al_2O_3 | H_2O |
| Анауксит | $H_{22}Al_{10}Si_{11}O_{54}$ | 2,8 : 1 | 54,30 | 32,91 | 12,79 |
| Анауксит | $H_{23}Al_{11}Si_{13}O_{54}$ | 2,4 : 1 | — | — | — |
| Каолинит | $H_{24}Al_{12}Si_{12}O_{54}$ | 2,0 : 1 | 46,56 | 39,50 | 13,96 |
| Фолерит | $H_{25}Al_{13}Si_{11}O_{54}$ | 1,4 : 1 | 42,67 | 42,79 | 14,54 |

Данные табл. 24а указывают на возможность атомно-изоморфных замещений Al^{3+} на Si^{4+} в структуре. Для компенсации заряда и сохранения электронейтральности решетки параллельно должно идти замещение гидроксильных групп $(OH)^{-}$ кислородными атомами O^{2-} ; этот вывод находит подтверждение в результатах химических анализов, указывающих на пониженное содержание воды в анаукситах по сравнению с обычными каолинитами.

Весьма характерно поведение каолиновых минералов при нагреве. На кривых нагревания наблюдается одна эндотермическая остановка при $550-560^{\circ}C$ и две экзотермические: при $950-960$ и $1200-1250^{\circ}C$.

Сингония — моноклиная. Кристаллы — очень редки и очень мелки. Агрегаты — рыхлые, чешуйчатые, плотные, тонкозернистые, иногда — натечные. Цвет — белый, желтоватый, красноватый, буроватый, голубоватый. Блеск — матовый у сплошных масс, перламутровый — у отдельных пластинок и чешуек.

Различие между разновидностями каолинита заключается в оптических константах, что видно из табл. 25.

Таблица 25

Характеристика минералов группы каолинита

| Наименование показателей | Минералы | | |
|--------------------------|---------------------|--------|----------|
| | накрит | дикит | каолинит |
| Химический состав | $H_8Al_4Si_4O_{18}$ | | |
| Сингония | Моноклиная | | |
| Показатели преломления: | | | |
| n_g | 1,563 | 1,566 | 1,566 |
| n_m | 1,561 | 1,562 | 1,565 |
| n_p . . . | 1,557 | 1,560 | 1,560 |
| Углы погасания | 10—12° | 15—20° | 1—3° |

Кривые нагревания для минералов этой группы приведены на рис. 134.

Твердость 1. Хрупкий. Спайность — весьма совершенная по (001). Излом — неровный. Уд. вес 2,58—2,60.

Диагностические признаки. Низкая твердость, жирность на ощупь, легкая растираемость между пальцами, в сухом виде жадно поглощает воду. Во влажном состоянии образует необычайно пластичное тесто. В сухом состоянии липнет к языку. Если подышать на каолинит, то становится заметным своеобразный запах глины. В пламени паяльной трубки не плавится. Белые разности после прокаливания с $Co(NO_3)_2$ дают реакцию на Al (синеют).

Происхождение. Осадочное. Продукт выветривания магматических горных пород; образуется главным образом за счет полевых шпатов, слюд, цеолитов, а также при изменении горных пород в связи с гидротермальными процессами.

В некоторых случаях каолинит образуется в результате совместной коагуляции гелей кремнезема и глинозема на дне природных водных бассейнов.

Практическое значение. Является главной составной частью многих огнеупорных глин, употребляемых как сырье для керамических и огнеупорных изделий, как строительный материал, в качестве наполнителя при производстве бумаги, динолеума, клеенки и т. п.

Месторождения. Многочисленны. Наиболее известны месторождения на Украине (Белая Балка, Часов Яр, Глуховцы, Турбов и др.), на Урале (Курьинское, Троицко-Байновское и др.). Известны также огнеупорные каолиновые глины в Подмосковном угольном бассейне.

В отличие от каолинита, обычно присутствующего в каолинах и огнеупорных глинах, *диксит* и *накрит* — более редкие минералы. Диксит встречается в сульфидных и хальцедоновых жилах, образуя белые блестящие порошкообразные массы, иногда

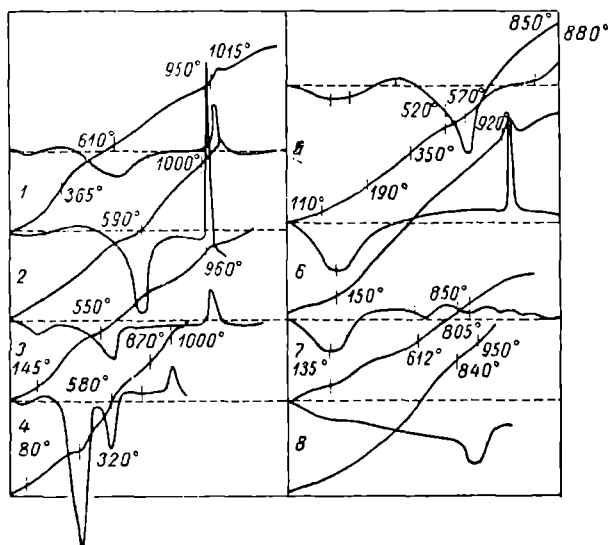


Рис. 134. Кривые нагревания минералов группы глин
 1 — накрит (Симферополь); 2 — каолинит (Кыштым); 3 — галлуазит (Журавлинское месторождение); 4 — гиббсит — каолиновая порода (Казахстан); 5 — монотермитовая глина (Часов Яр); 6 — аллофан (Московская область); 7 — монтмориллонит (Аскана); 8 — гидрогиллюда (Урал)

окрашенные в бурые, светло-желтые и зеленые тона. Накрит также чаще всего встречается в жильных образованиях.

К группе каолинита относятся также минерал *монотермит*, открытый Д. С. Белянкиным в глине Часовъярского месторождения. Для монотермита, близкого по составу к каолиниту, характерно наличие 2—5% щелочей и щелочных земель и повышенное содержание кремнезема. Формула его — $0,2\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Часть воды ($0,5\text{H}_2\text{O}$) выделяется при температуре 150—200° С. От обычного каолинита он отличается повышенным дупреломлением: $n_g - n_p = 0,020 \div 0,030$ (у каолинита 0,006). На кривой нагревания наблюдается только одна эндотермическая остановка при 550—550° С.

Галлуазит — $\text{Al}_4(\text{OH})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При нагреве до 50° С теряет две частицы воды и переходит в *метагаллуазит*, отличаю-

щийся от него по структуре. При 450—500°С полностью обезвоживается.

Сингония — моноклинная. Кристаллы — не характерны. Агрегаты — гелеподобные фарфоровидные массы с плоскораковистым изломом. Цвет — белый, часто с желтоватым, красноватым, буроватым, голубоватым, зеленоватым оттенками. Блеск — восковой (у свежих фарфоровидных разновидностей) и матовый (у рыхлых, пористых разновидностей). Твердость 1—2. Хрупок. Уд. вес 2,0—2,2.

Оптические свойства: $n_m = 1,547 \div 1,550$ (в зависимости от содержания воды).

Диагностические признаки. Низкая твердость и небольшой удельный вес. От похожего каолинита галлуазит отличается большим содержанием воды, оптическими константами, а также характером кривых обезвоживания. В пламени паяльной трубки не плавится. В воде постепенно распадается на кусочки, не разбухая. В сухом виде липнет к языку.

Происхождение. Экзогенное; образуется аналогично каолиниту в результате выветривания магматических горных пород.

Практическое значение. Самостоятельного практического значения не имеет.

Месторождения. В ряде районов Урала, Кривом Роге, Хакасии и в других местах.

Монтмориллонит — $(Al, Mg)_2(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$. Содержание воды в этом минерале непостоянно и зависит от упругости водяных паров в окружающей атмосфере. Большая часть воды удаляется при температуре до 200°С, остаточная вода — при 400—450°С. Монтмориллонит всегда содержит некоторое количество MgO (от 3 до 10%) и несколько меньшее количество CaO; поэтому иногда формулу монтмориллонита пишут так: $(Mg, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$.

При частичном или полном замещении глинозема окисью железа получают железистые разновидности монтмориллонита, известные под названием *монтронитов*.

Сингония — ромбическая. Кристаллы — псевдогексагональные (ромбические) тончайшие листочки. При больших увеличениях микроскопа распознается сложная структура монтмориллонитовых кристалликов, состоящих из тончайших удлиненных призмочек и волоконцев. Обычно монтмориллонит встречается в виде пластинчатых агрегатов и землистых сплошных масс. Цвет — белый с сероватым, иногда синеватым оттенком, розовый, розово-красный, иногда — зеленый. Блеск — в сухом состоянии матовый. Твердость очень небольшая — около 1. Жирный на ощупь. Спайность чешуек — совершенная по (001) Уд. вес — непостоянный (от 1,65 до 2).

Оптические свойства. Оптические константы варьируют в зависимости от содержания воды. Во влажных образцах

$n_g = 1,516 \div 1,527$; $n_m = 1,516 \div 1,526$; $n_p = 1,453 \div 1,503$. У высушенных при 100°C $n_m = 1,554$; $n_g - n_p = 0,023 \div 0,024$. Оптически отрицателен; $2V$ мал.

Диагностические признаки. Точная диагностика монтмориллонита производится по оптическим константам, рентгенометрическим и химическим данным. На наличие монтмориллонита в глинах указывают сильное их набухание от влаги и связанная с этим жирность.

Происхождение. Экзогенное; образуется как продукт выветривания магматических пород и разложения вулканических пеплов и туфов.

Практическое значение. Благодаря высокой поглонительной способности монтмориллонит широко используется для очистки жиров и масел, при окрашивании тканей, в нефтяной промышленности (для очистки нефтепродуктов), для смягчения жестких вод, в качестве наполнителя, коллоидального связующего, придающего водостойкость бетону, для изготовления литейных форм и т. д. Монтмориллонит является основной составляющей так называемых отбеливающих или флориновых глин.

Месторождения. В Грузии, Крыму, в Куйбышевской области и в других местах.

Аллофан — $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$. Часто содержит примеси Fe_2O_3 , MgO , CaO , $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, CuO , ZnO , P_2O_5 , SO_3 . Аллофан — это аморфный коллоидный минерал. Встречается в виде стекловидных натечных корок, сплошных и порошковидных масс.

Цвет — бледно-голубой, зеленовато-желтый, реже — зелено-зеленый, бурый, нередко — бесцветный. Прозрачный или просвечивающий. **Блеск** — стеклянный, жирный. **Твердость** — около 3. Очень хрупок. Уд. вес 1,85—1,89.

Оптические свойства: $n = 1,47 \div 1,51$. Оптически изотропен.

Диагностические признаки. Стекловидность, прозрачность или полупрозрачность. От похожего прозрачного опала аллофан отличается низкой твердостью и химическим составом. В пламени паяльной трубки не плавится. Порошок дает реакцию на Al с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. В HCl разлагается, образуя студенистый кремнезем.

Происхождение. Экзогенное; скапливается в трещинах и пустотах в зонах окисления горных пород и рудных месторождений — бурых железняках, медных рудах, углях и т. д.

Практическое значение. Породообразующий минерал некоторых глин, употребляемых в керамической промышленности.

Месторождения. Журавлинское (Урал), Кармазарские горы (Таджикская ССР), в Хакасии, близ Нальчика (Кабардино-Балкарская АССР), в ряде железорудных месторождений центральных областей Европейской части СССР.

Хлориты. К хлоритам относятся минералы, во многом напоминающие слюды. В химическом отношении — это водные силикаты, главным образом Mg и Fe. Обычно они разделяются на ортохлориты и лептохлориты.

Ортохлориты рассматриваются как изоморфные смеси составляющих антигоритовой — $(\text{OH})_8\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ и амезитовой — $(\text{OH})_8\text{Mg}_4\text{Al}_2[\text{SiAl}]_4\text{O}_{10}$, в которых магний и кремний частично замещаются алюминием. Для них характерно отсутствие щелочей и окиси кальция.

Лептохлориты имеют еще более сложный химический состав.

К типичным представителям железистых ортохлоритов относятся *клинохлор* и *пеннин*. Представителями железистых лептохлоритов являются *шамуазит* и *тюрингит*. Хлориты имеют много общих физических свойств, и точная диагностика отдельных их представителей производится по химическому составу и оптическим константам, так как макроскопически они не различимы. Мы рассмотрим свойства только одного представителя группы хлоритов — *пеннина*.

Сингония — моноклинная. **Кристаллы** — таблитчатые, чешуйчатые, псевдогексагональные. **Агрегаты** — друзы, чешуйчатые, листоватые, сплошные, рыхлые, землистые. **Цвет** — обычно зеленый различных оттенков, реже — желтый до красноватого. **Черта** — зеленовато-белая, серая. **Блеск** — стеклянный до перламутрового, иногда матовый. **Твердость** 1,5—3. **Спайность** — весьма совершенная по (001).

Оптические свойства (для пеннина): $n_g = 1,57 \div 1,58$; $n_m = 1,57 \div 1,58$; $n_p = 1,57$; $n_g - n_p$ — от нуля до 0,004; аномальная темно-синяя интерференционная окраска; $2V = 0$ или очень мал.

Диагностические признаки. Весьма совершенная спайность в одном направлении, зеленый цвет, низкая твердость, отсутствие упругости у отдельных отщепленных листочков, жирность на ощупь (не всегда).

Происхождение. Метаморфическое; породообразующие минералы хлоритовых сланцев (зеленокаменные породы) и многих других метаморфических пород.

Практическое значение. Используются разновидности хлоритов, богатые железом (шамуазит, тюрингит).

Месторождения. Во многих районах Урала, Северного Кавказа (шамуазит), в центральном Казахстане (тюрингит).

Серпентин (змеевик) — $\text{Mg}_6(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$. Известны следующие его разновидности:

офит (*серпофит*, *благородный серпентин*) — плотная просвечивающая по краям разность;

антигорит — чешуйчатая, скорлуповатая разность;

хризотил-асбест — волокнистая разность.

Ниже приведена характеристика *офита* и *антигорита*.

Сингония — моноклинная. Хороших кристаллов не образует. Агрегаты — плотные скрытокристаллические массы, часто — смятые, со следами скольжения, иногда — с прожилками хризотил-асбеста. Цвет — темно-зеленый, зеленовато-черный. Офит — оливково-зеленый с желтым оттенком. Антигорит — серый с синеватым оттенком. Блеск — стеклянный, жирный, у офита — восковой. Твердость 2,5—3, у офита — 2, у антигорита 3,5. Хрупкий. Спайность — только у антигорита совершенная по (001) и менее совершенная по (010). Излом — раковистый, зернистый. Уд. вес 2,5—2,7.

Оптические свойства. Для антигорита $n_g = 1,571$ (1,511); $n_m = 1,570$ (1,502); $n_p = 1,560$ (1,490); $n_g - n_p = 0,011$ (0,021). Оптически чаще отрицателен.

✓ Диагностические признаки. Темно-зеленый цвет, небольшая твердость, жирный и восковой блеск, жирность на ощупь. Для антигоритовых серпентинитов характерна вязкость. В закрытой трубке выделяет воду. Разлагается в HCl и H₂SO₄.

✓ Происхождение. Метаморфическое — в результате гидротермального изменения ультраосновных пород (дунитов, перидотитов).

Практическое значение. Облицовочный и поделочный камень и как высокосортное огнеупорное сырье (изготовление форстеритовых кирпичей). Сырье для получения соединений магния.

Месторождения. В ряде мест Урала, Северного Кавказа, Закавказья (Армении), Сибири и Казахстана.

Хризотил-асбест. Минерал, иначе называемый *горным льном*.

Сингония — моноклинная. Кристаллы — не образует. Агрегаты — параллельно-тонковолокнистые. Цвет — зеленовато-желтый с золотистым отливом, белый бурый; в распушенном виде — снежно-белый. Блеск — шелковый, перламутровый. Твердость 2—3. Излом — занозистый. Уд. вес 2,2—2,8.

Диагностические признаки. Агрегаты — параллельно-волокнистые. Большая эластичность волокон. Длина отдельных волокон — от десятых долей миллиметра до 20—25, иногда 50—160 мм. От амфиболовых асбестов отличается оптическими свойствами и отношением к кислотам (не растворяется в HCl).

✓ Происхождение. Метаморфическое — в результате гидротермального изменения ультраосновных пород (дунитов, перидотитов) ✓ Встречается обычно в серпентинитах, где заполняет трещины, в которых волокна его располагаются перпендикулярно стенкам.

✓ Практическое значение. Хризотил-асбест обладает огнестойкостью и щелочеупорностью, он плохо проводит тепло, электричество и звук, что определяет его большое значение при производстве огнестойких и кислотоупорных материалов, картона, пряжи, специальных костюмов. В электро- и радиотехнике

он применяется как изоляционный материал. Служит также наполнителем в асбестоцементных изделиях. Наиболее ценится длинноволокнистый асбест, называемый *текстильным*, ибо он пригоден для изготовления несгораемых тканей и тормозных лент.

У М е с т о р о ж д е н и я. Баженовское на Урале (к северо-востоку от Свердловска) и ряд месторождений в Сибири (Западные и Восточные Саяны).

Глауконит. Это сложный водный силикат калия, магния и железа; приблизительная его формула: $KMg(Fe, Al)_3[Si_6O_{18}] \cdot H_2O$.

С и н г о н и я — моноклинная. К р и с т а л л ы — редки, обычно глауконит встречается в виде мелких округлых зерен (диаметром от одного до нескольких миллиметров) в рыхлых глинистокарбонатных или кремнистых осадках. Зерна слагаются тонкими пластинками с ясной спайностью по (001) и (101). Ц в е т — темно-зеленый до зеленовато-черного. Б л е с к — обычно матовый, у плотных разновидностей — стеклянный, жирный. Т в е р д о с т ь 2—3. Х р у п о к. У д. в е с 2,2—2,8.

О п т и ч е с к и е с в о й с т в а. Оптические константы варьируют в зависимости от содержания железа: $n_g = 1,610 \div 1,644$; n_m близок к n_g ; $n_p = 1,590 \div 1,612$; $n_g - n_p = 0,020 \div 0,030$. Оптически отрицателен; $2V$ мал. Плеохроирует в зеленых и желтых тонах.

Д и а г н о с т и ч е с к и е п р и з н а к и. Темно-зеленый цвет, низкая твердость и парагенезис с минералами, входящими в состав осадочных пород. От хлоритов глауконит отличается меньшими показателями преломления и химическим составом.

П р о и с х о ж д е н и е. Глауконит встречается в осадочных породах: глауконитовых песчаниках, известняках и мергелях. Иногда он замещает кальцит и опал в скелетах морских организмов. При разложении образует гидрогетит.

П р а к т и ч е с к о е з н а ч е н и е. Глауконит иногда применяется в качестве естественной краски и как удобрение.

М е с т о р о ж д е н и я. Многочисленны — на Украине, вдоль восточного склона Урала, в Поволжье, в Западном Казахстане и в ряде других мест.

Вермикулит — $(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+})_3(OH)_2[(Si, Al)_4O_{10}] \cdot 4H_2O$. Химический состав этого минерала несколько меняется в зависимости от содержания молекулярной воды.

С и н г о н и я — моноклинная. А г р е г а т ы — чешуйчатые, листоватые, плотные. Обычно образует псевдоморфозы по биотиту или железистому флогопиту. Ц в е т — бурый, желтоватобурый, золотисто-желтый, бронзово-желтый, иногда — с зеленоватым оттенком. Б л е с к — жирный до матового. Т в е р д о с т ь 1—1,5. С п а й н о с т ь — совершенная по (001). И з л о м — неровный. У д. в е с 2,4—2,7.

О п т и ч е с к и е с в о й с т в а: $n_g = n_m = 1,54 \div 1,58$; $n_p = 1,52 \div 1,56$; $n_g - n_p = 0,02$.

Д и а г н о с т и ч е с к и е п р и з н а к и. Похож на выветрелый биотит или хлорит. При прокаливании до $900\text{—}1000^\circ\text{C}$ сильно

вздувается, резко увеличиваясь в объеме (в 18—25 раз), становясь легким (плавает в воде). При нагреве вспучивается и распадается на тончайшие червеобразные искривленные нити или столбики.

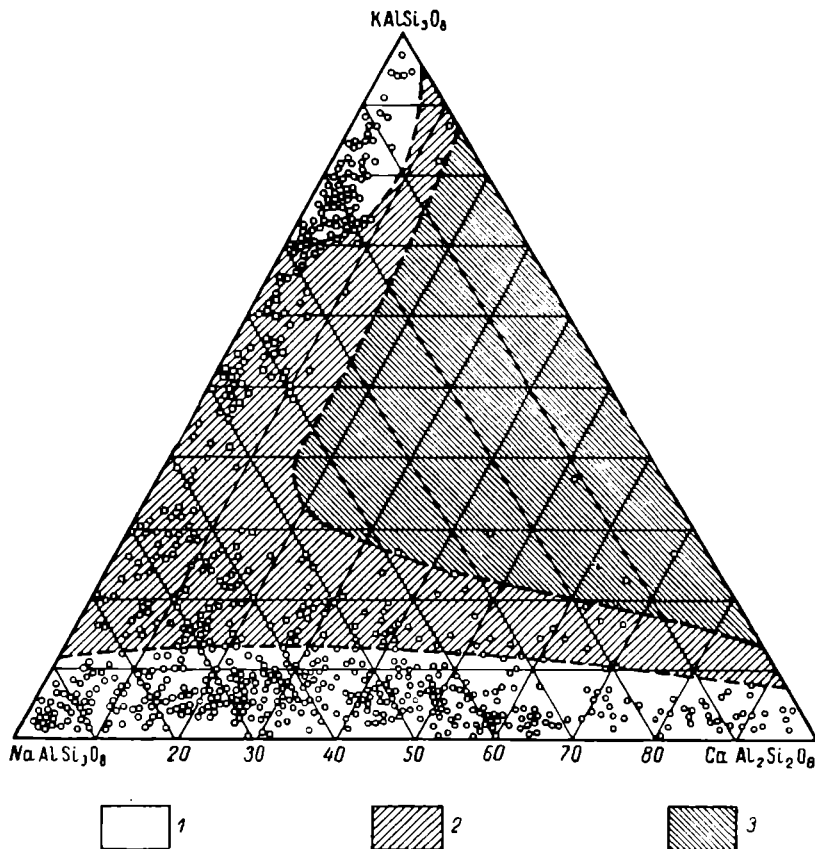


Рис. 135. Химический состав полевых шпатов

1 — кристаллы, устойчивые при низких температурах; 2 — кристаллы, неустойчивые при всех температурах; 3 — кристаллы, устойчивые при высоких и неустойчивые при низких температурах

Происхождение. Гидротермальное (за счет изменения биотита и флогопита) и осадочное (при выветривании биотита).

Практическое значение. В обожженном виде вермикулит используется как строительный материал с хорошими теплоизоляционными свойствами. Применяется также при производстве обоев и как смазочный материал.

Месторождения. В Карелии и на Кольском полуострове.

3. Каркасные силикаты и алюмосиликаты $[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8]^{-1}$. Основной структуры каркасных силикатов является непрерывный

трехмерный каркас из связанных между собой кремнекислородных тетраэдров. Атомы кислорода всех тетраэдров являются общими, и поэтому в чистой структуре такого типа все связи кремния насыщены кислородом. Очевидно, что возможность вхождения в структуру других атомов в данном случае исключается.

В том случае, когда часть четырехвалентного кремния в кремнекислородном тетраэдре замещается трехвалентным алюминием, появляется одна ненасыщенная связь, компенсиремая другими металлическими катионами K^{1+} , Na^{1+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , реже Cs^{1+} и Rb^{1+} . Эти катионы заполняют полости в каркасах из кремнекислородных тетраэдров.

Особое место занимают здесь минералы с так называемыми структурами внедрения, в которых, кроме трехмерных анионов каркасного строения, принимают участие такие добавочные анионы, как Fe^{1-} , Cl^{1-} , $[OH]^{1-}$, $[SO_4]^{2-}$, S^{2-} , $[CO_2]^{2-}$. Непосредственной связи с входящими в состав кремнекислородных тетраэдров Si^{4+} и Al^{3+} такие добавочные анионы не имеют, поскольку они самостоятельно связаны с щелочными и щелочноземельными катионами (Na, K, Ca, Ba и др.).

Примером каркасных силикатов со структурами внедрения могут служить минералы группы фельдшпатидов:

содалит — $Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$,
 нозеан — $Na_8[AlSiO_4]_6[SO_4]$,
 гаюин — $Na_6Ca[AlSiO_4]_6[SO_4]$,
 гельвин — $Mn_8[BeSiO_4]_6S_2$,
 лазурит — $Na_8[AlSiO_4]_6[SO_4]$.

Главные представители каркасных силикатов следующие:

| | | |
|---|---|-----------------------------|
| ортоклаз — $K[AlSi_3O_8]$ | } | группа полевых шпатов |
| микроклин — $K[AlSi_3O_8]$ | | |
| альбит — $Na[AlSi_3O_8]$ | | |
| анортит — $Ca[Al_2Si_2O_8]$ | | |
| цельзиан — $Ba[Al_2Si_2O_8]$ | | |
| нефелин — $Na[AlSiO_4]$ | } | группа фельд- шпатидов |
| лейцит — $K[AlSi_2O_6]$ | | |
| лазурит (ляпис-лазурь) — $Na_8[AlSiO_4]_6[SO_4]$ | | |
| содалит — $Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$ | | |
| натролит (натровый камень) — $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$ | | группа цеолитов |

✓ **Полевые шпаты.** Ортоклаз, микроклин, альбит, анортит и цельзиан относятся к группе полевых шпатов. Это наиболее распространенные породообразующие минералы, составляющие до 60% земной коры. Они входят в состав большинства магматических, многих метаморфических и ряда осадочных горных пород.

Для полевых шпатов характерно образование триклинных или моноклинных кристаллов, обладающих ясной спайностью по боковому пинакоиду (010) и хорошей — по пинакоиду (001). По

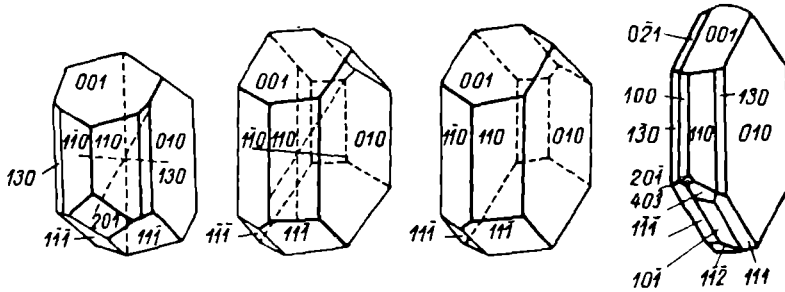


Рис. 136. Кристаллы ортоклаза

химическому составу (рис. 135) полевые шпаты разделяются на две подгруппы:

- кали-натровые полевые шпаты;
- известково-натровые, или плагиоклазы.

Подгруппа кали-натровых полевых шпатов. К данной подгруппе относятся ортоклаз и микроклин.

Ортоклаз (калиевый полевой шпат) — $K[AlSi_3O_8]$. Известны следующие его разновидности:

адуляр (ледяной шпат) — бесцветная прозрачная разность;

лунный камень — разность, обладающая нежно-синеватым отливом благодаря тонкому прорастанию железным блеском;

солнечный камень — разность, обладающая искристо-золотистым отливом;

санидин — стекловидная разность.

Сингония — моноклинная. Кристаллы — короткопризматические, толстотаблитчатые (рис. 136). Часты двойники — простые, реже — двойники прорастания (рис. 137). Агрегаты — сплошные, зернистые, крупнокристаллические. Цвет — белый, розовый, буровато-желтый, красновато-белый, иногда — мясо-красный, серо-зеленый. Блеск — стеклянный, на плоскостях спайности иногда перламутровый. Твердость 6—6,5. Хрупок. Спайность — совершенная по (001) и (010) под углом 90° . Излом — раковистый до неровного. Уд. вес 2,5—2,6.

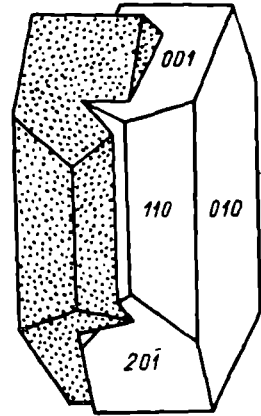


Рис. 137. Двойник ортоклаза

Оптические свойства: $n_g = 1,526$; $n_m = 1,524$; $n_p = 1,519$; $n_g - n_p = 0,007$; $2V = 60 \div 72^\circ$.

Диагностические признаки. Короткопризматическая форма кристаллов, спайность под углом 90° , наличие двойников прорастания, светлая окраска, высокая твердость.

Происхождение. Магматическое (в гранитах и сенинтах), в пегматитах (кристаллы ортоклаза в них достигают очень крупных размеров) и гидротермальное (в кварцевых жилах).

Практическое значение. Сырье для производства фарфора, фаянса, эмалей, глазурей. Адуляр, лунный и солнечный камень используются в ювелирном деле.

Месторождения. Пегматиты с ортоклазом: близ дер. Мурзинки на Урале, Боршовочный кряж в Забайкалье.

Микроклин (калиевый полевой шпат) — $K[AlSi_3O_8]$. Его разновидностью является *амазонский камень* (амазонит) — разность зеленого цвета.



Рис. 138. Полисинтетический двойник микроклина

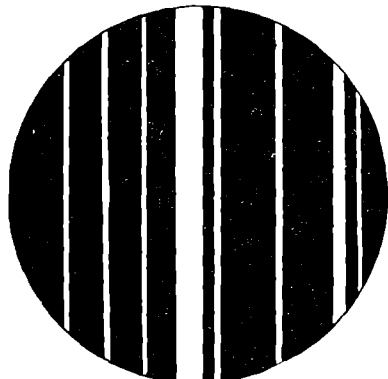


Рис. 139. Полисинтетические двойники плагиоклаза

Сингония — триклинная. Кристаллы — короткопризматические, толстотаблитчатые. Часты двойники — простые, полисинтетические, решетчатые (рис. 138). Агрегаты — крупнокристаллические, друзы, пластинчатые, сплошные, зернистые. Цвет — розовый, буровато-желтый, красновато-белый, мясокрасный, реже — белый, голубовато-зеленый (амазонит). Блеск — стеклянный, на плоскостях спайности частью перламутровый. Твердость 6—6,5. Хрупок. Спайность — совершенная по (001) и (010) под углом $89^\circ 40'$. Излом — неровный. Уд. вес 2,5.

Оптические свойства: $n_g = 1,525$; $n_m = 1,522$; $n_p = 1,518$; $n_g - n_p = 0,007$; $2V = 83^\circ$.

Диагностические признаки. По внешним признакам микроклин подобен ортоклазу, от которого отличается оптическими константами.

Происхождение. Магматическое (в щелочных и кислых изверженных породах — гранитах, сенинтах) и пегматитовое.

Практическое значение. Сырье для стекольной и керамической промышленности (производство фарфора и фаянса). Амазонит применяется в качестве поделочного камня.

Месторождения. Пегматиты Среднего Урала, Карелии и ряда других мест.

Подгруппа известково-натровых полевых шпатов (плаггиоклазов). Минералы этой подгруппы образуют непрерывный ряд от альбита (Ab) к анортиту (An).

Плаггиоклазы представляют собой изоморфные смеси: триклинных альбита — $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и анортита — $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Обычно плаггиоклазы содержат также некоторое количество $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$.

Взаимная растворимость плаггиоклазов и калиевых полевых шпатов обычно невелика. При повышенной температуре области взаимной растворимости полевошпатовых компонентов несколько расширяются.

Калиевые полевые шпаты содержат до 30% $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и до 5% $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Химический состав полевых шпатов представлен на рис. 135.

Плаггиоклазы разделяются на ряд типов, имеющих специальные минералогические названия. Наиболее рациональным является предложенное русским ученым Е. С. Федоровым обозначение плаггиоклазов по номерам в зависимости от содержания в них (в весовых процентах) анортитовой составляющей. Чистый анортит — $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ по этой номенклатуре называется плаггиоклазом № 100, чистый альбит — $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ — плаггиоклазом № 0.

| | | | |
|---|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Альбит ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ — Ab) | № 0 — 10 | от Ab ₁₀₀ An ₀ | до Ab ₉₀ An ₁₀ |
| Олигоклаз | № 10 — 30 | » Ab ₉₀ An ₁₀ | » Ab ₇₀ An ₃₀ |
| Андезин | № 30 — 50 | » Ab ₇₀ An ₃₀ | » Ab ₅₀ An ₅₀ |
| Лабрадор | № 50 — 70 | » Ab ₅₀ An ₅₀ | » Ab ₃₀ An ₇₀ |
| Битовнит | № 70 — 90 | » Ab ₃₀ An ₇₀ | » Ab ₁₀ An ₉₀ |
| Анортит ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ — An) | № 90 — 100 | » Ab ₁₀ An ₉₀ | » Ab ₀ An ₁₀₀ |

Номер плаггиоклаза определяют оптическими методами, что не требует большой затраты времени; точность при этом равна 3—5%. Магматические горные породы классифицируют в основном исходя из химической характеристики присутствующих в них плаггиоклазов, чем и объясняется широкое применение оптических методов для определения типа горной породы.

Кристаллизуются плаггиоклазы в триклинной сингонии. Они обычно образуют сложные полисинтетические двойники (рис. 139). В шлифах полисинтетические двойники образуют систему параллельных полосок, погасающих через одну при вращении столика микроскопа. В результате получается весьма характерная для плаггиоклазов полосчатая структура в поляризованном свете.

Основные физические константы плаггиоклазов приводятся в табл. 26.

Физические константы плагиоклазов

| Наименование минералов | Состав | n_g | n_m | n_p | $n_g - n_p$ | Плотность |
|------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------------|-----------|
| Альбит . | $Ab_{100}An_0$ | 1,536 | 1,529 | 1,525 | 0,011 | 2,61 |
| Олигоклаз . | $Ab_{80}An_{20}$ | 1,547 | 1,543 | 1,539 | 0,008 | 2,64 |
| Андезин . | $Ab_{60}An_{40}$ | 1,557 | 1,553 | 1,550 | 0,007 | 2,67 |
| Лабрадор . | $Ab_{40}An_{60}$ | 1,568 | 1,563 | 1,560 | 0,008 | 2,70 |
| Битовнит . | $Ab_{20}An_{80}$ | 1,576 | 1,572 | 1,567 | 0,009 | 2,73 |
| Анортит . | Ab_0An_{100} | 1,589 | 1,583 | 1,576 | 0,013 | 2,76 |

✓ **Альбит (натровый полевой шпат)** — $Na[AlSi_3O_8]$. Его разновидностью является *клевеландит* — листоватая разновидность.

Сингония — триклинная. Кристаллы — таблитчатые, таблитчато-призматические, зубьевидные. Двойники редки — простые, часто — полисинтетические. Агрегаты — друзы, зернисто-кристаллические массы. Цвет — белый, реже буровато-желтый, красноватый, зеленоватый, бесцветный. Блеск — стеклянный, перламутровый. Твердость 6—6,5. Хрупок. Спайность — совершенная по (001) и (010) под углом $86^\circ 24' - 86^\circ 50'$. Излом — раковистый, неровный. Уд. вес 2,62—2,65.

Оптические свойства: $n_g = 1,536$; $n_m = 1,529$; $n_p = 1,525$; $n_g - n_p = 0,011$. Оптически положительн.

Диагностические признаки. От калиевых полевых шпатов альбит отличается формой кристаллов и двойниковой штриховкой на гранях пинакоида. Точная диагностика производится по оптическим константам.

Происхождение. Магматическое (в изверженных породах), пневматолитическое (в пегматитовых жилах), гидротермальное (в кварцевых жилах) и метаморфическое (в кристаллических сланцах).

Практическое значение. Альбит служит заменителем калиевых полевых шпатов в керамической промышленности при производстве фарфора и фаянса, однако из-за большой тугоплавкости и вязкости в расплавленном виде уступает им в технологии производства фарфора.

Месторождения. Пегматитовые жилы с альбитом известны на Урале (дер. Мурзинка и Ильменские горы) и в Забайкалье.

✓ **Лабрадор.** Изоморфная смесь альбита и анортита от $Ab_{50}An_{50}$ до $Ab_{30}An_{70}$.

Сингония — триклинная. Кристаллы — редки. Часты полисинтетические двойники. Агрегаты — сплошные крупнозернистые. Цвет — серый, коричневый, зеленоватый. Блеск — стеклянный, полуметаллический. Твердость 6. Хрупок. Спайность — совершенная по (001) и (010) под углом

86°24'—86°50'. Излом — неровный, иногда — раковистый. Уд. вес 2,7.

Оптические свойства (для $Ab_{40}An_{60}$): $n_g = 1,568$; $n_m = 1,563$; $n_p = 1,560$; $n_g - n_p = 0,008$. Оптически положитель.

Диагностические признаки. Характерна переливчатая окраска на плоскостях спайности (010) в синих, зеленых и желто-красных тонах (ирризация).

Происхождение. Магматическое — породообразующий минерал основных изверженных пород (габбро, диабазов и др.).

Практическое значение. Ценный поделочный камень.

Месторождения. Лабрадориты (породы, состоящие из лабрадора) известны на Украине.

✓ **Анортит** — $Ca[Al_2Si_2O_8]$. Это минерал, являющийся породообразующим.

Сингония — триклинная. Кристаллы редки — короткостолбчатые, чаще неправильной формы зерна. Двойники редки — простые, чаще — полисинтетические. Агрегаты — сплошные, зернистые. Цвет — белый, голубоватый, желтоватый, розоватый, бесцветный. Блеск — стеклянный, на плоскостях спайности — перламутровый. Твердость 6—6,5. Хрупок. Спайность — совершенная по (001) и (010) под углом 86°24'—86°50'. Излом — неровный, иногда — раковистый. Уд. вес 2,74—2,76.

Оптические свойства: $n_g = 1,589$; $n_m = 1,583$; $n_p = 1,576$; $n_g - n_p = 0,013$. Оптически отрицателен.

Диагностические признаки. Анортит сходен с альбитом, от которого он отличается оптическими константами.

Происхождение. Магматическое — породообразующий минерал основных горных пород. Встречается также в контактах кислых магматических пород с известняками.

Практическое значение. Большого практического значения не имеет. Анортозиты — породы, состоящие из анортита, применяются как декоративный камень.

Месторождения. Повсеместно распространенный породообразующий минерал.

✓ **Цельзиан (бариевый полевой шпат)** — $Ba[Al_2Si_2O_8]$. Встречается значительно реже других представителей группы полевых шпатов.)

Сингония — моноклинная. Кристаллы — короткопризматические, реже — длиннопризматические. Часты также двойники. Агрегаты — сплошные зернистые массы. Цвет — прозрачный или просвечивающий, бесцветный или желтоватый. Примеси железа или марганца иногда придают ему аллохроматическую красную или черную окраску. Блеск — стеклянный. Твердость 6. Спайность — совершенная по (001) и (010) под углом 90°. Уд. вес 3,31—3,37. Растворяется в HCl.

Оптические свойства: $n_g = 1,594$; $n_m = 1,589$; $n_p = 1,584$; $n_g - n_p = 0,010$. Оптически положителен. $2V = 87^\circ$; $cN_g = 3^\circ$

Происхождение. Встречается в контактных породах.

Практическое значение. Искусственно полученные кристаллы целезиана применяются в специальных фарфорах и огнеупорах.

✓ **Фельдшпатыды.** К данной группе минералов относятся нефелин, лейцит, лазурит и содалит.)

✓ **Нефелин — $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$.** Всегда содержит некоторое количество калия в виде составляющей KAlSiO_4 . Относится к группе породообразующих минералов, называемых фельдшпатами.)

В щелочных магматических породах (нефелиновых сиенитах, тералитах) нефелин служит как бы заменителем полевых шпатов.

Разновидностью нефелина является *элеолит* — непрозрачная светло окрашенная крупнокристаллическая или сплошная разность.

Сингония — гексагональная. Кристаллы редки — призматические, короткостолбчатые, толстотаблитчатые. Обычно встречается в виде зерен неправильной формы. Агрегаты — сплошные, зернистые массы, обычно крупнозернистые. Цвет — бесцветный, чаще серовато-белый или серый с желтоватым, буроватым, красноватым, зеленоватым оттенками. Иногда наблюдается неоднородная окраска. Блеск — стеклянный, жирный. Твердость 5—6. Хрупок. Излом — раковистый, неровный. Уд. вес 2,6.

Оптические свойства: $n_o = 1,536 \div 1,549$; $n_e = 1,532 \div 1,544$; $n_o - n_e = 0,003 \div 0,005$. Оптически отрицателен. От кварца в шлифах отличается отрицательным оптическим знаком и несколько более низкими показателями преломления.

Диагностические признаки. Неоднородная окраска, жирный блеск. От полевых шпатов нефелин отличается отсутствием спайности, от кварца — меньшей твердостью и оптическими свойствами. Совместно с кварцем нефелин никогда не встречается. Легко разлагается кислотами.

Происхождение. Магматическое — породообразующий минерал щелочных изверженных пород (нефелиновых сиенитов). Встречается также в пегматитах.

Практическое значение. Нефелин применяется в химической промышленности для получения окиси алюминия, соды и силикагеля. Он используется также при изготовлении зеленого бутылочного стекла; для этих целей служат остатки («хвосты») от флотационного обогащения апатито-нефелиновых пород. В металлургии нефелин применяется для получения металлического алюминия.

Месторождения. В Ильменских и Вишневых горах Южного Урала, в Хибинских и Ловозерских тундрах на Кольском полуострове.

✓ **Лейцит** — $K[AlSi_2O_6]$. Аналогично нефелину лейцит относится к группе фельдшпатов, заменителей полевых шпатов в богатых щелочными окислами магматических породах.

Сингония — при температуре выше $620^\circ C$ кубическая, ниже этой температуры — тетрагональная. Кристаллы очень характерны — хорошо образованные тетрагонтриоктаэдры. Часты двойники. Агрегаты редки — зернистые. Цвет — бесцветный, белый с сероватым или желтоватым оттенком, часто пепельно-серый. Блеск — стеклянный, в изломе — жирный. Поверхность граней матовая. Твердость 5—6. Хрупок. Излом — раковистый. Уд. вес 2,45—2,50.

Оптические свойства. Мелкие кристаллы оптически изотропны, крупные — слабо анизотропны; $n_g = 1,509$; $n_p = 1,508$; $n_g - n_p = 0,001$. Оптически положителен; $2V$ очень мал.

Диагностические признаки. Тетрагонтриоктаэдрическая форма кристаллов и светлая сероватая окраска. От граната лейцит отличается меньшей твердостью. Разлагается в слабой HCl .

Происхождение. Магматическое — породообразующий минерал щелочных, главным образом излившихся, пород (лейцитовые базальты, фонолиты и др.).

Практическое значение. Лейцитовые породы применяются в стекловарении, а также для получения глинозема и пошаша.

Месторождения. Лейцитовые породы имеются в Закавказье и в Казахстане.

Лазурит (ляпис-лазурь, лазоревый камень) — $Na_6[AlSi_4O_{16}] \cdot [SO_4]$. Минерал, относящийся к фельдшпатам.

Сингония — кубическая. Кристаллы — очень редки. Агрегаты — сплошные плотные массы и неправильной формы зерна в породах. Цвет — густой лазорево-синий, фиолетовый, иногда — голубой или зеленоватый. Черта — синяя. Блеск — стеклянный. Твердость 5,0—5,5. Хрупок. Спайность — несовершенная по (110). Излом — неровный. Уд. вес 2,38—2,42.

Оптические свойства. Оптически изотропен; $n \approx 1,50$ (колеблется). В тонких шлифах — синий.

Диагностические признаки. Окрашен в синие тона. От похожего содалита лазурит отличается тем, что он обычно встречается в парагенезисе с кальцитом и доломитом, а содалит — с щелочными силикатами.

Происхождение. Контактно-метасоматическое — в контактах щелочных магматических пород (гранитов, сиенитов и их пегматитов) с известняками и доломитами.

Практическое значение. Поделочный камень, природная синяя краска (ультрамарин).

Месторождения. Лазурит встречается редко: на р. Слюдянке (южное побережье Байкала), в Таджикской ССР (Горный Бадахшан).

Содалит — $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$. Минерал, при дальнейшем изменении переходящий в цеолиты.

Сингония — кубическая. **Кристаллы** — ромбододекаэдры или октаэдры; иногда — двойники. **Агрегаты** — зернистые массы. **Цвет** — бесцветный или желтый, синий, зеленоватый. **Блеск** — стеклянный, в изломе жирный. **Твердость** 5,5—6. **Спайность** — средняя по (110). **Излом** — неровный. **Уд. вес** 2,13—2,29.

Оптические свойства. Изотропен; $n = 1,483 \div 1,490$.

Диагностические признаки. От похожих щелочных силикатов содалит отличается оптической изотропностью, а от лазурита — парагенезисом, встречаясь совместно с другими щелочными силикатами — нефелином, канкринитом и др. Легко разлагается кислотами (отличие от флюорита).

Происхождение. Магматическое — входит в состав щелочных, главным образом эффузивных, пород. Обнаружен в нефелиновых пегматитах. Часто замещает нефелин.

Практическое значение. Пока не имеет.

Месторождения. В Таджикской ССР, на Украине, на Кольском полуострове (Ловозерский массив), в Ильменских горах на Южном Урале.

Цеолиты. Эти минералы представляют собой водные алюмосиликаты кальция и натрия, для которых характерно постепенное удаление воды при нагреве и обратное обводнение во влажной атмосфере без нарушения основной, каркасной, кристаллической решетки. Кроме того, цеолиты обладают способностью к обмену катионов в водных растворах и к поглощению этилового спирта, сероуглерода, аммиака и даже ртути.

К группе цеолитов относятся:

натролит — $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

шабазит — $(\text{Ca}, \text{Na}_2)[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

сколецит — $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;

гейландит — $(\text{Ca}, \text{Na}_2)[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

филлипсит — $(\text{K}_2, \text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$;

гармотом — $(\text{K}_2, \text{Ba})[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

десмин — $(\text{Na}_2, \text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Все перечисленные минералы имеют много общего как свойствам, так и по условиям образования. Для всех их характерна небольшая твердость, малый удельный вес и низкая разлагаемость кислотами. Большинство цеолитов при нагреве паяльной трубкой вспучивается. В качестве представителя этой группы дается описание натролита.

Натролит (натровый камень) — $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Разновидностью натролита является *шпрештейн* (гнилой камень) — продукт изменения нефелина и других минералов.

Сингония — ромбическая. **Кристаллы** — столбчатые, удлиненнопризматические, игольчатые. **Двойники** — по (110)

и (100). Агрегаты — друзы, радиальнолучистые, кристаллические корки, плотные, а также сферолиты и волокнистые массы. Цвет — бесцветный или белый с желтоватым, зеленоватым и красноватым оттенками. Блеск — стеклянный, перламутровый, шелковистый. Твердость 5—5,5. Хрупок. Спайность — средняя по (110). Излом — неровный. Уд. вес 2,2—2,5.

Оптические свойства: $n_g = 1,485 \div 1,493$; $n_m = 1,476 \div 1,482$; $n_p = 1,473 \div 1,480$; $n_g - n_p = 0,11 \div 0,013$. Оптически положительн; $2V = 60^\circ$

Диагностические признаки. Игольчатая, удлиненнопризматическая форма кристаллов, светлая окраска, хрупкость и вспучивание при плавлении. От других цеолитов натролит отличается оптическими константами.

Происхождение. Гидротермальное, низкотемпературное; обычный минерал в миндалевидных пустотах и трещинах базальта и других основных пород.

Практическое значение. Применяются только искусственно полученные цеолиты, используемые в качестве водоочистителей.

Месторождения. Вулканические породы Крыма и Кавказа.

5. Класс боратов. К боратам принадлежат соли различных борных кислот: метаборной HBO_2 , ортоборной H_2BO_3 , тетраборной $H_2B_4O_7$ и таких полиборных кислот, как $H_4B_6O_4$ и $H_6B_8O_{15}$. Известно около восьмидесяти представителей этого класса, но в строении земной коры бораты играют незначительную роль. Главная масса бора приурочена к силикатам. В составе боратов преобладают Ca, Mg, Na. Редко встречаются Al, Fe, Sn. В состав многих боратов входит вода.

В структурном отношении бораты еще не вполне изучены. Выяснено, что основной структурной единицей их являются треугольные плоскостные группы $[BO_3]^{3-}$, в которых бор находится в центре равностороннего треугольника, а кислород — в вершинах треугольника. Соединяясь между собой, эти группы могут образовывать структуры типа кольцевых, цепочечных, ленточных, близких к структурам силикатов. Для большинства боратов характерны цепочечные структуры, что обуславливает их игольчатый и призматический габитус.

По физическим свойствам все бораты близки между собой: имеют игольчатый и призматический габитус (кроме борацита), прозрачны, для них характерен стеклянный блеск, небольшой удельный вес (1,7—2,4), незначительная твердость (не выше 4,5). Большинство боратов бесцветно или белого цвета. Почти все они легко растворяются в HCl, а иногда и в воде. Пламя бораты окрашивают в зеленый цвет (выделение B_2O_3).

Бораты образуются преимущественно экзогенным путем, представляя собой химические осадки озер и выцветы почв.

Бораты такого происхождения образуют иногда крупные промышленные месторождения.

Бораты могут образовываться и гидротермальным путем (в районах проявления вулканизма). Весьма редки бораты контактно-метаморфического и магматического происхождения. Наиболее распространены в природе водные бораты, применяемые в различных отраслях промышленности.

В качестве примера борнокислых соединений рассмотрим три минерала:

борацит — β - $(\text{Mg, Fe})_3\text{O}[\text{B}_3\text{V}_4\text{O}_{12}]\text{Cl}$ — каркасный борат
бура — $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_7] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
гидроборацит — $\text{MgCa}[\text{B}_6\text{O}_{11}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ } цепочечные бораты

Бораты каркасной структуры. К боратам такой структуры относится борацит.

Борацит — β - $(\text{Mg, Fe})_3\text{O}[\text{B}_3\text{V}_4\text{O}_{12}]\text{Cl}$. Этот минерал является характерным представителем боратов каркасной структуры.

Сингония — псевдокубическая. При температуре выше 265°C борацит становится кубическим, ниже 265°C — ромбическим. **Кристаллы** — кубические или октаэдрические. **Агрегаты** — сплошные плотные, тонкозернистые (напоминают мрамор). **Цвет** — белый с сероватым, желтоватым или зеленоватым оттенком. **Блеск** — сильный стеклянный. **Твердость** 7. **Спайность** — нет. **Излом** — раковистый. **Уд. вес** 2,95.

Оптические свойства: $n_g = 1,673$; $n_m = 1,667$; $n_p = 1,662$; $n_g - n_p = 0,011$. Оптически положителен; $2V$ большой.

Диагностические признаки. От других боратов борацит отличается сильным стеклянным блеском, большим удельным весом и большой твердостью. При выветривании поглощает воду и превращается в волокнистый борат магния. В пламени паяльной трубки сплавляется в белый эмалевый шарик. Пламя окрашивает в зеленый цвет (бор). В воде нерастворим.

Практическое значение. Сырье для получения бора. Борная кислота широко применяется в производстве эмалей, стекол, в бумажной и кожевенной промышленности, в медицине, в сельском хозяйстве (как удобрение).

Месторождения. Борацит является сравнительно редким минералом, и крупных месторождений его в СССР нет. Известны месторождения борацита в Германии (Стассфурские).

Бораты с цепочечной структурой. К минералам данной структуры относятся бура и гидроборацит.

Бура — $\text{Na}[\text{B}_4\text{O}_7] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В природе встречается в виде минерала, называемого *тинкалом*.

Сингония — моноклиная. **Кристаллы** — призматические, короткостолбчатые. **Агрегаты** — землистые, образуют выцветы, корочки. **Цвет** — бесцветная, обычно белая с сероватым, синеватым и зеленоватым оттенками. **Блеск** — стеклянный. На

воздухе кристаллы буры мутнеют. Твердость 2—2,5. Спайность — совершенная по (010), несовершенная по (110). Излом — раковистый. Уд. вес 1,69—1,72.

Оптические свойства: $n_g = 1,472$; $n_m = 1,470$; $n_p = 1,447$; $n_g - n_p = 0,025$. Оптически отрицателен; $2V = 39^\circ$; $cN_g = 56^\circ$

Диагностические признаки. Светлая (обычно белая) окраска, небольшая твердость, малый удельный вес. В пламени паяльной трубки сильно вспучивается и сплавляется в белый эмалевый шарик, окрашивает пламя в зеленый цвет (бор). В воде легко растворяется. В HCl растворяется медленно. От других похожих боратов бура отличается оптическими константами и химическим составом.

Происхождение. Химический осадок — образуется в усыхающих бороносных соляных озерах.

Практическое значение. Сырье для получения соединений бора.

Месторождения. Небольшие скопления буры имеются в Крыму, на Таманском полуострове и в Азербайджанской ССР. Крупные месторождения буры известны в Тибете, по берегам озер Кашмира (Индия) и в Калифорнии (США).

Гидроборацит — $MgCa[B_6O_{11}] \cdot 6H_2O$. Впервые был открыт в СССР в 1930 г.

Сингония — моноклинная. Кристаллы — игольчатые и волокнистые. Обычно встречается в виде игольчатых, волокнистых, звездчатых, сферолитовых и натечных агрегатов. В осадочных породах образует прожилки с поперечно-волокнистым строением. Цвет — бесцветный, белый, реже — серый, розовый, красный. Блеск — стеклянный. Твердость 2. Хрупок. Спайность — совершенная по (010). Уд. вес 2,167.

Оптические свойства: $n_g = 1,571$; $n_m = 1,534$; $n_p = 1,522$; $n_g - n_p = 0,049$; $cN_p = 31^\circ$ Оптически положителен; $2V$ большой.

Диагностические признаки. Светлая (обычно белая) окраска, игольчатые и волокнистые агрегаты (сферолиты), низкая твердость. Характерны кривые нагревания с эндотермическим эффектом от 224 до 354° С. От других похожих боратов гидроборацит с достоверностью отличается оптическими константами и химическим составом. В пламени паяльной трубки легко плавится в стекло, не мутнеющее при охлаждении. Пламя окрашивает в зеленый цвет (бор).

Происхождение. Химический озерный осадок — встречается в бороносных месторождениях каменной соли вместе с гипсом, ангидритом и глинами.

Практическое значение. Сырье для получения соединений бора.

Месторождения. Наиболее крупным в СССР является Индерское месторождение (к северу от Каспийского моря).

6. Класс фосфатов и их аналогов (арсенатов, ванадатов). Минералы этого класса являются солями фосфорной, мышьяковой и ванадиевой кислот. Всего к ним относится около двухсот минералов, составляющих по массе 0,7—1% веса земной коры. Преобладают соединения Ca, Mg, Fe, Mn, отчасти Al. Сравнительно часто встречаются соединения Pb, Cu и Zn в зоне окисления рудных месторождений. Известно много водных соединений и солей основного типа. Наибольшее распространение и значение имеют фосфаты. Остальные минералы встречаются редко.

В структурном отношении фосфаты характеризуются, по-видимому, ионной решеткой с тетраэдрами $[\text{PO}_4]^{3-}$. Размеры анионов велики, поэтому они дают наиболее устойчивые соединения с крупными катионами, находящимися главным образом в шестерной координации. Преобладающими среди минералов этого класса являются представители с островными и слоистыми структурами.

подавляющее большинство фосфатов по генезису связано с экзогенными процессами минералообразования, возникая обычно при выветривании первичных образований в зонах окисления рудных месторождений, а также в результате разложения органических веществ. Некоторые фосфаты эндогенны, они образуются на конечных стадиях магматических процессов, главным образом в пегматитах, иногда — в гидротермальных жилах. Для фосфата кальция — апатита известны также магматические месторождения (в нефелиновых сиенитах).

Диагностика минералов описываемой группы представляет значительные трудности. Многие из них очень редки. Из минералов этой группы особое значение имеют апатиты — $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl})$ и фосфориты — как сырье для производства фосфорных удобрений. Описание их приводится ниже.

Апатит. К его разновидностям относятся:

фторапатит — $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{OH})$;

хлорапатит — $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{Cl}, \text{OH})$;

фосфорит — скопления апатита в виде шарообразных конкреций; содержит примеси глинистых частиц, кварца, гидроокислов железа, кальцита и т. д.

Синдрония *гексагональная*. Структура *островная*. Кристаллы часто хорошо образованные — шестигранные призмы или иглы, реже — короткостолбчатые или таблитчатые (рис. 140). Агрегаты — друзы, зернистые, плотные, тонкокристаллические, иногда — землистые массы. Цвет — белый, бледно-зеленый, голубой, желтый, фиолетовый, бурый. Блеск — стеклянный, жирный. Твердость 5. Хрупок. Спайность — совершенная по (0001). Излом — неровный, раковистый до занозистого. Уд. вес 3,18—3,21.

Оптические свойства: $n_o = 1,633$; $n_e = 1,629$; $n_o - n_e = 0,004$. Оптически отрицателен.

Диагностические признаки. Апатит определяется по форме кристаллов (шестигранные призмы), твердости, равной 5 (отличие от берилла и аквамарина, у которых твердость равна 8).

Происхождение. Магматическое (в изверженных породах), гидротермальное и пневматолитическое (в жилах и контактах). Химически устойчив, поэтому встречается в россыпях.

Практическое значение. Апатит используется как сырье для фосфорных удобрений, для производства фосфорной кислоты и ее солей, в керамике (изготовление «костяного фарфора») и в ряде других областей.

Месторождения. Крупнейшее в мире месторождение апатита находится около г. Кировска на Кольском полуострове (Хибинские тундры). Крупные кристаллы апатита обнаружены в пегматитах Слюдянского месторождения (Забайкалье), на р. Маме (Восточная Сибирь) и Южном Урале.

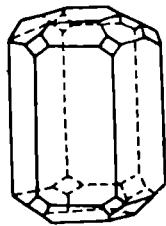


Рис. 140. Кристалл апатита

Фосфориты. Обычно встречаются в виде желваков и конкреций, часто имеющих радиальнолучистое строение. При трении сухих конкреций фосфорита друг о друга они издают характерный запах головки сгоревшей спички. Цвет фосфоритов — черный, буроватый, серый, белый. Они образуются биогенным путем — в результате разрушения органических остатков.

Практическое значение. То же, что и у апатита.

Месторождения. В Московской, Кировской, Куйбышевской, Горьковской, Ленинградской (Кингисеппское), Каменец-Подольской областях и в Южном Казахстане (горы Каратау).

7. Класс карбонатов. К данному классу относятся соли угольной кислоты H_2CO_3 . Известно около восьмидесяти представителей карбонатов, масса которых в земной коре составляет 1,7%. Наиболее распространены карбонаты Ca и Mg. Из других чаще встречаются карбонаты Fe, Na, Ba, Sr, цветных металлов Cu, Pb и Zn. Кроме безводных солей угольной кислоты, имеются водные соли карбонатов, а также соли с добавочными анионами $(\text{OH})^{-1}$, Cl^{-1} , F^{-1} , $(\text{SO}_4)^{2-}$ и $(\text{PO}_4)^{3-}$. Среди карбонатов широко распространен изоморфизм.

В структурном отношении карбонаты характеризуются плоскими группами $(\text{CO}_3)^{2-}$, в которых катион углерода симметрично окружен тремя ионами кислорода, расположенными в вершинах равностороннего треугольника. Радикалы $(\text{CO}_3)^{2-}$ могут быть изолированы друг от друга катионами и добавочными анионами (островные карбонаты) или образовывать цепочки (цепочечные карбонаты) и слои (слоистые карбонаты).

Для карбонатов весьма характерна реакция с разбавленной HCl (10%-ный раствор) с выделением CO_2 . При этом некоторые

из них бурно реагируют с HCl на холоду (кальцит), другие же — только при нагреве (доломит). Поэтому легкость вскипания под действием HCl является важным диагностическим признаком отдельных минералов класса карбонатов.

Большинство карбонатов образуется путем выпадения из горячих и холодных водных растворов. Гидротермальные карбонаты распространены в жилах, в контактно-метасоматических зонах, в отложениях минеральных источников, в миндалинах вулканических пород. Они могут образовываться и вследствие жизнедеятельности организмов (известняк-ракушечник, мел). Основная масса карбонатов приурочена к осадочным породам.

Карбонаты имеют важное практическое значение: как естественные строительные материалы (известняки, мраморы, доломиты, магнезиты) и как сырье для производства искусственных строительных материалов. Многие из них являются рудами железа, цинка, свинца, меди, а также кобальта, марганца, висмута, редких земель. Используются они в огнеупорной (магнезит-доломит) и химической (сода) промышленности.

Карбонаты делятся на простые — нормальные соли угольной кислоты (безводные карбонаты) и сложные — соединения угольной кислоты с гидроксильной группой OH (водные).

По структурным особенностям среди карбонатов выделяют островные, цепочечные и слоистые подклассы, из которых мы рассматриваем только нижеследующие островные как наиболее распространенные:

- кальцит (известковый шпат) — CaCO_3 ;
- арагонит — CaCO_3 ;
- магнезит (магнезиальный шпат) — MgCO_3 ;
- доломит — $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$;
- сидерит (железный шпат) — FeCO_3 ;
- смитсонит (цинковый шпат) — ZnCO_3 ;
- витерит — BaCO_3 ;
- малахит — $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$;
- азурит (медная лазурь) — $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Кальцит (известковый шпат) — CaCO_3 . Имеет следующие разновидности:

исланоский шпат (уовояющий шпат) — прозрачный двупреломляющий кальцит, который «раздваивает» рассматриваемые через него изображения;

бумажный шпат — листоватый кальцит;

собственно кальцит — в виде непрозрачных кристаллов и зернистых агрегатов;

жемчуг — отлагается внутри раковин некоторых моллюсков.

Сингония — тригональная. Кристаллы очень разнообразны по форме — скаленоэдрические, таблитчатые, пластинчатые, призматические, ромбоэдрические и др. Двойники — часто полисинтетические. Агрегаты — друзы, крупнозернистые, на-

течные, сплошные, зернистые, плотные скрытокристаллические, рыхлые, оолитовые, ноздреватые. Цвет — бесцветный, молочно-белый, желтый, серый, розовый, красный, бурый, черный. Блеск — стеклянный, на плоскостях спайности — перламутровый. Твердость 3. Хрупок. Спайность — совершенная по ромбоэдру (10 $\bar{1}1$). Излом — раковистый. Уд. вес 2,6—2,8.

Оптические свойства: $n_o = 1,658$; $n_e = 1,486$; $n_o - n_e = 0,172$. На плоскостях спайности $n'_e = 1,566$. Оптически отрицателен.

Диагностические признаки. Низкая твердость, совершенная спайность, бурное выделение CO_2 при действии капли HCl («вскипает»).

Типичная кривая нагревания кальцита приведена на рис. 141.

Происхождение. Широко распространенный минерал, образующийся разнообразными путями: осадочным, в результате жизнедеятельности морских животных, и гидротермальным. Мраморы образуются вследствие перекристаллизации известняков при метаморфических процессах.

Практическое значение. Исландский шпат применяется в оптике для изготовления призм Николя. Известняки — для изготовления вяжущих строительных материалов (известь, цемент), как строительный и бутовый камень, в качестве флюса в металлургии. Мел используется как пишущий, красочный и полировальный материал. Жемчуг применяется в ювелирном деле. Мраморы являются строительным и поделочным материалами.

Месторождения. Исландский шпат — на р. Нижняя Тунгуска в Восточной Сибири, в Средней Азии и на Северном Кавказе. Месторождения известняков распространены повсеместно на территории СССР. Мраморы имеются на Урале, в Карельской АССР, в Забайкалье, в Крыму и т. д. Месторождения мела расположены на Донбассе и в Курской области.

Арагонит ($CaCO_3$). Минерал, встречающийся в составе некоторых осадочных карбонатных пород.

Сингония — ромбическая. Кристаллы — призматические, игольчатые. Двойники — по (110), тройники и полисинтетические. Агрегаты — шестоватые, радиальнолучистые, звездчатые, кристаллические корки, натечные, шаровидные, оолиты. Цвет — белый, желтовато-белый, светло-зеленый, фиолетовый, серый. Блеск — стеклянный, в изломе жирный. Твердость 3,5—4. Хрупок. Спайность — нет. Излом — раковистый. Уд. вес 2,9—3,0.

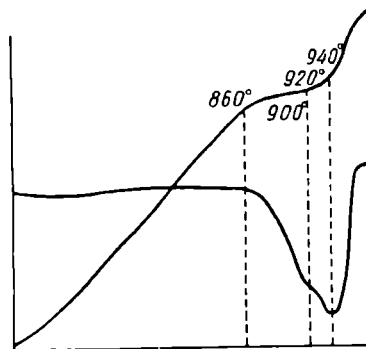


Рис. 141. Кривая нагревания кальцита ($CaCO_3$)

Оптические свойства: $n_g = 1,686$; $n_m = 1,681$; $n_p = 1,530$; $n_g - n_p = 0,156$. Оптически отрицателен; $2V = 18^\circ$.

Диагностические признаки. От кальцита арагонит отличается отсутствием спайности, формой кристаллов и повышенной твердостью. При нагреве с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ порошок арагонита окрашивается в фиолетовый цвет (реакция Мейгена), в то время как порошок кальцита почти не изменяется или окрашивается в синеватый или зеленоватый цвет (при длительном кипячении).

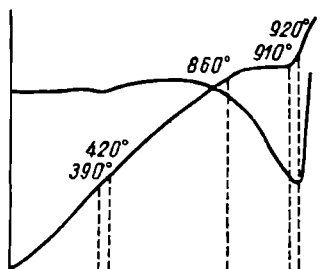


Рис. 142. Кривая нагревания арагонита (CaCO_3)

Типичная кривая нагревания арагонита, по А. И. Цветкову, приведена на рис. 142. Незначительный эндотермический эффект при $400-420^\circ\text{C}$ соответствует переходу арагонита в более устойчивый кальцит. Выше 900°C происходит распадение кальцита. В природных условиях арагонит также является малоустойчивым минералом и легко превращается в кальцит.

Происхождение. Распространен меньше, чем кальцит. Образуется главным образом при экзогенных процессах, реже — гидротермальным путем.

Практическое значение. Некоторые разновидности используются как поделочный камень.

Месторождения. В Узбекской ССР.

Магнезит (магнезиальный шпат) — MgCO_3 . Этот минерал входит в состав некоторых метаморфических горных пород (хлоритовых и тальковых сланцев).

Сингония — тригональная. Встречается также аморфный магнезит. Кристаллы редки — ромбоэдрические. Агрегаты — крупнозернистые мраморовидные, фарфоровидные метакolloидные массы, напоминающие цветную капусту, натечные желваки, землистые. Цвет — белый с сероватым или желтоватым оттенком, иногда — снежно-белый. Блеск — стеклянный, матовый. Твердость 4—4,5. Хрупок. Спайность — совершенная по ромбоэдру (10 $\bar{1}$ 1). Излом — неровный, для фарфоровидных разновидностей — раковистый. Уд. вес 2,8—3,1.

Оптические свойства: $n_o = 1,700$; $n_e = 1,509$; $n_o - n_e = 0,191$; n'_e в плоскости спайности равен 1,599. Оптически отрицателен. В отличие от кальцита полисинтетических двойников не образует.

Диагностические признаки. От кальцита отличается большей твердостью и тем, что не вскипает на холоду под действием HCl . От доломита отличается оптическими константами. Аморфный магнезит отличается от мела и каолинита большей твердостью.

Типическая кривая нагревания магнезита приведена на рис. 143.

Происхождение. Гидротермальное (воздействие горячих вод на массивы ультраосновных пород) и за счет метасоматического изменения известняков.

Практическое значение. Магнезит в основном применяют для производства высокоогнеупорных магнезитовых материалов и металлургического магнезия, специальных цементов; он применяется также в бумажной, резиновой и других отраслях промышленности.

Месторождения. Магнезит по сравнению с кальцитом и доломитом является менее распространенным минералом. Ме-

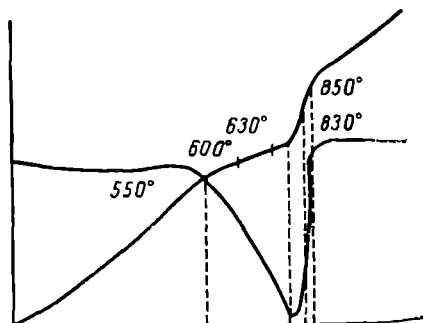


Рис. 143. Кривая нагревания магнезита

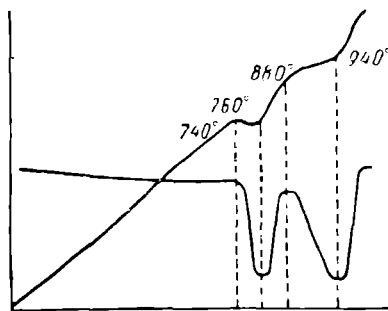


Рис. 144. Кривая нагревания доломита

сторождения его известны на Урале — Калканское (Челябинская обл.), Саткинское (Свердловская обл.) и Халиловское (Южный Урал).

Доломит (магнезиальный шпат) — $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Данный минерал иногда содержит примеси FeCO_3 и MnCO_3 .

Сингония — тригональная. Кристаллы — ромбоэдрические, грани ромбоэдра часто седлообразно искривлены. Двойники — прорастания и полисинтетические по $(02\bar{2}1)$. Агрегаты — кристаллически-зернистые, часто пористые, почковидные, ячеистые, шаровидные. Цвет — белый, зеленоватый, бурый, серый, черный. Блеск — стеклянный. Твердость 3,5—4. Хрупок. Спайность — совершенная по ромбоэдру $(10\bar{1}1)$. Плоскости спайности обычно искривлены. Уд. вес 1,8—2,9.

Оптические свойства: $n_o = 1,681 \div 1,695$; $n_e = 1,500 \div 1,513$; $n_o - n_e = 0,179$. Оптически отрицателен.

Диагностические признаки. От кальцита доломит отличается тем, что в разбавленной соляной кислоте на холоду растворяется медленно («не шипит»). В катодных лучах обнаруживает яркое оранжево-красное свечение.

Типичная кривая нагревания (по А. И. Цветкову) приведена на рис. 144. Первый эндотермический эффект при 770°C

соответствует распаду доломита на свободную окись магния и карбонат кальция. Примерно при 930°C происходит разложение углекислого кальция по схеме: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Происхождение. Доломит образуется в основном осадочным путем (выпадая из водных растворов) и реже — гидротермальным путем.

Практическое значение. Применяется для получения различных огнеупорных материалов, гидравлической извести и магнезиального цемента, в качестве флюса при плавке руд и как агрохимическое удобрение.

Месторождения. Широко распространены вдоль западного и восточного склонов Урала, на Донбассе, на берегах Волги (Жигули), в Ленинградской области.

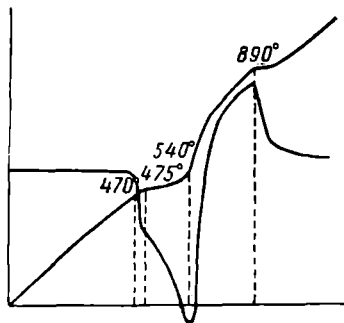


Рис. 145. Кривая нагрева сидерита

Сидерит (железный шпат) — FeCO_3 . Разновидность его, имеющая эллипсоидальную и шарообразную формы, называется *сферосидеритом*.

Сингония — тригональная. Кристаллы — ромбоэдрические, часто с искривленными гранями. Агрегаты — кристаллически-зернистые, а также шаровидные конкреции (сферосидерит) со скрытокристаллическим или радиальнолучистым строением. Цвет — в свежем состоянии желтовато-белый, сероватый с буроватым оттенком. При выветривании интенсивно буреет. Блеск — стеклянный. Твердость 3,5—4,5. Хрупок. Спайность — совершенная по ромбоэдру ($10\bar{1}1$). Уд. вес 3,9.

Оптические свойства: $n_0 = 1,875$; $n_e = 1,639$; $n_0 - n_e = 0,242$. Оптически отрицателен.

Диагностические признаки. Совершенная спайность по ромбоэдру. После прокаливания становится магнитным. Растворяется с «шипением» в горячей соляной кислоте. В катодных лучах светится ярким оранжево-красным светом. От других похожих карбонатов сидерит отличается оптическими константами и кривой нагрева.

Типичная кривая нагрева сидерита представлена на рис. 145. Перелом кривой при 475°C соответствует началу окисления закиси железа, получающейся при диссоциации сидерита по схеме: $\text{FeCO}_3 = \text{FeO} + \text{CO}_2$.

Происхождение. Сидерит образуется обычно гидротермальным путем и встречается в рудных жильных месторождениях совместно с халькопиритом, галенитом, сфалеритом, пиритом и другими минералами. Известны также месторождения си-

дерита осадочного происхождения. Сидерит может встречаться и в виде землистых масс, натечных и оолитовых форм.

Практическое значение. Ценная железная руда.

Месторождения. Бакальское на Урале, Керченское в Крыму.

Смитсонит (цинковый шпат) — $ZnCO_3$. Этот минерал иногда содержит значительные примеси $FeCO_3$.

Сингония — тригональная. Кристаллы — редки. Цвет — белый, сероватый, зеленоватый, бурый. Блеск — стеклянный. Твердость 4,5—5. Хрупок. Спайность — совершенная по ромбоэдру. Уд. вес 4,2—4,5.

Оптические свойства: $n_o = 1,849$; $n_e = 1,621$; $n_o - n_e = 0,228$. Оптически отрицателен.

Диагностические признаки. Натечная форма агрегатов, большой удельный вес, повышенная по сравнению с другими карбонатами твердость. В HCl растворяется со вскипанием. В катодных лучах светится слабым розоватым светом.

Происхождение. Вторичное — образуется в зоне окисления цинковых руд (сфалерита). Обычно ассоциирует с свинцовым блеском, сфалеритом, медными и железными минералами. Обычно встречается в виде натечных, почковидных, гроздевидных, зернистых, землистых агрегатов. Образует часто корки.

Практическое значение. Цинковая руда.

Месторождения. Хребет Каратау в Южном Казахстане, Восточное Забайкалье (Нерчинский район), Алтайский край, Средняя Азия, Кавказ.

Витерит ($BaCO_3$). Данный минерал иногда содержит примеси стронция.

Сингония — ромбическая. Кристаллы — ромбодипирамидальные. Часты тройники. Агрегаты — шаровидные, почковидные, иногда — волокнистые, жилковатые и листоватые. Цвет — бесцветный, сероватый, желтоватый. Блеск — стеклянный. Твердость 3—3,5. Хрупок. Спайность — ясная по (010) и несовершенная по (110). Уд. вес 4,2—4,3.

Оптические свойства: $n_g = 1,677$; $n_m = 1,676$; $n_p = 1,529$; $n_g - n_p = 0,148$. Оптически отрицателен; $2V = 16^\circ$

Диагностические признаки. От сходных с ним арагонита и стронцианита витерит отличается высоким удельным весом. В разбавленных HNO_3 и HCl растворяется с «шипением». При добавлении нескольких капель H_2SO_4 выпадает обильный осадок $BaSO_4$.

Происхождение. Гидротермальное. Обычно витерит встречается в гидротермальных жилах вместе с кальцитом, доломитом, свинцовым блеском, цинковой обманкой и другими сульфидами.

Практическое значение. Применяется для получения различных бариевых соединений.

Месторождения. Витерит встречается редко. В СССР его месторождения обнаружены в Туркмении.

Водные карбонаты. К таким карбонатам относятся малахит и азурит.

Малахит — $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ или $\text{Cu}_2(\text{OH})_2[\text{CO}_3]$. Разновидностью малахита является *медная зелень* — землистая разность.

Сингония — моноклинная. Кристаллы — очень редки, призматические. Агрегаты — натечные с радиальноволоконным строением, а также землистые. Цвет — зеленый — от ярко-зеленого до бледно-зеленого. Черта — бледно-зеленая. Блеск — стеклянный до алмазного, шелковистый, матовый. Твердость 3,5—4. Хрупок. Спайность — средняя по (001). Излом — неровный, неяснораковистый. Уд. вес 3,9—4,1.

Оптические свойства: $n_g = 1,909$; $n_m = 1,875$; $n_p = 1,655$; $n_g - n_p = 0,254$. Оптически отрицателен; $2V = 43^\circ$; $cN_p = 23^\circ$

Диагностические признаки. Натечная форма агрегатов, зеленый цвет, вскипает под действием HCl («шипит»).

Происхождение. Вторичное — образуется в зонах окисления медных сульфидных месторождений. Малахит — наиболее устойчивый медный минерал на земной поверхности; другие медные минералы, выветриваясь, превращаются в малахит.

Практическое значение. Малахит — первоклассный подолочный материал для внутренней отделки зданий (колонны внутри Исаакиевского собора в Ленинграде, Малахитовый зал Зимнего дворца и т. д.), а также для производства различных художественных изделий. Землистые разновидности малахита используются в качестве зеленой краски. Входит также в состав некоторых медных руд.

Месторождения. Гумешевское (к юго-западу от Свердловска) и Меднорудяное (близ Нижнего Тагила) на Урале, в Казахстане.

Азурит (медная лазурь) — $\text{Cu}_2\text{Cu}(\text{OH})_2[\text{CO}_3]_2$. Его разновидностью является *медная синь* — землистая разность.

Сингония — моноклинная. Кристаллы — короткие столбики или призмы, толстые таблички. Агрегаты — друзы, сплошные, зернистые, радиальнолучистые, землистые. Цвет — темно-синий, в землистых массах — голубой. Черта — голубая. Блеск — стеклянный. Твердость 3,5—4. Хрупок. Спайность — средняя по (021), несовершенная по (100). Излом — раковистый. Уд. вес 3,7—3,9.

Оптические свойства: $n_g = 1,838$; $n_m = 1,758$; $n_p = 1,730$; $n_g - n_p = 0,108$. Оптически положителен; $2V = 68^\circ$; $cN_g = 13^\circ$

Диагностические признаки. Синий цвет и ассоциация с малахитом и купритом. В HCl растворяется с вскипанием («шипит»).

Происхождение. Такое же, что и у малахита. Часто образует псевдоморфозы по малахиту.

Практическое значение. Медная руда. Кроме того, из азурита изготавливают синюю краску.

Месторождения. В небольших количествах азурит обычно встречается в ассоциации с малахитом.

8. Класс вольфрамов. К вольфраматам принадлежат минералы, являющиеся солями вольфрамовой кислоты H_2WO_4 . По количеству минералов этот класс малочислен. В основе структуры вольфрамов лежит вольфрамово-кислородный тетраэдр $[\text{WO}_4]$ с искаженной формой тетраэдрических групп. Из физических свойств для наиболее распространенных вольфрамов характерна средняя твердость (около 4—5) и высокий удельный вес.

Большинство вольфрамов является относительно высокотемпературными образованиями, принадлежа к типичным минералам пневматолитовых и гипотермальных жил; образуются они, кроме того, и при контактных процессах.

Вольфраматы имеют важное промышленное значение, так как служат сырьем для производства вольфрама, широко используемого в металлургии и в электротехнической промышленности.

Наиболее распространенными представителями вольфрамов являются вольфрамит — $(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$ и шеелит — CaWO_4 , имеющие островное строение.

Вольфрамит (железный волчек). Он имеет две разновидности:

ферберит — FeWO_4 ;

гюбнерит — MnWO_4 .

Вольфрамиты — это изоморфный ряд, крайними членами которого являются ферберит и гюбнерит.

Сингония — моноклиная. Кристаллы — толстотаблитчатые, призматические со штриховкой на вертикальных гранях. Агрегаты — крупнозернистые, сплошные, пластинчатые, листоватые. Цвет — буровато-черный, коричнево-черный, черный. Черта — красновато-бурая, темно-бурая, почти черная. Блеск — полуметаллический. Твердость 4,5—5,5. Спайность — совершенная по (010). Уд. вес 6,7—7,5.

Диагностические признаки. Буровато-черный цвет, темно-бурая черта, высокий удельный вес, совершенная спайность в одном направлении (отличие от сфалерита, у которого спайность проявляется в нескольких направлениях).

Происхождение. Гидротермальное (в кварцевых жилах) и пневматолитическое (в пегматитах и грейзенах). Ассоциирует часто с касситеритом и молибденитом.

Практическое значение. Важнейшая руда для извлечения вольфрама, используемого для получения сверхтвердых сплавов и весьма тугоплавких металлических нагревателей.

Месторождения. В Бурятской АССР, в Забайкалье, на Алтае.

Шеелит CaWO_4 . Разновидностью шеелита является *купрошеелит* зеленоватого цвета, содержащий до 7% CuO .

Сингония — тетрагональная. Кристаллы — дипирамидальные, псевдооктаэдрические, таблитчатые, на гранях (101) иногда косяя штриховка. Часты двойники прорастания. Агрегаты — включения неправильной формы, реже — сплошные массы, зернистые агрегаты, корочки. Цвет — белый, серый, желтый, зеленовато-желтый, бурый, красный, реже — бесцветный. Блеск — жирный до алмазного. Твердость 4,5. Спайность — средняя по (111). Уд. вес 5,8—6,2.

Оптические свойства: $n_e = 1,937$; $n_o = 1,920$; $n_e - n_o = 0,017$. Оптически положителен.

Диагностические признаки. Псевдооктаэдрическая форма кристаллов, жирный блеск, средняя спайность, большой удельный вес. Дает реакцию на вольфрам (солянокислый раствор с кусочком олова окрашивается в синий цвет). Светится характерным голубым светом в ультрафиолетовых лучах.

Происхождение. Часто встречается совместно с вольфрамитом в гидротермальных кварцевых жилах и в пегматитах. Известны также месторождения шеелита контактно-метасоматического происхождения (скарны), где он ассоциирует с силикатами (пироксенами, гранатами и др.).

Практическое значение. Вольфрамовая руда.

Месторождения. В Узбекской ССР, Таджикской ССР, на Кавказе, в Забайкалье и в Челябинской области.

9. Класс сульфатов. Эти минералы являются солями серной кислоты. В природе известно около 120 представителей класса сульфатов, составляющих по массе около 0,1% веса всей земной коры. Представляя собой преимущественно соли Na, K, Mg, Ca, Al и Fe, они отличаются значительным разнообразием состава. Характерны для них и многоводные соединения; некоторые сульфаты содержат добавочные анионы $[\text{PO}_4]$, $[\text{AsO}_4]$, $[\text{CO}_3]$ и др.

Однако, несмотря на большое разнообразие соединений, среди минералов данного класса число устойчивых и широко распространенных в земной коре сульфатов сравнительно невелико. Наиболее устойчивы сульфаты Ba, Sr, и Pb.

Основой структуры сульфатов является тетраэдр $[\text{SO}_4]^{2-}$, в центре которого расположен ион серы, а в вершинах — ионы кислорода. В общую структуру такие группы соединяются с помощью катионов, добавочных анионов или молекул воды, вследствие чего возникают островные, цепочечные и слоистые типы структур. В зависимости от размеров катионов они имеют координацию 6, 8 или 12. Структура сульфатов существенно изменяется, когда в их состав входит кристаллизационная вода. Общность кристаллической структуры сульфатов обуславливает их близкие химические и физические свойства. В то же время

для сульфатов весьма характерны кривые нагревания, по которым они легко различаются друг от друга. Многие сульфаты находят большое практическое применение в строительной и химической промышленности.

При классификации сульфатов выделяют две основные группы: безводные и водные, а согласно структурным особенностям — островные, кольцевые, цепочечные и слоистые (мы рассмотрим представителей только островных и слоистых подклассов).

Главные представители класса сульфатов следующие:

подкласс островной структуры:

а) без добавочных анионов и воды

барит — $\text{Ba}[\text{SO}_4]$;

целестин — $\text{Sr}[\text{SO}_4]$;

англезит — $\text{Pb}[\text{SO}_4]$;

ангидрит — $\text{Ca}[\text{SO}_4]$;

б) с добавочными анионами

алунит — $\text{KAl}[\text{SO}_4](\text{OH})_6$;

в) с водой

мирабилит — $\text{Na}_2[\text{SO}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

подкласс слоистой структуры

гипс — $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Барит (тяжелый шпат) — $\text{Ba}[\text{SO}_4]$. Этот минерал иногда содержит примесь стронция (*стронциобарит*) или кальция (*кальциобарит*).

Сингония — ромбическая. Кристаллы — таблитчатые, реже — призматические, столбчатые со штриховкой на гранях. Двойники — часто полисинтетические. Агрегаты — друзы зернистые, листоватые, плотные, скрытокристаллические, землистые, сталактиты, конкреции. Цвет — бесцветный или белый, а при наличии примесей — розовый, красноватый, желтый, бурый, голубоватый, черный. Блеск — стеклянный, на плоскостях спайности — перламутровый. Твердость 3—3,5. Спайность — совершенная по (010), ясная по (201) и несовершенная по (101). Удельный вес 4,3—4,7.

Оптические свойства: $n_g = 1,648$; $n_m = 1,637$; $n_p = 1,636$; $n_g - n_p = 0,012$. Оптически положителен; $2V = 37^\circ$.

Диагностические признаки. Совершенная спайность в одном направлении и большой удельный вес. От карбонатов барит отличается нерастворимостью в HCl даже при нагреве, а от силикатов — меньшей твердостью. Окрашивает пламя в желто-зеленый цвет (Ba).

Происхождение. Гидротермальное и осадочное. Барит — обычный минерал гидротермальных жил, в которых он находится совместно с сульфидными, марганцевыми и железными рудами. В глинистых и песчаных породах барит иногда ассоциирует с железными и особенно марганцевыми рудами осадочного происхождения.

Практическое значение. Барит широко применяется в различных отраслях народного хозяйства: для изготовления литопоновых белил, в резиновом и бумажном производстве — в качестве наполнителя, в химической промышленности — для получения препаратов бария, в красочной и полиграфической промышленности.

Месторождения. В Западной Грузии и Азербайджане, Средней Азии (Тюя-Муюнское), Туркменской ССР (в горах Копет-Дага), на Урале (Медведевское в районе г. Златоуста), на Алтае, в Центральном Казахстане, Карелии.

Целестин $\text{Sr}[\text{SO}_4]$. Минерал, по внешней форме и структуре очень близкий к бариту.

Сингония — ромбическая. Кристаллы — таблитчатые, столбчатые, призматические. Агрегаты — друзы, секрети, желваки, зернистые, реже — шестоватые и жилковатые. Цвет — обычно голубовато-белый или голубовато-серый, иногда — бесцветный, желтоватый, красноватый. Блеск — стеклянный, на плоскостях спайности — перламутровый. Твердость 3—3,5. Спайность — совершенная по (010) и (110) — в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Уд. вес 3,9—4,0.

Оптические свойства: $n_g = 1,631$; $n_m = 1,624$; $n_p = 1,622$; $n_g - n_p = 0,009$. Оптически положителен; $2V = 51^\circ$

Диагностические признаки. Голубоватая окраска, совершенная спайность в двух взаимно перпендикулярных направлениях, большой удельный вес. В отличие от барита целестин окрашивает пламя в красный цвет. В HCl не растворяется (отличие от карбонатов).

Происхождение. Осадочное (в доломитах, мергелях), реже — гидротермальное.

Практическое значение. Главный источник солей стронция.

Месторождения. В Архангельской области (Турфановское), в Киргизской ССР, в Верхнем и Среднем Поволжье, Туркмении, Узбекистане и в Крыму.

Англезит $\text{Pb}[\text{SO}_4]$. Минерал, получивший свое название от английского острова Англси.

Сингония — ромбическая. Кристаллы редки — таблитчатые, реже — короткостолбчатые или пирамидальные. Агрегаты — друзы, плотные, зернистые или землистые массы. Часто образует корочки на галените. Цвет — бесцветный, водяно-прозрачный, сероватый, желтоватый, бурый. Блеск — алмазный. Твердость 2,5—3. Весьма хрупок. Спайность — средняя по (001) и несовершенная по (210) и (010). Уд. вес 6,1—6,4.

Оптические свойства: $n_g = 1,894$; $n_m = 1,882$; $n_p = 1,877$; $n_g - n_p = 0,007$. Оптически положителен; $2V = 68 \div 75^\circ$.

Диагностические признаки. Высокий удельный вес, алмазный блеск и парагенезис с галенитом. В пламени паяльной

трубки легко плавится. Полностью растворяется в КОН, чем отличается от барита и целестина.

Происхождение. Англезит образуется преимущественно в зонах окисления свинцово-цинковых сульфидных месторождений в результате окисления галенита (PbS), обычно в ассоциации с церусситом (PbCO₃), в который он легко переходит. Возникает также при взаимодействии растворенных свинцовых солей с серной кислотой в нижних горизонтах зоны окисления рудных месторождений и в этих случаях ассоциирует с баритом, гипсом, опалом.

Практическое значение. Свинцовая руда.

Месторождения. Англезит встречается в зонах окисления всех сульфидных месторождений, содержащих галенит (Березовское месторождение на Урале, в Восточном Забайкалье, в ряде месторождений Алтая и др.).

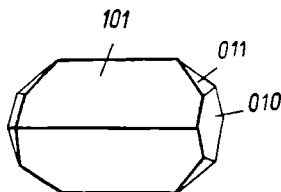
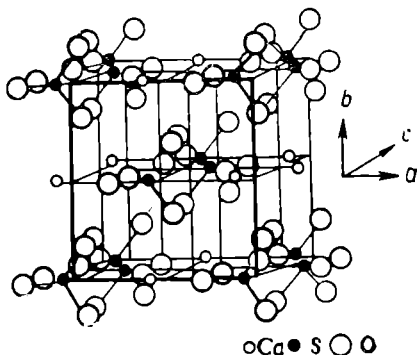


Рис. 146. Кристалл ангидрита

Рис. 147. Кристаллическая структура ангидрита →



Ангидрит — Ca[SO₄]. Представляет собой широко распространенный минерал.

Сингония — ромбическая. Кристаллы (рис. 146) редки — толстотаблитчатые, призматические с грубой штриховкой на гранях. В кристаллической структуре ангидрита (рис. 147) выделяются изолированные комплексные радикалы иона [SO₄]²⁻. Ионы S⁶⁺ располагаются в центре тетраэдрических групп O⁴⁻, каждый ион кальция окружен восемью ионами кислорода. Агрегаты — сплошные мелкозернистые мраморовидные массы, иногда — шестоватые. Цвет — голубой. Блеск — стеклянный, на плоскостях спайности — перламутровый. Твердость 3—3,5. Спайность совершенная по трем взаимно перпендикулярным направлениям: (001), (010) и (100). Уд. вес 2,5—3.

Оптические свойства: $n_g = 1,614$; $n_m = 1,576$; $n_p = 1,571$; $n_g - n_p = 0,043$. Оптически положителен; $2V = 42^\circ$

Диагностические признаки. От других рассмотренных сульфатов ангидрит отличается наименьшим удельным весом и направлениями плоскостей спайности, от карбонатов —

отсутствием реакций с HCl (не выделяется CO₂), от гипса — большей твердостью (не царапается ногтем).

Происхождение. Ангидрит образуется в основном осадочным путем. Он часто встречается в виде пропластков и мощных пластов в составе многих соляных залежей, переслаиваясь с галитом, сильвинном, карналлитом. Образуется он также в результате дегидратации гипса.

Практическое значение. Применяется в производстве гипсовых вяжущих веществ (цементов), для получения серной кислоты и в ювелирном деле как поделочный камень.

Месторождения. В Западном Приуралье, в УССР (Артемовское), в Архангельской, Вологодской, Куйбышевской и Горьковской областях.

Алунит (квасцовый камень) — $KAl_3[SO_4]_2(OH)_6$. Окись калия в алуните иногда частично замещается окисью натрия.

Сингония — тригональная. **Кристаллы** — мелкие ромбоэдрические, толстотаблитчатые. **Агрегаты** — тонкозернистые, землстые, иногда — волокнистые. **Цвет** — белый, сероватый, желтоватый, красноватый. **Блеск** — стеклянный, на плоскостях спайности — перламутровый. **Твердость** 3,5—4. **Спайность** — ясная по (0001). **Уд. вес** 2,6—2,8.

Оптические свойства: $n_z = 1,592$; $n_o = 1,572$ (у натровой разновидности $n_e = 1,585$); $n_e - n_o = 0,020$. Оптически положитель.

Диагностические признаки. От похожих на него других белых минералов алунит отличается химическими реакциями. В воде и HCl не растворяется. В пламени паяльной трубки он не плавится, дает с содой серную печень, теряет воду при прокаливании. При прокаливании с Co(NO₃)₂ дает реакцию на Al (синеет).

Происхождение. Алунит образуется в природе в результате воздействия вулканических газов, содержащих сернистый ангидрид, на алюмосиликатные породы или поверхностных растворов, содержащих серную кислоту (образующихся при окислении пирита), на глинистые осадочные породы.

Практическое значение. Алунит используется для получения квасцов, сульфата глинозема и окиси алюминия.

Месторождения. В Азербайджане (с. Заглик) и на Урале (Журавлинское месторождение на р. Чусовой).

Мирабилит (глауберова соль) — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Содержит примеси MgO.

Сингония — моноклинная. **Кристаллы** — короткостолбчатые. **Агрегаты** — сплошные, зернистые, корки и налеты. **Цвет** — бесцветный, белый с зеленоватым, желтоватым и синеватым оттенками. **Блеск** — стеклянный. **Твердость** 1,5—2. Очень хрупок. **Спайность** — совершенная по (100). **Уд. вес** 1,48.

Оптические свойства: $n_g = 1,398$; $n_p = 1,394$; $n_g - n_p = 0,004$. Оптически отрицателен; $2V = 76^\circ$; $cN_g = 31^\circ$

Диагностические признаки. Малый удельный вес, легко растворяется в воде, слабый горько-соленый вкус. На воздухе теряет воду и распадается в мучнистый порошок. В отличие от соды, при действии HCl не выделяет CO_2 .

Происхождение. Осадочное — химический осадок в соленых озерах. Выделяется он из таких озер при температуре ниже $33^\circ C$. Образует почвенные выцветы.

Практическое значение. Мирабилит используется для приготовления соды (по способу Леблана), для производства красок, в медицине, в холодильном деле.

Месторождения. Залив Кара-Богаз-Гол и ряд мелких озер в Северном Прикаспии, Северо-Восточном Казахстане (Кулундинская степь), в Крыму, на Северном Кавказе.

Гипс (легкий шпат) — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Известны следующие его разновидности:

селенит — параллельно-волокнистая разновидность с шелковым блеском;

репетецкий гипс — гипс с включениями песчинок;

алебастр — снежно-белая тонкозернистая разновидность.

Сингония — моноклиная. Кристаллы — таблитчатые, редко — столбчатые или призматические. Часто наблюдаются двойники срастания по (100) и (010), иногда по форме напоминающие ласточкин хвост (рис. 148). В кристаллической структуре гипса (рис. 149) каждый ион кальция окружен двумя молекулами воды и шестью кислородными ионами, принадлежащими к тетраэдрическим группам $[SO_4]$. Агрегаты — друзы, обычно плотные крупнокристаллические, а также параллельно-волокнистые. Цвет — бесцветный, белый, серый, медово-желтый, красный, бурый, черный. Блеск — стеклянный, на плоскостях спайности — перламутровый с ирризацией. Твердость 2 (чертится ногтем). Спайность — весьма совершенная по (010). Листочки гибки, но не упруги. Уд. вес 2,3.



Рис. 148. Двойник гипса «ласточкин хвост»

Оптические свойства: $n_g = 1,530$; $n_p = 1,520$; $n_g - n_p = 0,010$. Оптически положителен; $2V = 58^\circ$; $cN_g = 52^\circ 32'$.

Диагностические признаки. Весьма совершенная спайность в одном направлении, низкая твердость, двойники наподобие ласточкиных хвостов. При нагреве в стеклянной трубке выделяет воду. От слюды гипс отличается по твердости и отсутствием упругости у листочков.

Происхождение. Отложения гипса в природе образуются при испарении соленых озер и мелководных заливов, где он выделяется вместе с хлористым натрием и другими легкорастворимыми солями.

Значительное количество гипса образуется в процессе гидратации ангидритовых залежей при воздействии на них поверхностных водных растворов. Он может образовываться так же как

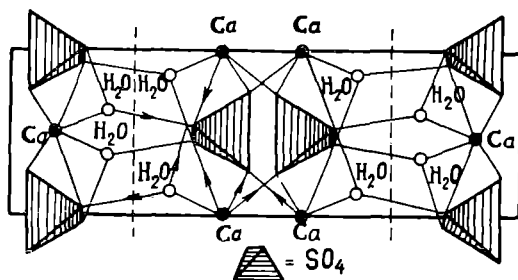


Рис. 149. Кристаллическая структура гипса

продукт окисления сернистых минералов и серы и как переотложенный материал в результате гидрохимических реакций.

Практическое значение. Гипс широко применяется в различных отраслях промышленности — в качестве добавки к портландцементу, для получения вяжущих веществ, изготовления архитектурных деталей, перегородок, плит, в бумажном производстве, для приготовления различных красок, эмалей, глазурей и т. д. Алебастр и селенит используются как поделочный камень.

Месторождения. Широко распространены в Западном Приуралье, Башкирской и Татарской АССР, в Поволжье, Западном Казахстане, Дагестане, Туркмении, Узбекистане, Восточной Сибири и в других местах.

10. Класс нитратов. К нему относятся соли азотной кислоты. Наиболее важное значение имеют нитраты щелочей — K и Na . Подчиненную роль играют нитраты щелочных земель — Mg , Ca и Ba . Азотнокислые соединения называют обычно *селитрами*. Все эти минералы относительно редкие. Вместе с промежуточными минералами, в которых нитратная группа частично замещена сульфатной, известно девять представителей этого класса. Для

нитратов характерна островная структура. Их структурной основой являются треугольные группы $[\text{NO}_3]^{1-}$, близкие по размеру к карбонатному радикалу.

Группы $[\text{NO}_3]^{1-}$ соединяются друг с другом с помощью катионов.

Обычно селитры встречаются в виде солеобразных масс, выцветов, корочек, налетов. Для них характерна хорошая растворимость в воде, жгучий вкус.

При нагреве с порошком угля селитры вспыхивают, особенно после предварительного просушивания.

Отличаясь большой растворимостью, селитры образуют отложения исключительно в странах с сухим жарким климатом. Основная масса их имеет биогенное происхождение, т. е. образуется при гниении органических остатков, или осаждается в озерах.

Селитры могут также образовываться в результате грозových разрядов за счет азота воздуха.

Главным представителем класса нитратов является натриевая селитра (чилийская).

Натриевая селитра (чилийская) — NaNO_3 . Минерал, получивший свое название от страны (Чили), где имеются наибольшие его залежи.

Сингония — тригональная. Кристаллы — ромбоэдры, близкие по форме к кристаллам кальцита. Обычно встречается в виде сплошных зернистых масс, корок или выцветов. Цвет — белый, серый, красновато-бурый, лимонно-желтый. Блеск — стеклянный. Твердость 1,5—2. Хрупка. Спайность — совершенная по ромбоэдру (1011) Уд. вес 2,24—2,29.

Оптические свойства: $n_o = 1,585$; $n_e = 1,337$; $n_o - n_e = 0,248$. Оптически отрицателен.

Диагностические признаки. Легко плавится, окрашивая пламя в желтый цвет (Na). Хорошо растворяется в воде. Вкус слегка солоноватый, охлаждающий. В пламени паяльной трубки на угле дает вспышку.

Происхождение. Образуется в сухих жарких странах вследствие биохимического разложения (окисления) азотсодержащих органических веществ. Ассоциирует с гипсом, галитом и водным сульфатом натрия.

Практическое значение. Используется для производства минеральных удобрений (азот), взрывчатых веществ, в качестве окислителя в никелевой промышленности, в стекловарении.

Месторождения. Наиболее известно месторождение в Чили, расположенное у подножья Кордильерских гор. В СССР небольшие месторождения селитры находятся в Казахстане и Средней Азии.

11. Класс галоидных соединений. К ним относятся соли галоидоводородных кислот: HF, HCl, HBr, HI или же соединения

со сложными анионными группами: $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и др. Существенную роль в составе земной коры играют лишь хлориды Na, K, Mg и фториды Ca и Na—Al; остальные соединения встречаются в земной коре в малых количествах, чаще всего в виде изоморфных примесей, твердых растворов или продуктов присоединения к солям других кислот.

Всего известно около 120 минералов данного класса. В подавляющем большинстве галоидные соединения (галоиды легких металлов) характеризуются типичной ионной связью (галоиды тяжелых металлов имеют ковалентную связь). Наиболее изучены в структурном отношении безводные галоиды типа AX и AX₂. Они кристаллизуются в кубической сингонии, следствием чего является характерный для них кубический и октаэдрический габитус кристаллов. Низшие сингонии характерны лишь для галоидов тяжелых металлов, содержащих воду или гидроксильную группу.

В соответствии со структурой среди галоидов встречаются координационные, островные, цепочечные (очень редки) и слоистые представители, из которых наиболее распространены координационные.

В чистом виде минералы описываемого класса часто прозрачны, бесцветны или белы, но из-за присутствия механических примесей или образования твердых растворов с Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ и Cu²⁺ приобретают разнообразную окраску — зеленую, сине-зеленую, желтую, красную. Галоиды тяжелых металлов Ag, Cu и Hg обычно окрашены в желтые цвета.

Галоидные соединения также могут быть разделены на две группы: хлориды (соли HCl) и фториды (соли HF). Наибольшее значение из фтористых минералов имеет флюорит, а из хлористых — галит и сильвин.

Главные представители класса галоидов следующие:

подкласс координационной структуры:

а) безводные

галит — NaCl;

сильвин — KCl;

флюорит — CaF₂;

б) водные

карналлит — KCl · MgCl₂ · 6H₂O;

подкласс цепочечной структуры:

криолит — Na₃AlF₆.

Галит (каменная соль) — NaCl. Часто содержит примеси хлористого калия, хлористого магния, гипса, глины, а также включения газовых пузырьков.

Сингония — кубическая. **Кристаллы** — кубические. **Агрегаты** — друзы, сплошные, зернистые, плотные, столбчатые, плотные кристаллические корки и пластины. **Цвет** — бесцветный, снежно-белый, желтый, серый, бурый, синий, черный.

Блеск — стеклянный, жирный. Твердость 2,5. Очень хрупок. Спайность — весьма совершенная по кубу. Уд. вес 2,1—2,2.

Оптические свойства. Оптически изотропен; $n = 1,544$.

Диагностические признаки. Низкая твердость, весьма совершенная спайность по кубу, соленый вкус, легко растворяется в воде. Окрашивает пламя в желтый цвет. Галит обычно ассоциирует с гипсом, глиной, сильвинном и другими калийными и магниевыми солями.

Происхождение. Осадочное — химический осадок озер и мелководных морских бассейнов. Изредка образуется в результате возгонки при вулканических извержениях (месторождения галита вулканического происхождения практического значения не имеют).

Галит, образовавшийся в древние геологические периоды и обычно покрытый пластами глины и других пород, называется *каменной солью*. Залежи ее нередко достигают весьма значительных размеров.

Галит, встречающийся на дне соленых озер и мелководных морских заливов в странах с сухим и жарким климатом, называется *самосадочной солью*.

Галит может образовывать также выцветы почвы и выделяться из соленых источников и ключей, возникающих при растворении подземными водами отложений каменной соли.

Практическое значение. Галит применяется главным образом как пищевой продукт и консервирующее средство, а также в химической, металлургической, кожевенной и других отраслях промышленности.

Месторождения. Наиболее крупными месторождениями галита в СССР являются: Славянско-Артемовское (бывшее Бахмутское) в УССР, Илецкое в Оренбургской области и Соликамское на Среднем Урале.

Из месторождений самосадочной соли следует указать озера Эльтон и Баскунчак.

Сильвин (KCl). Часто содержит примеси NaCl.

Сингония — кубическая. Кристаллы редки — кубические. Агрегаты — сплошные зернистые массы, иногда — характерной слоистой текстурой. Цвет — водяно-прозрачный, бесцветный, молочно-белый, часто розовато-красный или желтоватый и синеватый. Блеск — стеклянный, жирный. Твердость 1,5—2. Хрупок. Спайность — совершенная по кубу (100). Уд. вес 1,97—1,99.

Оптические свойства. Оптически изотропен; $n = 1,490$.

Диагностические признаки. От галита сильвин отличается горько-соленым вкусом и тем, что окрашивает пламя в фиолетовый цвет, особенно хорошо видимый через синее стекло.

Происхождение. Аналогично галиту осадочное — химический осадок морей и озер, а также как продукт возгонки при вулканических извержениях.

Практическое значение. Важнейший источник калия (для производства удобрений); в химической промышленности — для получения KOH , KNO_3 , KClO_3 , KMnO_4 и т. д.

Месторождения. Крупнейшим в мире месторождением сильвина является Соликамское (к северу от г. Перми).

Флюорит (плавиковый шпат) — CaF_2 . Имеет разновидность, называемую *ратовкитом* (землистая разновидность).

Сингония — кубическая. Кристаллическая структура флюорита изображена на рис. 43, э. Каждый ион кальция имеет координационное число восемь, каждый ион фтора окружен четырьмя ионами кальция; таким образом, получается весьма высокая координация, характерная именно для этого типа структуры. Кристаллы — обычно хорошо образованные кубические и октаэдрические. Двойники встречаются часто — по (111). Часты двойники прорастания. Агрегаты — друзы, вкрапленники, сплошные зернистые, землистые, натёки столбчатого сложения. Цвет — часто полихромный, желтый, зеленый, голубой, фиолетовый, черный, реже — бесцветный, водяно-прозрачный. Блеск — слабый стеклянный, неровный по интенсивности. Твердость 4. Спайность — совершенная по (111). Уд. вес 3,11—3,25.

Оптические свойства. Оптически изотропен: $n = 1,434$.

Диагностические признаки. Кубическая и октаэдрическая формы кристаллов, октаэдрическая спайность, слабый стеклянный блеск, твердость, равная 4, и часто полихромная окраска. Разлагается в H_2SO_4 при нагреве, выделяя газообразную HF .

Происхождение. Гидротермальное (является спутником различных рудных минералов в кварцевых жилах) и пневматолитическое (встречается в пегматитовых жилах и грейзенах). Изредка флюорит (ратовкит) образуется осадочным путем.

Практическое значение. Флюорит применяется в металлургии в качестве плавня (отсюда и его название — плавиковый шпат) при выплавке различных металлов. В химической промышленности он является основным сырьем для получения плавиковой кислоты и других фтористых соединений. В стекловарении его используют при изготовлении некоторых сортов оптических стекол. В настоящее время практикуется применение небольших количеств флюорита в качестве минерализатора при обжиге цементов и при варке стекла в целях интенсификации этих процессов и возможности их ведения при более низкой температуре.

Кристаллы бесцветного прозрачного флюорита используются в оптике для изготовления флюоритовых призм и объективов ряда оптических приборов.

Месторождения. Калангуй, Абагатуй и Солнечное в Забайкалье, Аурахмат в Казахской ССР, Хайдаркан в Киргизской ССР, Амдерма в Архангельской области. Месторождения флюорита имеются также в Московской и Калининской областях.

В настоящее время довольно крупные монокристаллы флюорита получают синтетическим путем.

Карналлит ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Содержит примеси $CaCl_2$, $CaSO_4$, Fe_2O_3 , KBr , а также $RbCl_2$ и $CsCl$.

Сингония — ромбическая. Кристаллы крайне редки — псевдогексагонального облика. Агрегаты — сплошные зернистые массы, расплывающиеся на воздухе. Цвет — бесцветный, белый, розовый, красный, бурый, желтый. Блеск — стеклянный, жирный. Твердость 2—3. Хрупок. Спайность — нет. Излом — раковистый. Уд. вес 1,6.

Оптические свойства: $n_g = 1,494$; $n_m = 1,475$; $n_p = 1,466$; $n_g - n_p = 0,028$. Оптически положителен; $2V = 70^\circ$

Диагностические признаки. Парагенезис с галитом и сильвином, большая гигроскопичность (на воздухе быстро сыреет, расплывается, образуя густой рассол), жгучий горько-соленый вкус. При растворении в воде и при просверливании ножом издает своеобразный треск — «скрипит» (отличие от сильвина, с которым часто схож по окраске).

Происхождение. Осадочное — химический осадок соленых озер и морей. Встречается в парагенезисе с галитом и сильвином.

Практическое значение. Аналогично сильвину используется для производства удобрений. Кроме того, из него путем электролиза получают металлический магний. Наличие примесей хлористого рубидия и цезия, а также бромистого калия позволяет использовать карналлит для получения этих мало распространенных веществ.

Месторождения. Огромные запасы карналлита в СССР имеются в Соликамском месторождении, где он ассоциирует с сильвином.

Криолит (Na_3AlF_6). Очень редко встречаемый в природе минерал.

Сингония — моноклинная. Кристаллы — псевдокубические. Агрегаты — сплошные массы. Цвет — бесцветный, часто серовато-белый, красноватый, желтоватый, редко — черный. Блеск — слабый стеклянный. Твердость 2—3. Хрупок. Спайность — нет. Уд. вес 2,95—3,01.

Оптические свойства. Для криолита характерны очень низкие показатели преломления ($n_m = 1,339 \div 1,364$) и слабое двупреломление ($n_g - n_p = 0,001$). Оптически положителен; $2V = 37 \div 43^\circ$

Диагностические признаки. Характерны псевдокубическая форма кристаллов и слабый стеклянный блеск. В воде

он не растворим, при разложении H_2SO_4 выделяется HF Легко плавится и в расплавленном состоянии растворяет значительные количества окиси алюминия.

Происхождение. Образование криолита связано с пегматитовыми процессами щелочных магм.

Практическое значение. Криолит используется как сырье для получения алюминия. Кроме того, он применяется в производстве эмалей. В настоящее время преимущественно используется искусственно получаемый криолит, так как природный криолит очень редок.

Месторождения. В СССР криолит обнаружен в Ильменских горах (Южный Урал). Крупное промышленное месторождение криолита известно в Западной Гренландии (Ивигтут).

**ПЕТРОГРАФИЯ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ
ИСТОРИЧЕСКОЙ ГЕОЛОГИИ**

Глава седьмая

ГОРНЫЕ ПОРОДЫ**§ 55. Понятие о горных породах**

Петрография — наука, изучающая горные породы, их минеральный и химический составы, структуру, распространение и условия образования.

Горными породами называются минеральные агрегаты, сложенные из одного или нескольких минералов и занимающие значительные участки земной коры.

В настоящее время известно около тысячи видов горных пород, которые по условиям образования (генезису) разделяются на три класса:

1) магматические, или изверженные, образованные из застывшей в недрах Земли или на ее поверхности магмы; они представляют собой типичные высокотемпературные образования;

2) осадочные, обязанные своим происхождением накоплению и преобразованию продуктов разрушения ранее возникших горных пород, остатков организмов и продуктов их жизнедеятельности; образование осадочных горных пород происходит на поверхности Земли при обычных температурах и нормальном давлении, главным образом в водной среде;

3) метаморфические, образующиеся на больших глубинах за счет изменения осадочных и магматических пород под действием различных эндогенных процессов (высоких температур и давления, газообразных веществ, выделяющихся из магмы, и т. д.).

Образуясь в результате разнообразных геологических процессов при различных физико-химических условиях, горные породы перечисленных трех классов обычно резко различаются между собой по следующим признакам:

1) условиям залегания в земной коре;

2) химическому и минеральному составу;

3) структуре, обусловленной особенностями расположения в породах минералов и их размерами;

4) наличие рудных и нерудных полезных ископаемых.

Количественное распространение горных пород в земной коре неодинаково. Основную ее массу (95%) до глубины 16 км составляют магматические и метаморфические горные породы, значительная площадь которых с поверхности покрыта тонким слоем осадочных пород. Последние покрывают около 75% земной поверхности, и только 25% площади приходится на долю магматических и метаморфических пород.

§ 56. Магматические породы

Магматическими, или изверженными, горными породами называются слагающие литосферу каменные массы, образовавшиеся в результате застывания силикатных, реже сульфидных, окисных и иных магматических расплавов.

Магма может остывать как на поверхности Земли, так и в земной коре на различных глубинах. Условия остывания на больших глубинах и на поверхности Земли резко различаются, поэтому и изверженные породы, образовавшиеся на глубине, существенно отличаются по структурным признакам от пород, сформировавшихся в результате извержения магмы в верхние горизонты земной коры.

Характер процессов кристаллизации магмы зависит от величины давления, скорости охлаждения и наличия в магме летучих веществ — минерализаторов (паров воды, углекислоты, легколетучих соединений различных элементов с хлором, фтором и др.).

Чем выше давление и медленнее остывание и чем больше содержится в магме минерализаторов, тем полнее протекают процессы ее кристаллизации.

В условиях медленного остывания образуются крупнозернистые, полнокристаллические породы. Наоборот, при низкой температуре окружающей среды, обуславливающей быстрое охлаждение магмы, низком давлении и отсутствии минерализаторов нет условий для нормального завершения процессов кристаллизации; в результате возникают вулканические лавы, туфы и другие породы, характеризующиеся неполной кристаллической структурой, обилием аморфного стекла и содержащие лишь зародышевые кристаллы — микролиты.

В зависимости от условий застывания исходных магматических расплавов изверженные горные породы разделяются на глубинные (интрузивные) и излившиеся (эффузивные).

Глубинными (интрузивными) магматическими называют породы, образовавшиеся в глубине земной коры в условиях медленного охлаждения. При этом различают собственно глубинные, или абиссальные, породы, образовавшиеся на значительных глубинах (граниты, габбро), и образовавшиеся на незначительных глубинах полуглубинные, или гипабиссальные, породы (тонкозернистые гра-

ниты). Последние представляют собой промежуточные образования между глубинными и излившимися породами, застывшими близ дневной поверхности.

Излившимися (эффузивными) называют породы, образовавшиеся при застывании магмы в верхних горизонтах земной коры. Примером таких горных пород могут служить лавовые потоки, изливавшиеся при извержении вулканов.

Соотношение глубинных, полуглубинных и излившихся пород можно видеть на рис. 150.

Среди излившихся пород различают палеотипные и кайнотипные разновидности (от корней греческих слов «палео» — «древний» и «кайно» — «новый»).

По современным представлениям, отнесение пород к палеотипным и кайнотипным связано лишь со степенью их измененности, а отнюдь не с возрастом.

1. Химический состав магматических пород. В состав магматических горных пород входят почти все известные в настоящее время элементы, однако существенными составными частями их являются только десять элементов, содержание которых в процентах представлено ниже:

| Элементы | Содержание, % | Элементы | Содержание, % |
|----------|---------------|----------|---------------|
| O | 49,13 | Mg | 2,35 |
| Si | 26,00 | K | 2,35 |
| Al | 7,45 | Na | 2,40 |
| Fe | 4,20 | Ti | 0,61 |
| Ca | 3,25 | H | 1,00 |

Обычно в состав горной породы входят окислы SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , H_2O . На долю этих окислов приходится более 98% состава большинства изверженных пород, около 0,2% приходится на воду, окислы Ti, Mn, S, P и остальное — на долю других элементов.

В табл. 27 приведены данные о среднем химическом составе изверженных горных пород.

Однако в химическом составе различных типов изверженных горных пород наблюдаются значительные колебания, что можно видеть из данных табл. 28.

Кроме того, по содержанию SiO_2 магматические горные породы могут быть подразделены так, как это представлено в табл. 29.



Рис. 150. Схема взаимосвязей глубинных (интрузивных), жильных и излившихся (эффузивных) горных пород

Рисунок представляет собой гипотетический вертикальный разрез верхней части земной коры на глубине 1—5 км.

Средний химический состав магматических пород

| Оксиды | Содержание, % | | Оксиды | Содержание, % | |
|--------------------------------|---------------------------|----------|-------------------------------|---------------------------|----------|
| | по Кларку и Вашингтону | по Фоггу | | по Кларку и Вашингтону | по Фоггу |
| SiO ₂ | 59,12 | 64,03 | K ₂ O | 3,13 | 3,52 |
| Al ₂ O ₃ | 15,34 | 15,71 | H ₂ O | 1,15 | — |
| Fe ₂ O ₃ | 3,08 | 2,20 | TiO ₂ | 1,05 | 0,60 |
| FeO | 3,80 | 2,66 | CO ₂ | 0,10 | — |
| MgO | 3,49 | 2,67 | P ₂ O ₅ | 0,30 | 0,18 |
| CaO | 5,08 | 4,64 | Остальные оксиды | 0,50 | — |
| Na ₂ O | 3,84 | 3,51 | | | |

Таблица 28

Средний химический состав главных типов магматических пород

| Породы | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | H ₂ O |
|--------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------------------|------------------|------------------|
| Дунит | 40,49 | 0,02 | 0,86 | 2,84 | 5,54 | 46,32 | 0,70 | 0,10 | 0,04 | 3,88 |
| Перидотит | 45,07 | 0,64 | 5,75 | 3,43 | 9,53 | 22,88 | 7,48 | 1,14 | 0,57 | 3,10 |
| Пироксенит | 46,93 | 0,97 | 6,37 | 4,08 | 10,85 | 12,13 | 16,03 | 0,82 | 0,49 | 1,01 |
| Габбро | 48,24 | 1,97 | 17,88 | 3,16 | 5,95 | 7,51 | 10,99 | 2,55 | 0,89 | 1,45 |
| Базальт | 49,06 | 1,36 | 15,70 | 5,38 | 6,37 | 6,17 | 8,95 | 3,11 | 1,52 | 1,62 |
| Днабаз | 50,48 | 1,45 | 15,34 | 3,84 | 7,78 | 5,79 | 8,94 | 3,07 | 0,97 | 1,89 |
| Диорит | 58,90 | 0,76 | 16,47 | 2,89 | 4,04 | 3,57 | 6,14 | 3,46 | 2,11 | 1,27 |
| Андезит | 59,59 | 0,77 | 17,31 | 3,33 | 3,13 | 2,75 | 5,80 | 3,58 | 2,04 | 1,26 |
| Гранодиорит | 65,01 | 0,57 | 15,94 | 1,74 | 2,65 | 1,91 | 4,42 | 3,70 | 2,75 | 1,04 |
| Дациит | 65,68 | 0,57 | 16,25 | 2,38 | 1,90 | 1,41 | 3,46 | 3,97 | 2,67 | 1,50 |
| Гранит | 70,18 | 0,39 | 14,47 | 1,57 | 1,78 | 0,88 | 1,99 | 3,48 | 4,11 | 0,84 |
| Липарит | 72,80 | 0,33 | 13,49 | 1,45 | 0,88 | 0,38 | 1,20 | 3,38 | 4,46 | 1,47 |
| Сиенит | 60,19 | 0,67 | 16,28 | 2,74 | 3,28 | 2,49 | 4,30 | 3,98 | 4,49 | 1,16 |
| Трахит | 60,68 | 0,38 | 17,74 | 2,64 | 2,62 | 1,12 | 3,09 | 4,43 | 5,74 | 1,26 |
| Нефелиновый сиенит | 54,63 | 0,86 | 19,89 | 3,37 | 2,20 | 0,87 | 2,51 | 8,26 | 5,46 | 1,35 |
| Фонолит | 57,45 | 0,41 | 20,60 | 2,35 | 1,03 | 0,30 | 1,50 | 8,84 | 5,23 | 2,04 |
| Уртит | 45,61 | — | 27,76 | 3,67 | 0,50 | 0,19 | 1,73 | 16,25 | 3,72 | 0,42 |

2. Минеральный состав магматических пород. Минеральный состав горных пород определяется их химическим составом, особенностями соответствующего магматического расплава и условиями его кристаллизации; поскольку главные элементы в магме это кислород и кремний, то важнейшими составными частями изверженных пород являются силикаты и кварц.

Среди минералов, входящих в состав магматической горной породы, различают главные, определяющие ее принадлежность к тому или иному семейству, виду и составляющие основную массу породы, и второстепенные, присутствующие в породе в незначительном количестве или могущие в ней отсутствовать, отчего общий характер породы не меняется.

Минералы разделяют также на первичные, образовавшиеся в процессе кристаллизации магмы, и вторичные, являющиеся продуктами видоизменения первичных минералов.

Кроме того, среди породообразующих минералов условно могут быть выделены цветные и бесцветные.

Под цветными (фемическими) понимают железисто-магнезиальные силикаты, такие, как амфиболы, оливин, пироксены, биотит. Значительная часть их в тонких шлифах сохраняет темную окраску, но встречаются среди них и такие, которые в тонких шлифах могут быть неокрашенными (оливин и некоторые пироксены).

К бесцветным (салическим) породообразующим минералам относятся неокрашенные в тонких шлифах, хотя макроскопически обладающие окраской (например, полевые шпаты и кварц).

В зависимости от содержания цветных и бесцветных минералов различают породы меланократовые и лейкократовые. К первым относятся те, в которых цветных минералов больше, чем в нормальном среднем типе данного семейства, а ко вторым — породы с повышенным содержанием бесцветных минералов.

Минеральный состав магматических пород приведен в табл. 30.

Подсчет составных частей семисот магматических пород показал, что в среднем в них содержатся различные минералы в таких пропорциях:

| <i>Минералы</i> | <i>Содержание, %</i> |
|----------------------------------|----------------------|
| Полевые шпаты | 60 |
| Кварц | 12 |
| Амфиболы и пироксены . | 17 |
| Слюды | 4 |
| Прочие силикаты | 6 |
| Остальные минералы (не силикаты) | 1 |

Магматические породы могут быть как мономинеральными, состоящими главным образом из одного минерала, так и полиминеральными — из нескольких минералов.

Сочетание минералов и их относительные количества в тех или иных породах обусловлены определенными закономерностями. При кристаллизации магмы образуются совершенно определенные ассоциации минералов, причем одни из них обычно бывают вместе, другие же взаимно исключают друг друга. Так, например, в магматических породах никогда не сочетаются кварц и нефелин, кварц и лейцит, кварц и минералы содалитовой

Таблица 29
Разделение магматических пород по содержанию SiO₂

| Содержание SiO ₂ , % | Тип пород |
|---------------------------------|----------------|
| Более 75 | Ультракислые |
| 65—75 | Кислые |
| 52—65 | Средние |
| 40—52 | Основные |
| Менее 40 | Ультраосновные |

Минеральный состав магматических пород

| Главные (породообразующие) минералы | | Второстепенные минералы (некоторые из них иногда приобретают значение главных) | |
|--|--|--|--|
| бесцветные (щелочные и щелочно-известковые) | цветные (железисто-магнезиальные) | первичные | вторичные |
| 1. Полевые шпаты а) Калиевые: санидин ортоклаз микроклин анортоклаз б) Плагноклазы: альбит олигоклаз андезин лабрадор битовнит анортит 2. Фельдшпатиды (заместители полевых шпатов) лейцит нефелин содалит канкринит анальцим 3. Кварц 4. Мусковит | 1. Оливин 2. Пироксены и амфиболы: энстатит гиперстен диопсид авгит энстатит-авгит эгирин роговая обманка и др. 3. Слюды: биотит | Апатит Титанит Циркон Корунд Шпинели Перовскит Гранат Кальцит Рудные минералы (магнетит, хромит, ильменит и др.) | Серпентин Тальк Цоизит Эпидот Хлорит Каолинит и минералы его группы Серицит Карбонаты Цеолиты Халцедон Гегит |

группы. Очень редко встречаются одновременно также кварц и оливин. Такими же взаимоисключающими парами являются гиперстен и нефелин или лейцит, анортит и эгирин.

Классификация магматических пород приведена в табл. 31 (см. вкладку).

§ 57. Формы залегания магматических пород

Формы залегания магматических (изверженных) горных пород весьма разнообразны.

При застывании магмы на глубине образуются интрузивные массивы. Среди них, в зависимости от их отношения к плоскостям напластования пород, в которые они внедрялись, различают согласные, внедрившиеся параллельно напластованию вмещающих пород, и несогласные, форма которых не зависит от характера напластования осадочных пород, т. е. залегающие несогласно со слоистостью вмещающих осадочных пород.

К согласным интрузиям относятся интрузивные залежи (силли), лакколиты, лополиты, к несогласным — батолиты, штоки, жилы, дайки, некки.

Батолиты, штоки, лакколиты и лополиты являются обычными формами залегания глубинных пород, в то время как жилы, дайки и некки типичны для полуглубинных пород.

Б а т о л и т а м и называют интрузивные тела, характеризующиеся ровными, круто наклоненными стенками и куполообразной неправильной формы кровлей (рис. 151). Размеры батолитов могут достигать очень больших величин. Так, например, в Северной Америке известен батолит площадью 60 000 км².

Штоки отличаются от батолитов меньшими размерами. Площадь их обычно не превышает нескольких квадратных километров. Штоки часто сопровождают более крупные батолитовые массивы, и многие из них, вероятно, являются ответвлениями нижележащих батолитов, у которых только самые верхние части были обнажены процессами денудации (размыва).

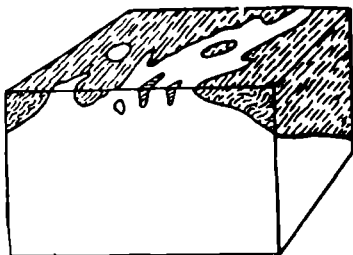


Рис. 151. Батолит

Л а к к о л и т ы представляют собой караваяеобразные или грибообразные тела, имеющие плоское основание и куполообразный верх. С глубинными магматическими очагами лакколиты соединены небольшими подводящими каналами (рис. 152). Образование лакколитов связано с выгибанием вышележащих слоев вмещающих горных пород, принимающих куполообразную форму. Размеры лакколитов различны. Площадь их достигает нескольких сотен, а иногда и нескольких тысяч квадратных километров. Типичные лакколиты в Советском Союзе известны на южном берегу Крыма (Аю-Даг) и на Кавказе (горы Железная, Бештау, Змейка, Лысая).

Л о п о л и т а м и называют различных размеров интрузии, имеющие форму чаши или плоского блюда. Образование их объясняют опусканием подстилающих и покрывающих интрузию осадков.

Ж и л ы включают в себя незначительной мощности плитообразные тела, образованные в результате выполнения трещин в земной коре магматическими горными породами или минералами.

По отношению к вмещающим породам различают секущие и пластовые жилы.

С е к у щ и е ж и л ы, называемые иногда д а й к а м и, располагаются в вертикальном или близком к вертикальному положении (рис. 153).

Пластовые жилы, называемые в отдельных случаях и интрузивными, или силлами, возникают при внедрении магмы согласно слоистости вмещающих их осадочных пород. Располагаясь не только в вертикальных, как дайки, но и в других трещинах, пластовые жилы, в отличие от даек, обладают менее правильной формой (рис. 154).

Различают жилы простые (одна жила) и сложные. В последнем случае несколько жил соединяются вместе.

Вулканическим нечком (жерловиной) называют вертикальное цилиндрическое неправильное тело, образующееся в результате застывания магмы в жерле вулкана, через которое происходило ее излияние на дневную поверхность. Верхняя часть нечка обычно заполнена лавой, туфолавой и туфом; встречаются и различные обломочные породы, обязанные своим происхождением извержению.

По формам залегания излившиеся породы значительно менее разнообразны, чем глубинные. Основными факторами, определяющими формы залегания излившихся пород, являются состав магмы (вязкость), тип излияния и рельеф земной поверхности, на которую изливается магма.

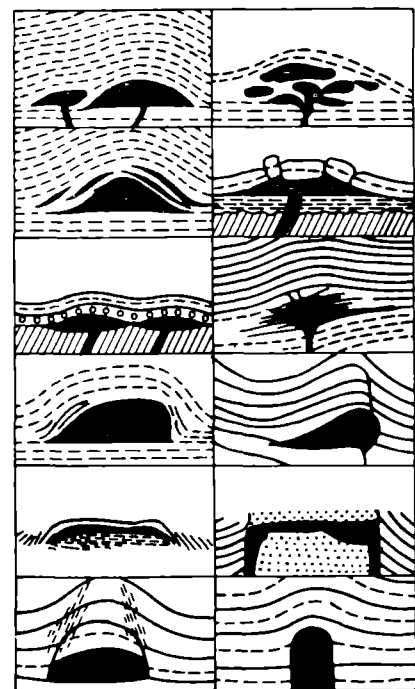


Рис. 152. Различные формы лакколитов (вертикальные разрезы)

Наиболее обычными формами залегания излившихся пород являются потоки, покровы и конусы (куполы).

Потоки представляют собой плоские тела, вытянутые в направлении течения лавы. Формы лавового потока зависят большей частью от степени текучести магмы, которая, в свою очередь, зависит от химического состава и наличия в последней летучих компонентов, а также от температуры извержения. Чем подвижнее лава, тем длиннее поток. Особенно характерны потоки для излияния основных лав. На Гавайских островах известны базальтовые (содержат в среднем 40% SiO_2) лавы, напоминающие реки, вышедшие из берегов, и аналогично тому, как реки образуют водопады, базальтовые потоки здесь образуют лавопады.

Покровы, в отличие от потоков, характеризуются примерно равновеликими длиной и шириной. Они являются обычными формами для излияний трещинного типа (исландские вулканы).

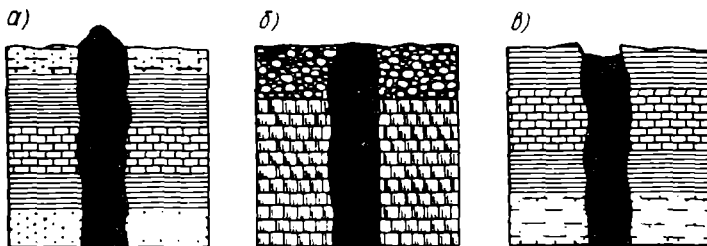


Рис. 153. Дайки и связанные с ними формы рельефа
a — дайки, сложенные более устойчивыми к эрозии породами, чем боковые породы; *б* — дайки и боковые породы одинаково стойкие; *в* — дайки менее стойкие, чем боковые породы

При многократных излияниях могут приобретать большую мощность и занимать обширные площади.



Рис. 154. Развитие пегматитовой жилы в гнейсе

Конусы (куполы) типичны для наиболее вязких, кислых лав и представляют собой колоколообразные или конические массы изверженной породы.

Характерными формами залегания полуглубинных (гипабиссальных) образований являются жилы и дайки.

§ 58. Структура и текстура магматических пород

Кроме форм залегания, горную породу отличают также ее структурные и текстурные признаки, вызванные различными условиями застывания.

Под структурой породы понимают особенности внутреннего ее строения, обусловленные степенью кристалличности, размерами и формами кристаллов, а под текстурой — совокупность признаков, определяемых относительным расположением составных частей породы в занимаемом ими пространстве.

Структура (и текстура) пород определяется кристаллизацией магмы и теми процессами, которые происходят после ее застывания.

По степени кристалличности различают полнокристаллические, полукристаллические и стекловатые структуры магматических пород.

Полнокристаллическую зернистую структуру имеют глубинные породы. Образовались такие структуры при медленном охлаждении магм. Стекло в породах с этой структурой отсутствует.

Полукристаллическую зернистую структуру, характеризующуюся наличием как кристаллов, так и стекла, имеют излившиеся породы. Могут ее иметь также и полуглубинные породы, образование которых происходило вблизи земной поверхности. Полукристаллические зернистые структуры могут возникать и в тех случаях, когда кристаллизация началась в глубине земной коры и закончилась на поверхности. В результате минералы, возникшие в условиях медленного охлаждения, на глубине, представляют собой кристаллические образования, в то время как быстрое охлаждение магмы на поверхности привело к образованию вмещающей их стекловатой массы.

Стекловатые структуры встречаются только у излившихся пород. Образование их происходит при резком охлаждении магмы.

По абсолютным размерам составных частей пород различают структуры:

- крупнозернистые (размеры зерен больше 5 мм);
- среднезернистые (2—5 мм);
- мелкозернистые (около 2—0,2 мм и менее).

По относительным размерам зерен среди полнокристаллических структур могут быть выделены:

равномернозернистые, когда слагающие породу минералы по своим размерам близки друг к другу,

неравномернозернистые, отличающиеся резким различием размеров слагающих их минералов.

Наличие неравномернозернистой структуры часто свидетельствует о прерывности процесса образования породы: ее образование начинается на значительных глубинах и заканчивается

ближе к поверхности. В результате минералы, возникшие в глубине земной коры, бывают более крупных размеров, чем те, которые выкристаллизовались близ поверхности в условиях более быстрого охлаждения магмы. Примерами неравнозернистых структур могут служить порфиоровые и порфиоровидные структуры.

Порфиоровые структуры характеризуются наличием в породе стекловатой или тонкозернистой основной массы, в которой рассеяны отдельные крупные кристаллы, так называемые порфиоровые выделения, или вкрапленники (рис. 155). Порфиоровые структуры характерны для излившихся пород.

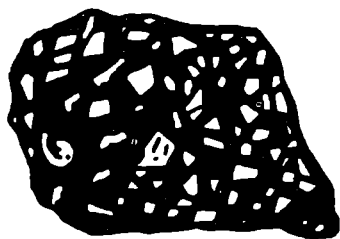


Рис. 155. Порфиоровая структура (кварцевый порфир)



→
Рис. 156. Гипидиоморфнозернистая структура (слодьяной диорит)

В порфиоровидных структурах различие порфиоровых зерен и зерен основной массы выражено менее резко, чем в порфиоровых. Основная масса породы — поликристаллическая и может быть мелко-, средне- и даже крупнозернистой.

Порфиоровидную структуру имеют изверженные породы глубинного и, реже, глубинного происхождения.

В основе дальнейшего подразделения структур лежат структурные взаимоотношения минералов. При этом в поликристаллических породах для различия структур определяют степень совершенства образования слагающих породу минералов, различая идиоморфные, аллотриоморфные и гипидиоморфные структуры.

Идиоморфными называют хорошо образованные кристаллы, обладающие характерными для них гранями (собственными формами).

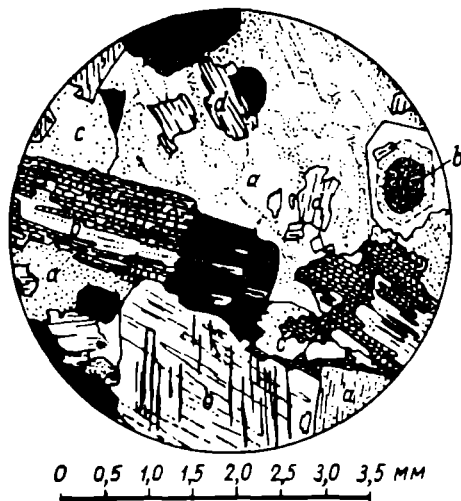
Аллотриоморфными (ксеноморфными) называют кристаллы, заполняющие промежутки между другими минералами и не образующие зерен правильной формы.

Гипидиоморфными называют кристаллы, частью обладающие собственными очертаниями, частью же — очертаниями, обусловленными формой соседних кристаллов.

Порядок кристаллизации минералов в зернистых породах может быть определен степенью идиоморфизма минералов и образованием включений одних минералов в других.

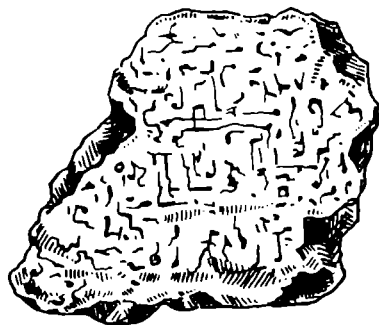
За некоторым исключением, можно считать, что идиоморфные минералы образовались ранее аллотриоморфных минералов; минералы, образующие включения, кристаллизовались ранее тех, которые их содержат.

Гипидиоморфнозернистая, или гипидиоморфная, структура представляет собой зернистую структуру глубинных пород,



← Рис. 157. Гранитная структура
a — ортоклаз; b — плагиоклаз; c — кварц;
d — слюда

Рис. 158. Пегматитовая структура



характеризующихся различной степенью идиоморфизма минералов (рис. 156). Разновидностями гипидиоморфнозернистой являются гранитная и офитовая структуры.

Гранитная структура отличается идиоморфизмом цветных минералов по отношению к полевым шпатам и последних к кварцу (рис. 157).

Офитовую структуру (диабазовую) отличает резко выраженный идиоморфизм плагиоклаза, образующего беспорядочно расположенные призмы и таблицы, и аллотриоморфизм цветного минерала, представленного главным образом авгитом и занимающего промежутки между кристаллами плагиоклаза.

Наличие офитовой структуры свидетельствует о том, что основные плагиоклазы выростали раньше, чем пироксены. Офитовая структура свойственна, например, диабазам.

Габбровая структура, свойственная габбровым породам, — зернистая, характеризующаяся изометричными аллотриоморфными формами минералов. Степень идиоморфизма полевых шпатов и темных минералов в общем одинакова (одновременная кристаллизация).

При пегматитовой структуре (письменная, письменпо-гранитная) мелкие зерна одного минерала включены в крупные зерна другого; здесь все мелкие зерна одинаково ориентированы. Это указывает на то, что отдельные мелкие зерна принадлежат одному сравнительно крупному кристаллу.

Чаще всего встречается такое прорастание у кристаллов полевого шпата и кварца (рис. 158).

Гранитная, габбровая, офитовая структуры могут встречаться также и в полуглубинных, и частично в излившихся породах. От структур глубинных пород они в основном будут отличаться лишь меньшими размерами зерен слагающих породы минералов. Соответственно их в таких случаях называют: микрогранитная, микрогаббровая и т. д.

Неравномернозернистые структуры подразделяют в зависимости от относительного количества и характера расположения порфировых вкрапленников в основной массе и от характера последней (она может быть как полнокристаллически-зернистой, так и стекловатой).



Рис. 159. Флюидальная структура

По количеству и характеру расположения микролитов (мелких кристаллов) в стекле могут быть выделены:

головиетрофировая структура (стекловатая, витрофировая) — структура тех излившихся пород, в которых основная масса целиком стекловатая; микролитов нет или их очень мало;

гиалопилитовая (андезитовая) структура — микролитов и стекла примерно поровну или микролитов несколько больше. Игольчатые микролиты образуют подобие войлока, пропитанного стеклом;

интерсертальная структура — с резким преобладанием микролитов над стеклом (стекло сохраняется лишь в промежутках между микролитами); часто встречается в базальтах;

флюидальная структура (или текстура) характеризуется вытянутостью микролитов в определенном направлении — потокообразно. При наличии в породе вкрапленников микролиты огибают их (рис. 159). Подобная структура получается, когда составные части породы располагаются как бы в виде потоков соответственно направлению течения магмы во время ее остывания.

Выделяют изверженные породы с однородной и неоднородной текстурой.

Однородная (массивная) текстура характеризуется равномерным распределением составных частей в массе породы (без особой ориентировки). Отдельные участки породы, взятые в разных пунктах ее, одинаковы по составу и структуре. Образование пород с однородной текстурой происходило в спокойных условиях кристаллизации, при отсутствии посторонних включений. Однородная текстура наиболее обычна у изверженных пород.

Неоднородная (такситовая) текстура отличается от однородной неравномерным расположением составных частей в массе породы. Порода состоит из участков или слоев различного минерального состава или различной структуры.

При гнейсовидной (сланцеватой) текстуре призматические и чешуйчатые минералы располагаются в породе параллельно друг другу. Гнейсовидная текстура возникает обычно по периферии интрузивных массивов. Возникновение ее объясняется движением магмы и односторонним давлением, действующим в момент образования породы.

Термин пористая текстура относится к породам, в которых присутствуют более или менее обильные микроскопические поры и пустоты, не заполненные вторичными минералами. Эта текстуре противопоставляется плотная текстура.

Пористая текстура встречается почти исключительно у излившихся пород; она особенно характерна для богатых газами кислых вязких лав. Выделение газов из лавы в условиях атмосферного давления и приводит к образованию большого количества пор.

§ 59. Описание магматических пород

1. Ультраосновные породы. К ультраосновным породам относятся темно-окрашенные породы, содержащие менее 40% кремнезема. Основными глубинными представителями их являются перидотиты и пироксениты. Реже встречаются дуниты и еще реже — излившиеся аналоги их. Для всех ультраосновных

Таблица 32

Классификация ультраосновных пород

| Породы | Содержание оливина, % | Содержание пироксена, % |
|------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Оливиниты и дуниты | 100—85 | 0—15 |
| Пироксеновые оливиниты | 85—70 | 15—30 |
| Перидотиты | 70—30 | 30—70 |
| Оливиновые пироксениты | 30—10 | 70—90 |
| Пироксениты | 10—0 | 90—100 |

пород характерно то, что они состоят почти из одних темных минералов, главным образом пироксенов и оливина.

Б. М. Куплетский предложил классифицировать породы данного класса по содержанию оливина (табл. 32).

Перидотиты. Темно-серые, почти черные, среднезернистые или крупнозернистые пироксен-оливиновые породы, иногда содержащие небольшие количества роговсой обманки, а также шпинели, магнетита, титаномагнетита и хромита. В отдельных случаях совместно с хромитом встречается и самородная платина.

Разновидности перидотитов, состоящие из одного оливина, называются *дунитами* (в небольших количествах в них содержатся магнетит и хромит). В свежем виде они окрашены в серо-зеленые тона.

Пироксениты. Темно-окрашенные, почти черные, массивные, средне- или крупнозернистые пироксеновые породы. Из второстепенных минералов в них встречаются оливин и рудные минералы (магнетит, титаномагнетит). В некоторых случаях в пироксенитах может содержаться роговая обманка.

Обычными формами залегания ультраосновных глубинных пород являются мелкие интрузивные тела — дайки и жилы, но известны и большие их массивы. Чаще же они образуют отдельные зоны в глубинных частях интрузивных тел других пород.

Наиболее характерными формами отдельности для них являются параллелепipedальная и шаровая.

Практическое значение ультраосновных пород очень велико, так как с ними связаны месторождения таких ценных полезных ископаемых, как платина, хром, медь, железо, титан, никель, кобальт, а также месторождения асбеста, талька и магнезита.

Эффузивные и жильные разновидности ультраосновных пород. Такие разновидности ультраосновных пород представлены пикритами, пикритовыми порфиритами, меймечитами и особенными вулканокластическими породами (туфами) — кимберлитами. Все они мало распространены и особого интереса не представляют. Исключение составляют кимберлиты, к которым приурочены коренные месторождения алмазов.

Кимберлиты слагают особые трубки взрыва или, реже, встречаются в виде жил либо даек.

Подобные трубки взрыва (*диатремы*) встречаются в большом количестве близ Кимберлея в Южной Африке (кимберлитовые трубки). В 1954 г. они открыты в Восточной Сибири и Якутии. С диатремами в Африке и Сибири и связаны коренные месторождения алмазов.

По внешнему виду кимберлиты представляют собой темные породы, окрашенные в зеленые и серые цвета различных оттенков с характерным пирокластическим, брекчиевидным строением. Они состоят из обломков пород и минералов, главными из которых являются оливин, пироксен, флогопит, ильменит, хромит,

перовскит, пикрит, апатит. В них характерна примесь граната-пирропа, играющего роль поискового минерала при шлиховом опробовании.

Обломочный материал представлен обломками перидотитов, оливинитов, эклогитов, а также ряда пород, генетически с кимберлитами не связанных, — песчаников, гранитов, глинистых сланцев и некоторых других. Связующей является серпентинизированная и карбонатизированная пепловая масса. Первичные

минералы кимберлитов обычно сильно изменены — серпентинизированы, хлоритизированы и карбонатизированы, в результате чего кимберлиты приобретают синеватую или желтоватую окраску; отсюда их название «синяя земля» или «желтая земля».

На рис. 160 приведена форма некоторых кимберлитовых трубок Якутской АССР (по А. П. Бобриевичу и др. *). В настоящее время образование трубок взрыва неизвестно.

2. Основные породы. К ним относятся породы, содержащие 40—52% кремнезема. Глубинными представителями основных пород являются габбро; эффузивные аналоги габбро представлены базальтами (каинотипные) и диабазами (палеотипные). Наиболее распространены базальты.

Габбро. Представляют собой глубинные полнокристаллические, средне- или крупнозернистые, большей частью массивные породы, окрашенные в различные оттенки серого, зеленого до черного цветов. Главными составными частями габбро являются основной плагиоклаз (чаще лабрадор) и цветной минерал, представленный в основном пироксеном (авгит, диопсид гиперстен или энстатит). В состав цветных минералов могут входить также роговая обманка и биотит. Иногда в составе габбро встречается оливин. Из второстепенных минералов в габбро могут содержаться магнетит, титаномагнетит, ильменит, хромит, корунд, шпинель, гранат, реже — ортоклаз или микроклин, кварц.

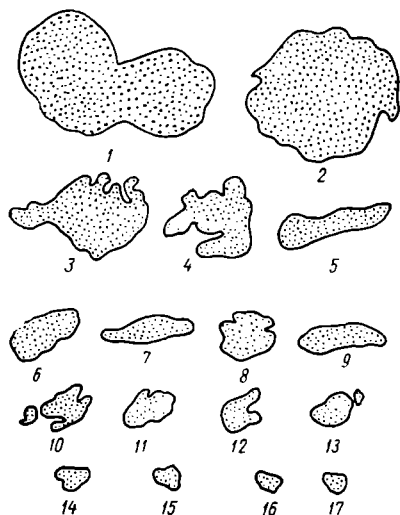


Рис. 160. Формы некоторых кимберлитовых трубок Якутской АССР

1 — Удачная; 2 — Зарница; 3 — Ленинградская; 4 — Дальняя; 5 — Якутская; 6 — Невидимка; 7 — НИИГА-1; 8 — Долгожданная; 9 — Академическая; 10 — Осенняя; 11 — Молодежная; 12 — Геофизическая; 13 — Полярная; 14 — Маршрутная; 15 — Аэрофотосъемочная; 16 — Соседняя; 17 — Малютка

* Сборник «Алмазные месторождения Якутии». Госгеолиздат, 1959 г.

Мономинеральные плагиоклазовые породы группы габбро в зависимости от состава плагиоклаза носят название *лабрадоритов* и *анортозитов*.

Формы залегания габбро весьма разнообразны. Они образуют лакколиты, лополиты, интрузивные залежи, а также могут встречаться в виде даек.

Обычной формой отдельности для глубинных основных пород является параллелепипедальная.

Некоторые основные глубинные породы применяются для изготовления брусчатки в дорожном строительстве (шлифуются с трудом).

Высокая плотность (2,8—3,1) и почти равный ей объемный вес, низкая пористость, малая размягчаемость в слабокислотной воде или в воде под повышенным давлением и прочность обусловили использование габбро и их разновидностей в качестве ценного строительного камня, применяемого в различных гидротехнических сооружениях (мостовых устоях, портовых дамбах и т. п.). Благодаря темной окраске и красивой игре цветов габбро служит декоративным камнем (особенно анортозиты — лабрадориты).

Кроме того, с габбровыми породами связаны месторождения многих ценнейших полезных ископаемых: кобальта, никеля, меди, металлов группы платины, титана, ванадия. Габбро-норитам иногда обязаны своим происхождением месторождения корунда. (*Норитами* называют основные глубинные породы с ромбическим пироксеном).

Базальты. Представляют собой кайнотипные излившиеся аналоги габбро. Макроскопически — это различных зеленоватых оттенков темно-серые, иногда совершенно черные, мелкозернистые или реже средне- и крупнозернистые массивные породы, состоящие из плагиоклаза (от лабрадора до битовнита) и пироксена (авгит). Часто содержат оливин. Второстепенные минералы представлены в них магнетитом, апатитом, титаномагнетитом, ильменитом, иногда — кварцем, калиевым полевым шпатом. Характерно для базальтов также наличие незакристаллизованного стекла. Структура базальтов большей частью интерсертальная, реже — офитовая или стекловатая.

Основными формами залегания являются покровы, потоки и пластовые жилы; часто образуются дайки. Покровы базальтов могут занимать очень большие площади — до 2,5 млн. км² (плоскогорье Декан в Индии) и достигать мощности 3000 м (Исландия).

Для базальтов характерна столбчатая форма отдельности: их покровы и потоки разбиваются часто на шестигранные столбы.

Базальты, аналогично гранитам, очень широко применяются как строительный камень. Для возведения стен жилых строений базальты мало пригодны, так как отличаются сравнительно высокой теплопроводностью. Их используют в каменнолитойной

промышленности, а также в качестве электроизоляционных кислотоупорных материалов.

Диабазы. В диабазах — палеотипных излившихся аналогах габбро — все основные входящие в состав последних минералы в той или иной степени изменены. В них широко развиты вторичные образования: хлорит, сосюрит, серпентин, возникшие в результате изменения пироксена, плагиоклаза и оливина. Структура их весьма характерна, она называется *диабазовой* или *офитовой*.

Диабазы применяются в тех же областях, что и базальты.

3. Средние породы. К ним относятся изверженные горные породы, содержащие 52—65% кремнезема. Основными представителями этой группы являются диориты с излившимися аналогами — андезитами и порфиритами, а также сиениты — с трахитами и ортофирами.

Диориты. Представляют собой глубинные породы, состоящие главным образом из среднего плагиоклаза (от андезина до олигоклаза) и цветного минерала — роговой обманки; иногда цветной минерал может быть представлен также биотитом или пироксеном. В отдельных случаях все три минерала встречаются совместно. Кварц в диоритах отсутствует. Второстепенные составные части представлены апатитом, сфеном, магнетитом, реже — цирконом и ильменитом.

Структура диоритов полнокристаллическая, зернистая, гипидиоморфнозернистая, обычно равномернозернистая, реже — порфировидная.

Макроскопически диориты окрашены в различные оттенки серого и зеленого цветов.

Самостоятельные формы залегания для диоритов не характерны. Изредка они могут образовывать небольшие штоки, дайки и жилы. Чаще же они представлены зонами в массивах более кислых (гранодиоритах, кварцевых диоритах) или более основных (габбро) пород. С более кислыми (гранитами) и основными (габбро) породами диориты связаны постепенными переходами. В первом случае в их составе появляются калиевый полевой шпат и кварц, во втором — увеличивается основность плагиоклаза.

С многими из диоритов (и с кварцевыми диоритами) связаны месторождения ряда рудных полезных ископаемых: железа, свинца, цинка, меди и иногда золота.

Андезиты. Являясь кайнотипными излившимися аналогами диоритов, андезиты представляют собой лаву одного из самых распространенных типов.

Макроскопически — это серые до темных породы, главными составными частями которых являются авгит или роговая обманка и плагиоклаз-андезин. Из второстепенных минералов в них иногда встречаются биотит, магнетит, апатит, оливин и, редко, санидин.

Характерными формами залегания андезитов являются покровы, потоки, реже — куполы, лакколлиты, неглубокие интрузивные залежи, дайки.

Довольно обычна для андезитов плитчатая и столбчатая отдельность.

Порфириты. Это палеотипные излившиеся аналоги диоритов. От андезитов они отличаются заметной измененностью. Состоят, аналогично андезитам, из плагиоклаза, пироксена и роговой обманки (в меньшем количестве — биотит); они характеризуются тем, что значительная часть указанных минералов под влиянием вторичных процессов перешла в новые, вторичные образования — серицит, хлорит, актинолит, эпидот. Эти новообразования окрашивают породы в зеленоватые и сероватые цвета, а потому порфириты часто называют *зеленокаменными породами*.

Структура порфиритов и андезитов порфировая.

Порфириты, как и андезиты, используют для изготовления брусчатки, а андезиты употребляют как кислотоупорный материал.

В СССР андезиты широко распространены на Кавказе, в Восточной Сибири, порфириты — на Урале, Алтае, в Забайкалье, на Кавказе, Украине.

При излиянии андезитовые лавы иногда выделяют значительное количество газов, которые придают им пузырчатую текстуру. В результате получаются туфовые лавы. Эти лавы отличаются большой легкостью и легко распиливаются. Особенно крупных размеров потоки их достигают на Алагезе (Армения).

Сиениты. Представляют собой глубинные среднезернистые бескварцевые породы светло-серого или розового цвета, что зависит от окраски преобладающего в их составе калиевого полевого шпата. Из цветных минералов, кроме роговой обманки, в них иногда могут содержаться пироксен и биотит, в зависимости от чего различают амфиболовые, пироксеновые и слюдяные сиениты. Из второстепенных минералов в сиенитах имеются апатит, сфен, магнетит, редко — оливин.

Основными формами залегания сиенитов являются небольшие штоки, лакколлиты. Обычно же они образуют отдельные зоны в массивах гранитов и габбро.

Наиболее характерны для сиенитов параллелепipedальная, матрацевидная и пластовая формы отдельности.

С сиенитами связано образование ряда крупных месторождений магнетита, марганцевых руд, медных руд и золота.

Трахиты и ортофиры. Трахиты — кайнотипные излившиеся аналоги сиенитов, ортофиры — палеотипные. Первые являются свежими тонкозернистыми полнокристаллическими породами, в изломе, вследствие мелкой пористости, шероховатыми (отсюда и название их: по-гречески «трахит» — «шероховатый»), окрашенными в различные светлые тона: серые, желтые, красноватые; структура — порфировая. Вкрапленники представлены

стеклянно-прозрачным санидином и андезином, реже — пироксеном. Тонкозернистую основную массу составляют брусочки санидина и стекла. Встречаются разновидности, не имеющие вкрапленников.

От трахитов ортофиры отличаются тем, что они значительно изменены вторичными процессами; это сказывается и на внешнем облике породы. Вкрапленники в ортофирах представлены мутным ортоклазом, образовавшимся в результате изменения санидина.

Цветные минералы (роговая обманка, пироксены, биотит) обычно хлоритизированы.

Наиболее распространенными формами залегания трахитов и ортофиров являются потоки и покровы, сопровождающиеся значительными скоплениями вулканического пепла.

Практическое значение трахитов и ортофиров невелико. Они находят применение как строительный материал и частично как кислотоупоры.

4. Кислые породы. Среди глубинных горных пород кислые породы, содержащие от 65 до 75% кремнезема, являются наиболее распространенными. Основными глубинными представителями этой группы являются граниты. Их излившиеся аналоги: кайнотипные — *липариты* и палеотипные — *кварцевые порфиры*.

Граниты. Эти породы состоят главным образом из калиевого полевого шпата, кварца, кислого плагиоклаза и минерала из группы слюд или, реже, амфиболов и пироксенов. В гранитах содержится 40—60% полевых шпатов, причем основную часть составляют калиевые полевые шпаты, и 20—40% кварца.

Из второстепенных минералов в гранитах встречаются магнетит, апатит, циркон, сфен. В зависимости от содержания в гранитах цветного минерала среди них выделяют:

- биотитовые — граниты с биотитом;
- двуслюдяные — граниты с биотитом и мусковитом;
- роговообманковые — граниты с амфиболом;
- пироксеновые — граниты с пироксеном (авгитом).

Макроскопически граниты представляют собой мелко-, средне- или крупнозернистые породы, окрашенные в различные светлые тона: серые, розовые, желтоватые, красноватые. В них сравнительно легко различаются все основные составные части: кварц, полевые шпаты и цветной компонент (слюда, амфибол, пироксен).

Наличие в гранитах большого количества кварца обуславливает сравнительную стойкость этих пород. При выветривании наименее стойкими оказываются полевые шпаты, переходящие в серицит и каолинит. Цветные минералы при этом обычно превращаются в хлорит, кварц же остается без изменения.

Структура гранитов кристаллически-зернистая, гипидиоморфнозернистая. При этом большинство гранитов характеризуется равномернозернистой структурой с различной крупностью зерна:

встречаются крупно-, средне- и мелкозернистые, чаще всего среднезернистые граниты. Реже в гранитах наблюдаются порфиридная (в краевых зонах массивов, жилах и небольших штоках) и пегматитовая структуры. Для гранитов наиболее обычна однородная (массивная) текстура.

В тех случаях, когда плагиоклаз количественно резко преобладает над калиевым полевым шпатом, породу называют гранодиоритом. Породы же, состоящие исключительно из кислого плагиоклаза и кварца или содержащие очень небольшую примесь ортоклаза, называют кварцевыми диоритами.

Макроскопически перечисленные разновидности пород трудно различимы, и поэтому их часто объединяют под общим названием гранитоидов.

В щелочных гранитах, наряду с калиевым полевым шпатом, содержится большое количество альбита, а также щелочные пироксены или амфиболы.

Типичными формами залегания гранитов являются батолиты, занимающие часто очень большие площади. Реже встречающиеся штоки, дайки и жилы обычно связаны с залегающими на глубине батолитами.

Наиболее распространенные формы отдельности в гранитных массивах — параллелепipedальная, матрацевидная, реже — пластовая и шаровая.

Практическое значение гранитов очень велико. Распространенность и высокие технические свойства определяют широкое применение гранитов в качестве строительного камня. Плотность гранита в среднем равна 2,65. Объемный вес — 2,60. Предел сопротивления при сжатии составляет 1200—1800 кг/см², редко снижаясь до 1000 и иногда поднимаясь до 2600 кг/см².

Гранит прекрасно полируется и поэтому широко используется для получения красивого облицовочного и орнаментного материала.

С гранитами связаны месторождения многих важных руд (олова, вольфрама, молибдена, бериллия, золота, меди, свинца, висмута, сурьмы, ртути), а также нерудных ископаемых (слюд, флюорита, барита).

Липариты и кварцевые порфиры. Название «липариты» происходит от Липарских островов (близ о. Сицилии). Иногда липариты называют *риолитами*. Они представляют собой кайнотипные излившиеся аналоги гранитов. Отличаются значительной свежестью. Окрашены обычно в очень светлые тона, часто — белые.

Кварцевые порфиры, в отличие от липаритов, значительно изменены; это — палеотипные излившиеся аналоги гранитов, окрашенные в красный, бурый, желтый, зеленый или фиолетовый цвета, часто — пятнистые.

Структура в обоих случаях порфировая с фельзитовой или стекловатой основной массой, причем в липаритах вкрапления

представлены кристаллами кварца, цветных минералов и санидина, а в кварцевых порфирах — кварцем и ортоклазом. Цветные минералы в составе этих пород играют незначительную роль. Из них чаще всего встречаются биотит и роговая обманка. Стекловатые разновидности данных пород известны под общим названием *вулканических стекол*, среди которых выделяют обсидиан и смоляной камень.

Обсидиан — вулканическое стекло бархатно-черного или красновато-бурого цвета со стеклянным блеском и резко выраженным раковистым изломом.

Смоляной камень (пехштейн) — вулканическое стекло, обычно богатое водой (до 10%), окрашенное в зеленоватый или буроватый цвет. Обладает жирным блеском. В отличие от обсидиана, в пехштейне часто присутствуют, кроме кристаллитов, вкрапленники кварца, полевого шпата, авгита, слюды.

Практическое значение этих пород невелико. В ограниченном масштабе они используются как строительный материал.

Выходы липаритов и кварцевых порфиров часто сопровождаются скоплениями туфового материала — пепла, бомб, при цементации которых образуются *вулканические туфы*.

Липаритовые и кварц-порфировые туфы используются как абразивный материал, в писчебумажной промышленности и как легкий строительный материал.

Вулканический пепел иногда обладает свойствами так называемой гидравлической добавки, т. е. способностью затвердевать под водой в смеси с гашеной известью; в таких случаях он носит название *пуццолана*. Уплотненный же вулканический пепел, т. е. вулканический туф, обладающий аналогичными свойствами, называют *трассом*.

Среди кислых изверженных пород, кроме описанных, очень распространены жильные породы, аплиты и пегматиты, в подавляющем большинстве случаев генетически связанные с гранитами.

Аплиты. Это светло-окрашенные серые, желтые или розоватые мелко- или тонкозернистые, обычно равномернозернистые породы, состоящие из калиевого полевого шпата (микроклина, ортоклаза), кварца и реже — мусковита. Иногда в них содержатся и второстепенные минералы — топаз, гранат-альмандин, бесцветный или слабо окрашенный турмалин.

Аплиты залегают в виде жил или даек различной мощности (от нескольких миллиметров до нескольких десятков метров), главным образом среди материнских пород (гранитов)

Пегматиты. В отличие от аплитов, пегматиты характеризуются очень крупнозернистой (гигантозернистой) структурой и так называемыми графическими прорастаниями калиевых полевых шпатов (ортоклаза, микроклина) кварцем. При этом полевой шпат прорастается одинаково ориентированными зернами

кварца, в результате чего и образуются характерные графические, или письменные, структуры.

По минеральному составу гранитные пегматиты близки к аплитам. Основную массу минералов в них также составляют полевые шпаты и кварц. Полевые шпаты представлены ортоклазом или микроклином и в меньшей мере кислым плагиоклазом — олигоклазом или альбитом. Кроме того, в них могут встречаться: слюды (мусковит, биотит, лепидолит), турмалин, берилл, топаз, апатит, циркон, гранаты, вольфрамит, молибденит, касситерит, сподумен, уранинит, монацит, титанониобаты и др. Таким образом, в отличие от аплитов, пегматиты характеризуются большим содержанием и значительным разнообразием второстепенных минералов, многие из которых содержат в себе редкие и рассеянные элементы (W, Mo, Sn, Be, Li, Zr, V, Ti, Th, U, Ta, Nb и т. д.).

По минеральному составу выделяют редкометалльные, слюдоносные и хрусталеносные (камерные) пегматиты.

Редкометалльные пегматиты наиболее распространены и проявляют большей частью весьма четкую пространственную и генетическую связь с конкретными массивами гранитов. При этом главная их масса размещается вне пределов материнских интрузий. Минеральный состав редкометалльных пегматитов очень разнообразен — в них обнаружено около трехсот наименований минералов.

Слюдоносные пегматиты менее распространены, чем редкометалльные, и в целом характеризуются наиболее простым и постоянным минеральным составом, насчитывающим не более тридцати-тридцати пяти минералов, из которых главными являются кварц, полевые шпаты и слюды.

Хрусталеносные (камерные) пегматиты также имеют значительно менее сложный минеральный состав, чем редкометалльные, — в них обнаружено около семидесяти пяти минералов, причем 90—95% общего объема породы приходится на долю микроклина, альбита (реже — олигоклаза) и, главным образом, кварца, который составляет от 50 до 90% общего объема.

Для хрусталеносных пегматитов характерно наличие пустот-камер (миаролитовые пустоты, занорыши) размерами до нескольких десятков кубических метров, выполненных кристаллами хрусталя (рис. 161), мориона, флюорита, берилла, иногда — микроклина. Здесь же концентрируется большая часть редкометалльных, аксессуарных, рудных, а также значительная часть слюдистых минералов.

Размеры и морфология пегматитовых тел зависят от характера рудовмещающих полостей. Наиболее обычными формами залегания пегматитов являются жилы, гнезда, плитообразные и шширообразные тела [ш л и р ы—участки (скопления) в магматических породах, имеющие другую структуру и иной минеральный и химический состав; обычно они связаны с вмещающей их

породой постепенными переходами]. Мощность жил колеблется от нескольких сантиметров до нескольких десятков метров при длине от десятков сантиметров до нескольких сотен метров (реже — до 2—3 км). На глубину пегматитовые тела прослеживаются до 500—700 м и более (сподумен-альбитовые пегматиты).

В пределах почти любого пегматитового поля жилы пегматита встречаются не повсеместно, а образуют скопления на определенных, сравнительно ограниченных, участках.

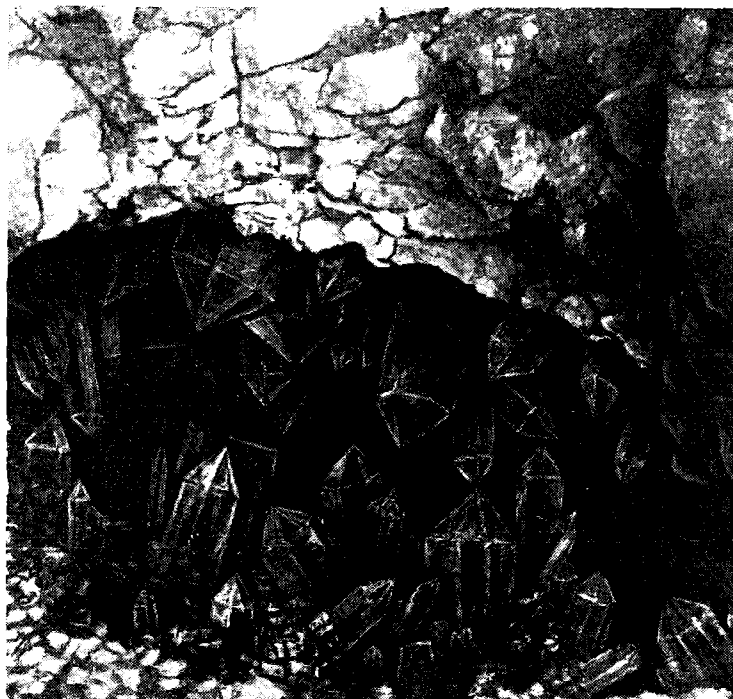


Рис. 161. Хрусталеносная пустота (погреб)

У исследователей еще нет единой точки зрения на происхождение пегматитов. Бесспорно лишь одно, что в образовании их активное участие принимали летучие вещества — миперализаторы.

Как указывалось выше, согласно наиболее распространенному мнению (акад. А. Е. Ферсман, К. А. Власов и др.), пегматиты представляют собой конечные продукты глубоинной дифференциации магмы, образовавшиеся из остаточного (пегматитового) расплава, чрезвычайно богатого летучими веществами.

Акад. А. Н. Заварицкий, исходя из полного соответствия состава материнских пород и пегматитов, нахождения пегматитов в виде шлиров, замещения пегматитами аплитовых жил и богат-

ства их минералами, содержащими летучие компоненты, — считал возможным образование пегматитов в результате перекристаллизации гранитов и аплитов под воздействием газового раствора, возникающего на последних стадиях застывания магмы.

Другие исследователи допускают также возможность образования пегматитов вследствие частичного плавления (анатексиса) вмещающих пород, в результате которого формируется содержащая воду эвтектическая магма кварцево-полевошпатового состава, при затвердевании дающая пегматиты. На вероятность такого образования пегматитов указывает как общее соответствие их состава и вмещающих пород, так и обеднение щелочным полевым шпатом и кварцем вмещающих пород, непосредственно примыкающих к пегматитовым телам.

Таким образом, пегматиты образуются из особых пегматитовых расплаво-растворов, которые могут возникать различными способами.

В. Д. Никитин в формировании пегматитов из расплаво-раствора выделяет несколько этапов кристаллизации — ранний этап кристаллизации пегматитового расплаво-раствора и более поздние автометасоматические и метасоматические, отражающие либо различные этапы эволюции пегматитовых очагов, генетически связанных с формированием гранитов, либо разные стадии возникновения пегматитового расплаво-раствора в процессе метаморфизма пород. В течение первого этапа кристаллизуются полевые шпаты — олигоклаз, микроклин, ортоклаз, ранний кварц, иногда — альбит. С более поздними этапами связано формирование слюд, альбита, позднего кварца и большинства минералов редких элементов.

Практическое значение пегматитов очень велико. Гранитные пегматиты, содержащие крупные обособления и кристаллы щелочного полевого шпата и кварца, являются основным источником получения высокосортного керамического сырья. Кроме того, с пегматитами часто связаны месторождения драгоценных камней (топаза, турмалина, аквамарина и др.), многих редких и редкоземельных элементов. Достаточно отметить, что во всем мире тантал, цезий, лантан и основная масса бериллия добываются из гранитных пегматитов. Пегматиты представляют собой один из наиболее важных генетических типов комплексных месторождений редких элементов — Be, Ta, Cs, Li, Nb и др., а также керамического, оптического (флюорит) и пьезо-оптического сырья (горный хрусталь), слюд и цеолитов.

Пегматиты имеют также большое теоретическое значение, ибо в пегматитовом процессе наиболее отчетливо проявляются все эндогенные процессы минералообразования, начиная от магматических и кончая пневматолито-гидротермальными.

Месторождения пегматитов в СССР весьма многочисленны: в Карелии и на Кольском полуострове, в Восточной Сибири и в ряде других мест.

5. Ультракислые породы. В группу ультракислых входят породы, содержащие свыше 75% кремнезема. Представлены они аляскитами и содержащими большое количество кремнезема аляскитовидными гранитами.

Аляскиты. Представляют собой полнокристаллические светло-серые, розоватые массивные глубинные породы среднезернистой, реже — микрозернистой структуры. Главными составными частями аляскитов являются калиевый полевой шпат и кварц, количество которого нередко превышает 40%. Плаггиоклаз в них почти отсутствует, так же как и цветные минералы.

Аляскиты могут быть использованы как керамическое и кислотоупорное сырье.

6. Щелочные породы. К этой группе относятся породы с повышенным содержанием щелочей. Глубинными представителями их являются щелочные граниты, щелочные сиениты и некоторые другие породы. Все они характеризуются отсутствием известково-натриевых полевых шпатов и содержанием в качестве одной из главных составных частей калиевых и натриевых полевых шпатов или сходных с ними минералов, таких, как нефелин, канкринит, содалит, лейцит. Входящие в состав щелочных пород цветные минералы содержат обычно натрий.

Породы этой группы не имеют широкого распространения и большого практического значения. Исключением служит группа нефелиновых сиенитов с излившимися аналогами — фонолитами.

Нефелиновые сиениты. Представляют собой полнокристаллические зернистые, от средне- до крупнозернистых, светло-окрашенные породы. По минеральному составу глубинные породы группы нефелиновых сиенитов непостоянны. Главными составными частями их являются щелочные полевые шпаты (альбит, ортоклаз, микроклин) и нефелин.

Темно-окрашенные минералы представлены натриевыми амфиболами и пироксенами (эгирин, эгирин-авгит, реже титан-авгит и диопсид с каемками эгирина), лепидомеланом (железистый биотит). Иногда присутствуют канкринит, содалит, титанит, апатит. Второстепенными составными частями являются циркон, перовскит и ряд других минералов, содержащих редкие элементы, магнетит, пирит, ильменит.

В зависимости от содержания темно-окрашенного минерала различают следующие разновидности нефелиновых сиенитов:

миаскит — биотитовый нефелиновый сиенит;

фойялит — роговообманковый или пироксеновый нефелиновый сиенит, иногда с биотитом;

хибинит — эгириновый нефелиновый сиенит.

К ультращелочным породам относится уртит, состоящий из 82—85% нефелина, 12—16% эгирина, апатита и сфена.

§ 60. Распространенность магматических пород

Самыми распространенными магматическими горными породами среди интрузивных являются кислые — граниты, а среди эффузивных основные — базальты. Граниты вообще находятся на первом месте по распространенности среди всех остальных пород. Кроме гранитов, из интрузивных пород чаще всего встречаются основные и ультраосновные породы, а из эффузивных пород, кроме базальтов, сравнительно широко распространены кислые лавы. Что же касается средних и щелочных пород, то они имеют очень незначительное распространение.

Вопросом о распространении магматических пород на территории СССР занимался С. П. Соловьев. Им вычислено среднее количество интрузивных и эффузивных пород разного состава для всей территории Советского Союза и для отдельных его регионов.

Для США подобные подсчеты были произведены Дэли. В табл. 33 представлено среднее количество различных магматических пород на территории СССР и США.

Таблица 33

Среднее количество интрузивных и эффузивных пород
(в процентах от общей площади)

| Породы | Интрузивные | | Эффузивные | |
|----------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|
| | по С. П. Соловьеву — для СССР | по Дэли — для США | по С. П. Соловьеву — для СССР | по Дэли — для США |
| Кислые | 18,7 | 35,4 | 13,5 | 12,8 |
| Основные | 2,3 | 4,4 | 35,1 | 45,0 |
| Щелочные | 0,4 | — | 0,05 | — |
| Всего | 51,4 | 39,8 | 48,6 | 57,8 |

Таким образом, на территории СССР преобладающими (48,7%) являются глубинные породы кислого состава (граниты и гранитоиды) и эффузивные породы основного состава (базальты — 35,1%). В табл. 33 не включены основные породы трапповой формации, широко развитые в Сибири (занимают около 1 550 000 км²). С их учетом количество основных эффузивных и гипабиссальных пород повысилось бы до 44,5%.

§ 61. Ассоциации магматических пород

Различные магматические породы встречаются в природе не в произвольных сочетаниях, а в определенных закономерных ассоциациях. Совместно залегают те породы, которые связаны общностью своего происхождения, т. е. образуются при одинаковых геологических и физико-химических условиях.

Для обозначения того, что породы встречаются в закономерных ассоциациях, т. е. для отражения временной, пространственной и парагенетической связей магматических пород, применяется ряд терминов: свиты пород, комплексы, серии, родственные группы, магматические формации.

В советской геологической литературе наиболее употребителен термин «магматическая формация», под которой понимают природную ассоциацию горных пород и их производных, находящуюся в определенной геологической обстановке и образующуюся в один этап тектоно-магматического цикла.

Принадлежность пород к одной и той же магматической формации определяется их возрастной близостью, связью с определенными тектоническими структурами, общностью особенностей химизма и минерального состава. Сходные ассоциации магматических пород возникли в разное время и в разных местах земного шара. Сравнение этих конкретных формаций позволило выделить типы магматических формаций. Формационные типы характеризуются наиболее устойчивыми признаками, повторяющимися во всех конкретных формациях.

Типичными примерами магматических формаций могут служить трапповая, габбро-пироксенит-дунитовая и др. Характерные ассоциации магматических пород приурочены к определенным тектоническим структурам.

Общее подразделение формаций определяется глобальными геологическими структурами, соответственно чему выделяют формации континентов и океанов. В пределах континентов различают магматические формации складчатых поясов (геосинклиналей) и платформ. Формации складчатых поясов отличаются не только составом, но и временем их образования. По последнему признаку выделяют формации ранних, средних и поздних этапов, а в каждом из этапов различают плутонические и вулканические ассоциации.

§ 62. Причины разнообразия магматических пород

Определенные ассоциации магматических горных пород, закономерно возникающие в сходных геологических условиях, свидетельствуют о том, что разные породы, входящие в состав одной ассоциации, имеют общее происхождение, образуются из одной родоначальной магмы.

1. О первичных (родоначальных) магмах. Результаты исследований позволяют считать, что магматические породы даже самого разнообразного состава представляют собой взаимосвязанные серии, образующиеся при понижении температуры из одной или нескольких родоначальных магм. Вопрос о числе их типов в настоящее время еще не решен.

Долгое время господствовало мнение, что существует лишь одна родоначальная магма — базальтовая, из которой могут образоваться все остальные ее производные при соответствующих обратимых или необратимых физико-химических процессах. Основанием для такого заключения служили: специфичность базальтов по сравнению с другими магматическими породами, существование соответствующих им по составу расплавов, поразительное единообразие их состава, большой объем и чрезвычайно широкая распространенность во всех геологических эпохах (эти признаки обязательны при решении вопроса о первичности магмы).

В настоящее время большинство петрографов считают, что гранитная магма также может быть самостоятельной, первичной, на что указывает чрезвычайно широкая распространенность гранитов наряду с базальтами. Существуют, кроме того, гипотезы, допускающие наличие трех и более самостоятельных родоначальных магм неизвестного происхождения, отделявшихся с различных уровней земной коры или верхних частей мантии и приводивших к образованию независимых друг от друга серий пород. Высказывается также мнение, что все серии магматических пород происходят из магмы, близкой по составу перидотитам.

2. Дифференциация магматических пород. Крайнее разнообразие магматических пород (известно более 600 их различных видов и разновидностей) в настоящее время объясняется дифференциацией магмы. Под этим понятием подразумевается совокупность всех физических и химических процессов в отдельных частях магматического бассейна, в результате которых магма разделяется, возникают вторичные магмы разного состава (но родственные друг другу), из которых при извержении и застывании образуются различные горные породы.

Обычно дифференциация происходит на более или менее значительных глубинах земной коры. В образовании магматических пород, а также в концентрации полезных элементов важную роль играют содержащиеся в магме газы и их летучие смеси.

Составляющие магму расплавы различных компонентов пребывают в равновесии лишь до тех пор, пока физико-химические условия ее существования остаются неизменными. Нарушение данных условий вызывает дифференциацию этих сложных магматических растворов на более простые, чему в значительной мере может благоприятствовать ослабление давления, связанное с выделением газов из магмы, изменением ее подвижности и распадением первоначального раствора. Кроме того, газовые компоненты, образуя легкоподвижные, в ряде случаев летучие, смеси с некоторыми из силикатных компонентов, способствуют тем самым перемещению последних в зоны с пониженным давлением, что приводит к местным изменениям в составе магмы.

Сущность процессов дифференциации в настоящее время еще полностью не выяснена. Наибольшим признанием среди известных гипотез пользуются три: магматическая дифференциация; кристаллизационная дифференциация; ассимиляция.

Согласно теории магматической дифференциации, магма по мере остывания разделяется на две или несколько магм различного состава. Таким образом, еще в жидком состоянии отделяются расплавленные сульфиды и частично окислы, аналогично тому, как это происходит при плавке сульфидных руд. Данный процесс носит название ликвации. Процессам ликвации обязаны своим происхождением крупные месторождения пирротина и пентландита (сернистый никель).

Магматическая дифференциация происходит задолго до наступления кристаллизации, на больших глубинах, при температурах, превышающих температуру затвердевания или начала кристаллизации магмы.

Несмотря на то, что в лабораторных условиях не удалось получить путем дифференциации силикатную жидкость, близкую по составу к горным породам, отрицать возможность магматической дифференциации нельзя, так как лабораторные условия воспроизведения процесса значительно отличаются от природных. В частности, в лабораторных расплавах обычно отсутствуют летучие компоненты, значение которых при кристаллизации силикатной магмы, как указывалось выше, очень велико.

Гипотеза о кристаллизационной дифференциации и целиком основана на лабораторных данных. По этой гипотезе, выделяющиеся из магмы кристаллы могут распределяться согласно их плотности, вследствие чего из одной магматической жидкости образуются две или несколько пород. Такая дифференциация, происходящая в результате неравномерного распределения кристаллов в магме по их плотности, носит еще название гравитационной.

Значительную роль при образовании различных изверженных пород отводят ассимиляции, т. е. усвоению магмой тех горных пород, среди которых она залегает или передвигается. Растворяя и расплавляя в себе встреченный на пути материал, магма, естественно, изменяет свой состав. В результате при остывании такой смешанной магмы возникают горные породы совершенно иного химического и минерального состава (гибридные).

§ 63. Осадочные породы

К осадочным относят породы, возникшие в результате разрушения других, ранее образовавшихся пород в условиях низких температур и низкого давления, характерных для поверхности Земли. Образуются они также из продуктов жизнедеятельности растительных и животных организмов, населяющих водные бассейны или живущих на поверхности Земли, а также

из продуктов выпадения из водной или воздушной среды мате-риалов любого происхождения.

Входя в состав литосферы в сравнительно небольших коли-чествах по сравнению с магматическими породами (5% против 95%), на земной поверхности осадочные породы распростра-нены шире, чем все другие, составляя до 75% ее площади.

По способу образования осадки делятся на три группы:

1) обломочные — осадки механического происхождения: валунные, щебневые, галечниковые, песчанистые и глинистые;

2) химические — осадки химического происхождения; к ним относятся сульфаты, галоидные соединения, карбонаты и, отчасти, глины;

3) органические — осадки биохимического происхожде-ния: известковые, кремнистые, углекислые, фосфатные, углистые и др.

Совокупность процессов, превращающих осадки в плотные осадочные породы, называют диагенезом. Из этих процессов наибольшее значение имеют уплотнение и цементация.

Уплотнение рыхлого материала происходит под дей-ствием нагрузки вышележащих слоев, накапливающихся с течением времени и образующих осадочные толщи значительной мощности.

Цементация — заполнение пустот в рыхлых образова-ниях выпадающими из циркулирующих в них вод растворен-ными веществами. Наиболее существенную роль при цементации осадков играют CaCO_3 , CaSO_4 , SiO_2 и окислы железа.

Во время перерывов в процессах отложения поверхность отло-жившейся массы подвергается некоторым видоизменениям, уплот-нениям, которые и делают ее слоистой. Причиной слоистости может являться также и смена отлагающегося материала.

Мощность отдельных слоев колеблется в очень широких пре-делах, и при значительной ее величине сама слоистость может быть неясной; она обнаружится более резко лишь под влиянием выветривания или дислокационных процессов.

Другим признаком осадочных пород является пористость, т. е. наличие пор различной величины между обломками и ча-стицами, составляющими осадки. Особенно заметна пористость в свежих отложениях, не претерпевших изменений.

Третьей особенностью осадочных пород является то, что во многих из них встречаются остатки скелетных частей организ-мов или их отпечатки.

§ 64. Химический и минеральный состав осадочных пород

Химический состав осадочных пород весьма разнообразен. Он может быть или сравнительно простым (известняки, угли), или сложным, близким к составу магматических пород (глины). В первом случае породы образовались в результате осаждения

из растворов или накопления скелетных образований организмов (либо их жизнедеятельности), во втором — из магматических, метаморфических или древних осадочных пород путем выветривания и механического переноса продуктов разрушения или накопления их на месте выветривания.

В табл. 34 приведены данные о среднем химическом составе осадочных пород трех господствующих типов.

Таблица 34

Средний химический состав (%) песчаников, глинистых пород и известняков

| Компоненты | Песчаники | Глинистые породы | Известняки | Компоненты | Песчаники | Глинистые породы | Известняки |
|--------------------------------|-----------|------------------|------------|-------------------------------|-----------|------------------|------------|
| SiO ₂ | 78,32 | 58,10 | 5,19 | K ₂ O | 1,31 | 3,24 | 0,33 |
| TiO ₂ | 0,25 | 0,65 | 0,06 | H ₂ O | 1,63 | 5,00 | 0,77 |
| Al ₂ O ₃ | 4,77 | 15,40 | 0,81 | CO ₂ | 5,08 | 2,63 | 41,54 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,07 | 4,02 | 0,54 | P ₂ O ₅ | 0,08 | 0,17 | 0,04 |
| FeO | 0,30 | 2,45 | — | SO ₃ | 0,07 | 0,64 | 0,09 |
| MnO | — | — | 0,05 | BaO | 0,05 | 0,05 | — |
| MgO | 1,16 | 2,44 | 7,89 | C | — | 0,80 | — |
| CaO | 5,30 | 3,11 | 42,57 | Cl | — | — | 0,02 |
| Na ₂ O | 0,45 | 1,30 | 0,05 | | | | |

По вещественному составу осадочные породы очень отличаются от магматических. В то время как в последних основными компонентами являются химические соединения — минералы и притом в основном силикаты, осадочные породы характеризуются значительным разнообразием своего состава. Их составными частями являются: минералы, обломки горных пород и остатки организмов.

Все минералы осадочных пород делятся на три класса:

1) нерастворимые остатки от разложения минералов материнских пород; к ним относят глинистые минералы (каолинит, галлуазит и др.), слюдяные минералы, включающие гидрослюда и хлориты, водные окислы алюминия, окислы и гидроокислы железа;

2) вновь образующиеся при осаждении минералы: карбонаты, минеральные соли, опал и пр.;

3) минералы, сохранившиеся без изменения при выветривании прежде существовавших горных пород.

Надо отметить, что типичные минералы магматических пород — силикаты в условиях земной поверхности и верхней зоны литосферы сравнительно легко выветриваются и распадаются, а поэтому они не могут входить в состав осадочных пород в большом количестве.

Исключение составляет кварц, который является одним из самых распространенных минералов в осадочных породах. Часто присутствуют в осадках и некоторые второстепенные минералы:

циркон, рутил, турмалин, гранат, кианит, магнетит и пр. Все они составляют группу реликтовых минералов, т. е. остаточных, входивших в состав материнских пород.

Остальные породообразующие минералы магматических пород, даже из тех, которые легко разрушаются в поверхностных условиях, в отдельных случаях все же могут в течение известного времени являться составными частями осадочных пород — например, оливин и полевые шпаты.

Состав обломков ранее существовавших пород соответствует составу материнских пород. По форме же эти обломки могут быть окатанными и угловатыми, что зависит от условий переноса материала и его прочности.

Остатки организмов представлены обломками раковин или целыми раковинами, скелетами микроорганизмов, обломками костей позвоночных.

§ 65. Формы залегания осадочных пород

Характерной особенностью осадочных горных пород является слоистость, т. е. залегание слоями, пластами. Поэтому такие породы иногда называют слоистыми, или пластовыми, в отличие от неслоистых, или массивных магматических пород (за редкими исключениями — например, туфы).

Пластом называют обширную, но относительно незначительной толщины плитообразную массу однородной горной породы, ограниченную более или менее ровными и параллельными плоскостями (плоскостями напластования), — верхней кровлей и нижней подошвой, или почвой пласта; кратчайшее расстояние между этими плоскостями представляет толщину, или мощность пласта.

Совокупность нескольких параллельных друг другу пластов называется системой или свитой пластов. Залегание пластов может быть перемежающимся, если они относятся к одной и той же свите, но петрографически различны (пласты глины и пласты мергеля, пласты песчаника и пласты известняка и т. д.) и следуют попеременно друг за другом. Перемежающиеся пласты часто развиваются неравномерно: одни из них значительно уменьшаются, а другие, наоборот, в том же направлении увеличиваются по мощности.

Если пласты осадочных пород залегают так, как они в свое время отложились, то такое залегание называют ненарушенным или нормальным. Параллельно лежащие пласты, горизонтальные или различным образом наклоненные, согласны между собой. Но сплошь и рядом пласты пород бывают наклонены, изогнуты в складки, разорваны трещинами и даже передвинуты по линиям трещин. Всякие отклонения от горизонтального залегания свидетельствуют о нарушении, или дислокации (от французского «dislocation» — «перемещение»)

пластов, происшедших после их образования. В результате получается нарушенное, или дислоцированное, залегание пластов. При этом согласно залегающие толщи могут быть также дислоцированы, и тогда наблюдается наклонное залегание пластов. Однако такая дислокация не изменит получившейся в процессе образования пластов их параллельности: дислоцированные свиты сохраняют свое согласное залегание.

Но если перерыв в накоплении осадков будет сопровождаться складчатыми движениями земной коры, то в разновозрастных толщах (одной, образовавшейся до образования складчатости, и другой — после нее) уже не будет параллельности. Между

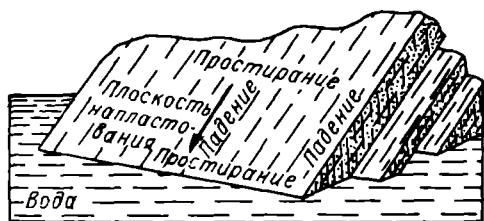


Рис. 162. Падение и простирание пластов

такой комплекс несогласно залегающих толщ испытывает вторую дислокацию, то обе толщи принимают дислоцированное положение, но угловое несогласие между ними сохраняется.

Положение пласта среди окружающих отложений определяется его падением и простиранием. Падение есть угол наклона плоскости пласта к горизонту. Направление наклона пласта называется направлением падения. Линия, перпендикулярная линии падения пласта, будет линией простирания (рис. 162). Направление этой линии по отношению к сторонам горизонта определяет простирание пласта.

Определив положение линий падения и простирания и угол падения, точно устанавливают положение пласта в пространстве. Угол падения и направление пласта измеряют простым и портативным прибором — горным компасом, состоящим из магнитной стрелки, лимба и отвеса (рис. 163).

Типы дислокаций осадочных пород. Все дислокации, основной причиной возникновения которых является действующее в земной коре давление, могут быть разделены на пликативные и дизъюнктивные.

Пликативные дислокации происходят без разрыва сплошности пластов. К ним относятся всякие изгибы и наклоны пластов, все виды складок.

Дизъюнктивные дислокации происходят с разрывом сплошности пластов. Примером таких дислокаций могут служить сбросы, взбросы, сдвиги, надвиги и т. д.

Наиболее простая форма нарушения в залегании пластов сводится к их наклону: группа пластов выводится из своего первоначального горизонтального или близкого к нему положения и получает некоторый наклон к горизонтальной плоскости. При этом угол наклона пластов может составлять от нескольких градусов до вертикального.

Если угол наклона находится в пределах от 0 до 15°, то слои называют слабо наклонными, от 16 до 30° — поло-

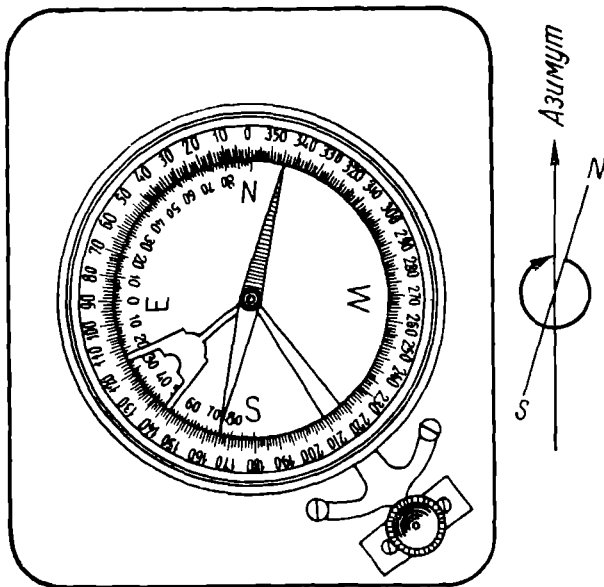


Рис. 163. Горный компас

гимн, от 31 до 75° — сильно наклонными, от 75 до 80° — крутыми, от 80 до 90° — вертикальными или стоящими на головах.

В том случае, когда пласты приобретают обратный наклон, их называют опрокинутыми. При опрокинутом залегании положение пластов будет обратным последовательности их образования.

Под складчатостью понимают такое нарушение залегания, когда пласты выводятся из первоначального положения так, что плоскости их последовательно, волнообразно понижаясь и повышаясь, меняют свое падение на обратное. Интенсивность данного нарушения залегания может быть различной.

Складка, обращенная вершиной вверх, называется антиклинальной складкой или антиклиналью, а если вершина складки обращена вниз, — синклинальной или синклиналью.

Воображаемая плоскость, делящая пополам угол, образованный боками складки (крыльями), называется осевой плоскостью, а ее пересечение с перегибами крыльев — шарниром или замком складки (рис. 164).

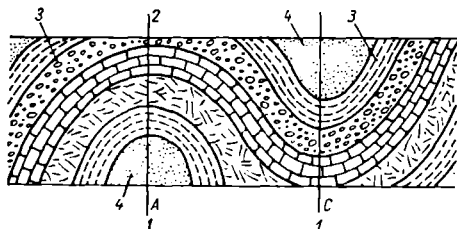


Рис. 164. Двойная складка
 А — антиклиналь; С — синклинали; 1 — оси складки; 2 — вершина складки; 3 — крыло складки; 4 — ядро складки

Нарушения в залегании пластов выражаются и в сбросах — всяких перемещениях пластов с отрывом земной коры в вертикальном или близком к нему направлении.

Угол наклона трещины, по которым происходят сбросы, большей частью варьирует между 45 и 90°

Плоскость, по которой происходит перемещение, называется плоскостью сброса, сама трещина — сбрасывателем, а горизонтальная линия на поверхности, соответствующая простиранию трещины, — линией сброса.

В зависимости от положения сбрасывателя сбросы могут быть строго вертикальными и наклонными. В первом случае

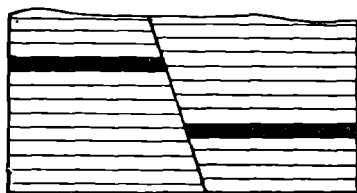


Рис. 165. Согласный сброс
 Падение плоскости сброса и пласта направлено в одну сторону, в противоположность несогласному сбросу

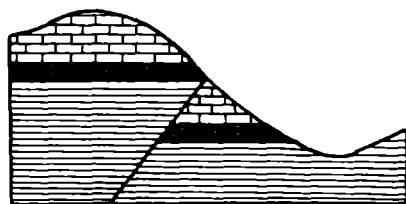


Рис. 166. Несогласный сброс (взброс)

различают крыло верхнее, или поднятое (перемещенная часть пласта, прилегающая к сбрасывателю), и нижнее, или опущенное.

Если плоскость сброса наклонена в направлении опущенного крыла, то имеет место нормальный (согласный) сброс (рис. 165), если же она нависает над опущенным крылом, — то несогласный сброс, или взброс (рис. 166).

Одиночные сбросы, т. е. имеющие одну лишь сбросовую поверхность, встречаются редко. Обычно они сосредоточиваются в группы, образуя сложные сбросы. Группа приблизительно параллельных друг другу сбросов получила название ступенчатого сброса.

Различают также группы сбросов, дающих начало образованию горстов и грабенов.

Если участок пород, выделенный двумя сбросами, оказывается выше окружающих пород, то такое нарушение залегания называется горстом, а если ниже, — грабеном (рис. 167).

Опущенные участки часто заполняются водой, образуя озера. Классическими примерами грабенов могут служить котловины озера Байкал, Красного моря, Мертвого моря, озера Иссык-Куль.

Если движение разорванных частей свиты происходит в горизонтальном направлении, то образуются сдвиги. Они обычно

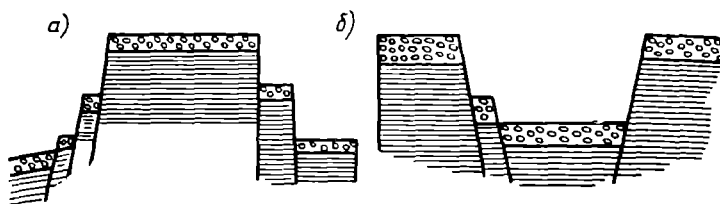


Рис. 167. Горст (а) и грабен (б)

свойственны складчатым областям. В чистом виде сдвиги встречаются редко, чаще всего они связаны со сбросами, т. е. имеет место не только горизонтальное, но и вертикальное перемещение пластов.

Если слагающие массив горные породы имеют горизонтальное напластование, то такого рода массивы называются столбовыми, а если они собраны в складки, — складчатыми.

§ 66. Описание осадочных пород

Как указывалось выше, согласно общепризнанной классификации, все осадочные породы по условиям их происхождения разделяют на три группы:

- обломочные породы;
- химические породы;
- органогенные породы.

Такая классификация не исключает того, что между породами, слагающими эти три группы, существуют многочисленные переходы, на что указывают встречающиеся в природе разновидности смешанного состава.

1. Обломочные породы. Одной из характерных особенностей обломочных осадочных пород является неоднородность их состава, обусловленная петрографическим составом пород, подвергшихся выветриванию. Встречаются образования, состоящие из продуктов выветривания как силикатных, так и несиликатных пород; например, обломочные известняки.

Основным признаком для разделения пород данного типа на группы служит степень механической сортированности обломков и их абсолютные размеры. Зерна, слагающие эти породы, могут иметь размеры от микроскопических пылинок до крупных валунов и глыб.

По крупности слагающих обломков описываемые породы делятся на четыре группы:

а) грубообломочные (псефиты), сложенные более чем наполовину обломками крупнее 1 мм в поперечнике (иногда наименьшим пределом для диаметра грубообломочных пород принимают 2 мм);

б) среднеобломочные (псаммиты), состоящие более чем наполовину из зерен размером от 1 до 0,1 мм;

в) мелкообломочные (алеуриты), сложенные преимущественно зернами размером от 0,1 до 0,01 мм.

Таблица 35

Классификация грубообломочных пород по размерам и форме слагающих их обломков

| Размеры обломков, мм | Наименование пород | |
|--|--|---|
| | сложенных окатанными обломками | сложенных неокатанными обломками |
| 1—10 1—2 2—5 5—10 | Гравий Мелкий гравий (грубые пески) Средний гравий Крупный гравий | Хрящ или дресва Мелкий хрящ или дресва Средний хрящ или дресва Крупный хрящ или дресва |
| 10—100 10—25 25—50 50—100 | Галька Мелкая галька Средняя галька Крупная галька | Щебенка или щебень Мелкая щебенка или щебень Средняя щебенка или щебень Крупная щебенка или щебень |
| 100—1000 100—250 250—500 500—1000 | Валуны Мелкие валуны Средние валуны Крупные валуны | Отломы (или неокатанные валуны) Мелкие отломы Средние отломы Крупные отломы |
| 1000—10 000 1000—2500 2500—5000 5000—10 000 | Окатанные глыбы Малые окатанные глыбы Средние окатанные глыбы Крупные окатанные глыбы | Неокатанные глыбы Малые неокатанные глыбы Средние неокатанные глыбы Крупные неокатанные глыбы |
| > 10 000 | Утесы или очень большие глыбы | |

г) тонкообломочные или глинистые, дисперсные (пелиты), состоящие более чем наполовину из частиц меньше 0,01 мм.

Независимо от размеров обломков все обломочные породы могут быть рыхлыми и цементированными.

Грубообломочные породы (псефиты). Такие породы образуются за счет скопления крупных обломков, возникших в процессе физического выветривания.

Нижним пределом величины обломков для грубообломочных пород обычно считают 1 или (реже) 2 мм.

В зависимости от степени окатанности и размера слагающих обломков описываемые породы подразделяются на несколько типов (табл. 35).

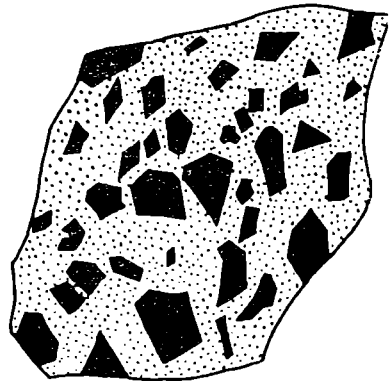


Рис. 168. Брекчия

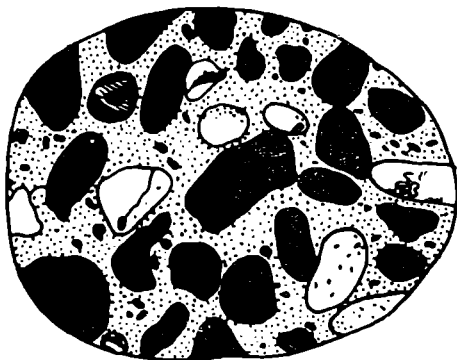


Рис. 169. Конгломерат

Дресва, щебень и глыбы. Эти породы состоят из неокатаных угловатых обломков, разнородных по составу, могущих содержать продукты любой породы, которая подвергалась выветриванию.

Особенно развиты подобного типа рыхлые отложения в пустынных и полярных районах, где господствуют процессы физического выветривания, приводящие к механическому разрушению пород.

Цементированные угловатые скопления дресвы или щебня называют брекчиями (рис. 168).

Гравий, галька, валуны. Это грубообломочные рыхлые отложения, состоящие из более или менее окатанных обломков. Они образуются при переносе обломков на значительные расстояния реками, горными потоками, действием морского прилива. Степень окатанности обломков и сортированность их весьма разнообразны.

Скопления цементированных окатанных обломков называются конгломератами (рис. 169).

Рыхлые разновидности грубообломочных пород — галька, дресва, щебень — используются в дорожном строительстве как железнодорожный балласт, а также при изготовлении бетона.

Сферические кремнистые гальки применяются в шаровых мельницах.

Мелкогалечные конгломераты и некоторые брекчии с кремнеземистым и карбонатным цементом используются как строительный материал. Красивые, плотно сцементированные разновидности идут на облицовку зданий, а в отдельных случаях могут быть использованы как поделочные камни.

В цементе некоторых конгломератов содержатся золото, платина, алмазы.

Среднеобломочные породы (псаммиты). К данным породам относятся как рыхлые образования — пески, так и плотные их разновидности — песчаники.

По крупности зерен среди среднеобломочных пород выделяют:

а) грубозернистые — зерна имеют в диаметре от 2 до 1 мм;

б) крупнозернистые — от 1 до 0,50 мм;

в) среднезернистые — от 0,5 до 0,25 мм;

г) мелкозернистые — от 0,25 до 0,10 мм (иногда к мелкозернистым относят фракции размером от 0,25 до 0,5 мм)

Пески. В отличие от грубообломочных, состав среднеобломочных пород характеризуется преобладанием устойчивых против химического выветривания минералов и обломков пород.

По составу пески могут быть однородными, состоящими из одного минерала, — это так называемые мономинеральные пески, и смешанными, разнородными, состоящими из многих разнообразных минералов, — полимиктовые.

Главной составной частью мономинеральных песков обычно является кварц. Реже встречаются гранатовые, магнетитовые, гипсовые и известковые пески.

В полимиктовых песках наряду с кварцем в значительных количествах содержатся полевые шпаты, амфиболы, пироксены, слюды, хлорит, глауконит, магнитный железняк, обломки различных горных пород — известняков, сланцев. В зависимости от преобладания того или иного минерала пески называются слюдястыми, глауконитовыми и т. д.

Кроме минеральных обломков, пески всегда содержат небольшое количество глинистых частиц и других примесей. Нередко зерна песка покрыты тонкой пленкой («рубашкой») гидротита, что придает им ту или иную окраску.

Пески широко используются в дорожном строительстве и в строительном деле, где применяются для изготовления строительных растворов, бетона, силикатных кирпичей и т. д.

Чистые кварцевые пески в основном применяются в металлургии как формовочный материал и в стекольной промышлен-

ности. Чисто белые пески с примесью не более 0,1% Fe_2O_3 используются для изготовления фаянса и фарфора.

В ряде случаев с песками связаны россыпи золота, оловянного камня (касситерита), циркона и пр.

Большая пористость песчаных слоев иногда обуславливает скопление в них нефти.

В условиях жаркого сухого климата в песках и пористых песчаниках накапливаются гипс и сера.

Песчаники. Обломочные осадочные породы, состоящие главным образом из зерен кварца, скрепленных между собой различного состава цементом, называются песчаниками. Таким образом, по происхождению они представляют собой сцементированные пески.

Песчаники различаются по составу образующих их минералов, размерам зерен и составу цемента. Аналогично брекчиям и конгломератам, цемент песчаников может быть сингенетическим, т. е. образовавшимся одновременно с песчаником (глинистый), что встречается реже, и эпигенетическим (кремнистым), который образовался позднее песчаника.

Наиболее прочны песчаники, сцементированные кремнистым цементом (в форме кварца, халцедона или опала). Наименьшей прочностью обладают песчаники с глинистым цементом, легко размываемые водой.

Имеется ряд разновидностей песчаников.

Кварцевые песчаники состоят преимущественно из зерен кварца, обычно с небольшой примесью полевых шпатов. Кремнистые песчаники, сцементированные кремнеземом, в которых обломки зерен кварца нельзя отличить от цемента ни простым глазом, ни в лупу, называют кварцитами. По происхождению кварциты могут быть как первичными обломочными, так и метасоматическими (окремненные известняки и вторичные кварциты).

Аркозовые песчаники (аркозы) состоят главным образом из кварца, который преобладает, и полевых шпатов (ортоклаза). Они образуются в результате разрушения гранитов и, следовательно, могут содержать в себе какой-либо из цветных минералов. Отлагаясь большей частью поблизости от выходов магматических пород, аркозовые песчаники характеризуются довольно слабой окатанностью зерен. Они окрашены в светлые, желтоватые, розовые, красные, буроватые цвета. Изредка встречаются окрашенные в белый цвет разновидности.

Граувакковые песчаники — серые, темно-серые до почти черного цвета породы, состоящие преимущественно из обломков различных осадочных, метаморфических, глубинных и излившихся пород. Обычно в них имеется примесь вулканического (туфогенного) материала; из минералов встречаются кварц, плагиоклазы, ортоклаз.

Слюдистые песчаники отличаются значительным содержанием мелкочешуйчатого мусковита.

Туффитовые — это песчаники, обогащенные туфогенным (вулканическим) материалом.

В зависимости от условий образования месторождения песчаников и кварцитов могут быть подразделены на два главных типа: осадочные и метаморфические.

Осадочные месторождения представлены песчаниками с первичным цементом. В отдельных случаях эти породы могли быть подвергнуты процессам вторичного изменения, приведшим к замещению первичного цемента вторичным (преимущественно кремнеземом).

Песчаники широко применяются в различных отраслях народного хозяйства. Они используются в качестве бутового камня и щебня для бетонных работ, как стеновой материал, а также в качестве декоративного, облицовочного и штучного камня.

В абразивной промышленности песчаники и кварциты используют для изготовления точильных камней, брусков и жерновов, в химической — как кислотоупорный материал, в огнеупорной промышленности — для производства динаса.

Мелкообломочные породы (алевриты). К ним относятся рыхлые обломочные породы, преобладающая часть зерен которых имеет размеры от 0,1 до 0,01 мм (или от 0,05 до 0,01 мм). Они занимают промежуточное положение между среднеобломочными породами — песками и тонкообломочными — глинами. Цементированные алевриты принято называть алевритами.

Лёсс. Примером алевритовых отложений эолового происхождения является лёсс. Макроскопически он представляет собой желтовато-палевую, реже серовато-желтую, легкую пористую породу, при растирании между пальцами превращающуюся в порошок. Несмотря на рыхлость лёсса, частицы его сцеплены, и он может образовывать при размывании его водными потоками почти вертикальные обрывы. Встречаются мощные однообразные неслоистые отложения лёсса. Мощность этих отложений бывает от нескольких сантиметров до нескольких десятков метров.

Для лёсса характерно высокое содержание карбонатов и присутствие своеобразных причудливых известковых конкреций — журавчиков или лёссовых куколок. Лёсс пронизан вертикальными (преимущественно) трубочками, являющимися, вероятно, следами стебельков и корней растений.

В состав лёсса входят мелкие угловатые зернышки кварца (в среднем 0,04 мм), глинистые частицы, сильно распыленный кальцит, частью в виде скорлуповатых мельчайших шариков, обломочные зерна других минералов и желтовато-бурое железистое красящее вещество. Такой состав (карбонаты, кварц, глинистое вещество) позволяет называть эту породу мергелистым суглинком.

Лёсс, вероятно, может возникать различными путями — перетолжением ветром тонких осадков из не покрытых растительностью морен после отступления ледникового покрова, путем почвообразовательных процессов, либо представлять собой продукт аллювиального накопления в речных долинах, в зависимости от климата и ряда других условий.

Лёсс используется для изготовления строительного кирпича и черепицы, а также в качестве сырьевого материала в цементном производстве.

Супеси. К алевролитам относятся многие озерные и речные отложения, близкие по составу к лёссу, но характеризующиеся ясно выраженной слоистостью. От алевролитов они отличаются меньшим содержанием углекислого кальция, большим содержанием песчаного материала и, иногда, тяжелых минералов (до 9%). Такие породы называют лёссовидными суглинками или супесями. Занимая промежуточное положение между песками и глинами, супеси и суглинки отличаются от песков свойственной глинам способностью при смачивании водой становиться пластичными.

Тонкообломочные породы (пелиты). Основными составными частями этих пород, частицы которых не превышают 0,01 мм, являются продукты химического изменения минералов, главным образом полевых шпатов с примесью различных количеств кварца, неизмененных полевых шпатов и т. д.

Глины. Тонкообломочные породы, состоящие преимущественно из «глинистых минералов» (осадочные новообразования, возникшие за счет разложения магматических), иногда с небольшой примесью обломочных реликтовых минералов, называют глинами.

В естественном состоянии или при насыщении водой глины обладают в той или иной степени выраженной пластичностью. При обжиге глины получают каменные массы.

Характерной особенностью глин является пористость. Сухие глины могут впитывать в себя воду, становясь при этом пластичными. Нормальная циркуляция воды в глинистых осадках невозможна. Впитав в себя определенное ее количество, они становятся водоупорными и водонепроницаемыми. Кроме того, многие глины способны поглощать (адсорбировать) и удерживать из жидкостей и газов отдельные их составные части; в частности, некоторые глины способны извлекать окрашивающие примеси из минеральных, растительных и животных масел и жиров. При этом адсорбция глин носит избирательный характер. С адсорбцией связаны также омыляющие свойства некоторых глин, которые поглощают из растворов и смесей жировые вещества и омыляют их.

Основными пороодообразующими минералами в глинах являются различные «водные» силикаты алюминия: каолинит, галлазит, аллофан, пиррофиллит, монтмориллонит, монотермит;

кроме того, в глинах обычно присутствует кварц, халцедон или опал. В тех случаях, когда содержание кварца (опала, халцедона) значительно, глины называют тощими, в отличие от жирных, содержащих незначительное количество песчаного материала. Жирные глины характеризуются высоким содержанием каолинита — от 40 до 70%. Они жирны на ощупь, окрашены в серый, светло-серый и зеленоватый цвета. Тощие глины сравнительно бедны каолинитом и окрашены, чаще всего окислами железа или органическими веществами, в желтые, желтовато-бурые, красно-бурые, синеватые цвета различных оттенков.

Кроме кварца, в глинах присутствуют чешуйки слюд, главным образом гидрослюды (в отдельных случаях гидрослюды составляют основную массу глин), полевые шпаты, кальцит, доломит, гипс, рутил, турмалин, роговые обманки, глауконит, пирит, марказит, гетит, гематит, магнетит, сидерит. Иногда в глинах встречается также диаспор или гидрагиллит.

По химическому составу глины очень разнообразны. Главными химическими компонентами их являются: SiO_2 (40—70%), Al_2O_3 (10—35%) и вода (5—15%). Кроме того, в состав глин обычно входят K_2O , Na_2O , CaO , MgO , окислы железа (0—7%) и титана, SO_3 , P_2O_5 .

Примеси тех или иных элементов в глинах имеют важное значение при их использовании в различных областях народного хозяйства. Так, например, глины, содержащие окислы железа, при обжиге окрашиваются в бурый цвет, что не позволяет применять их для производства фарфора, фаянса и ряда других изделий. Примеси окислов железа и титана, а также избыток кремнекислоты (больше 45%) понижают температуру плавления огнеупорных (каолинитовых и монотермитовых) глин; Al_2O_3 повышает огнеупорность глин. Часто в глинах могут присутствовать примеси органических веществ, гипса, графита и CaCO_3 .

В зависимости от содержания карбонатных соединений среди глин выделяют:

некарбонатные (известковые и недоломитовые);
известковые, с содержанием в них от 5 до 25% углекислого кальция;

доломитовые, содержащие от 5 до 25% доломита.

К собственно глинам относят породы, в которых содержание известкового материала не превышает 20—25%. Имеются все переходы от чистой глины к пескам и к известнякам.

В зависимости от преобладающего минерала могут быть выделены глины нескольких типов, отличающихся друг от друга и физическими свойствами:

каолинитовые (каолины), главной составной частью которых является каолинит;

мопотермитовые, основным минералом которых наряду с каолинитом служит гидрослюда типа серицита-монотермита; монтмориллонитовые (бентонитовые), состоящие главным образом из монтмориллонита и отличающиеся чрезвычайно высокой адсорбционной способностью и малой огнеупорностью;

гидраргиллит-каолинитовые, состоящие из каолинита и гидраргиллита;

полиминеральные, содержащие различные водные силикаты алюминия и другие минералы.

Каолины. В каолинах содержатся также близкие к каолиниту минералы (галлуазит, аллофан, пирофиллит и монтмориллонит), образующиеся в результате разложения полевошпатовых магматических и метаморфических пород. Часто в них встречается и кремнезем в виде кварца, опала или халцедона.

Макроскопически каолин представляет собой белую глинистую тонкозернистую рыхлую жирную на ощупь малопластичную породу. По происхождению каолины делятся:

на первичные, образовавшиеся на месте выветривания полевошпатовых пород;

на вторичные — переотложенные первичные каолины.

По составу вторые чище первых; кварц и остатки иных минералов в них практически отсутствуют.

Каолины являются ценнейшей разновидностью глин и используются как наиболее высокосортное сырье керамической, фарфоровой, фаянсовой, резиновой и бумажной промышленности.

Аргиллиты. Они представляют собой глины, затвердевшие в результате диагенеза (спрессования, дегидратации, перекристаллизации или цементации). Помимо обломочных минералов и кремнезема, они часто содержат серицит, хлорит, рутил, карбонаты. Аргиллиты занимают промежуточное положение между глинами и метаморфическими кристаллическими сланцами, в которых первичный глинистый материал превращен в новые метаморфические минералы. От глин аргиллиты отличаются твердостью, отсутствием пластичности и вязкости.

Мергели. Это уплотненные глины, обогащенные карбонатами кальция и магния. Они содержат от 20 до 80% углекислых солей; при уменьшении содержания последних переходят в мергелистые (или известковые) глины, а при увеличении — в глинистые известняки.

Мергели имеют мелоподобную структуру; часто характеризуются отчетливо выраженной плитняковой отдельностью.

Глинистые сланцы. К ним относятся плотные, не растрескивающиеся и не размокающие под действием воды глинистые породы, легко раскалывающиеся на пластинки.

При обогащении обугленными растительными остатками глинистые сланцы переходят в углистые сланцы.

При высоком содержании битуминозного вещества порода становится горючей и переходит в битуминозный горючий сланец.

Аспидные сланцы. Это твердые тонкозернистые породы, раскалывающиеся на тонкие плитки, плоскость которых обычно не совпадает с плоскостью наслоения. Окрашены в серые, почти черные цвета. Настоящие аспидные сланцы содержат значительное количество углистого вещества. Иногда в них сохраняются следы органических остатков.

Разновидностью аспидных сланцев являются грифельные сланцы.

Глинистые породы находят применение в разнообразных отраслях народного хозяйства. Основная их масса используется в фарфоро-фаянсовом производстве, для изготовления каменного товара (гончарное производство), дорожного клинкера, выработки обыкновенного кирпича.

Высокая адсорбирующая способность некоторых глин позволяет употреблять их для очистки животных и растительных масел, нефтяных продуктов, а также в качестве наполнителей в бумажном и резиновом производстве.

Легкоплавкие глины вместе с известняком применяются для изготовления цемента. В химической промышленности каолин служит для получения алюминиевых соединений — глинозема, квасцов, сернистого алюминия. Некоторые глины используются для производства красок (охры, гумбрин и др.).

Глинистые сланцы и аргиллиты в зависимости от состава могут применяться, после размельчения, в различных областях керамики, особенно для производства огнеупоров.

Глинистые сланцы с хорошей плитчатой отдельностью используются как очень устойчивый кровельный материал.

Аллиты. Такое название дано породам, состоящим в основном из гидроокиси алюминия — минералов группы диаспора и гидраргиллита. К аллитам относятся бокситы и латериты.

Бокситы — горные породы, состоящие главным образом из гидратов окиси алюминия — диаспора, бемита и гидраргиллита. Кроме этих главных составных частей, в состав бокситов входят в больших или меньших количествах окись железа (гематит), ее гидраты (гидрогематит), коллоидальные водные силикаты (аналоги каолинита, галлуазпта и др.) и гидратная форма кремнезема (опал) и др.

В зависимости от преобладания того или иного гидрата окиси алюминия различают бокситы: гидраргиллитовые, гидраргиллит-бемитовые, диаспоровые и бемит-диаспоровые.

По внешнему виду бокситы чрезвычайно разнообразны. Чаще всего это красные довольно твердые пористые породы с пятнистой окраской. Но встречаются также окрашенные в белый, желтый, темно-зеленый, почти черный цвета, отличающиеся

иногда значительной твердостью и напоминающие песчаники или яшмы.

Химический состав бокситов колеблется в широких пределах, о чем свидетельствуют данные табл. 36.

Таблица 36

Химический состав бокситов шести различных месторождений СССР

| Компоненты | Месторождения | | | | | |
|--------------------------------|---------------|-------|--------|--------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| SiO ₂ | 5,04 | 4,95 | 2,79 | 4,99 | 12,06 | 3,89 |
| TiO ₂ | 2,16 | 2,16 | 1,46 | 0,92 | 3,30 | 4,30 |
| Al ₂ O ₃ | 52,87 | 52,96 | 34,83 | 52,07 | 27,55 | 31,67 |
| Fe ₂ O ₃ | 25,32 | 26,85 | 41,83 | 30,72 | 30,74 | 40,16 |
| FeO | 1,02 | 0,87 | — | — | 5,38 | 0,87 |
| MnO | 0,16 | 0,07 | — | — | 0,03 | 0,03 |
| CaO | 0,19 | 0,03 | 0,64 | 0,64 | 0,30 | 0,17 |
| MgO | 0,37 | 0,07 | 0,18 | 0,29 | 0,24 | 0,04 |
| Na ₂ O | 0,22 | 0,11 | 0,01 | Нет | 0,16 | 0,19 |
| K ₂ O | — | | 0,04 | | | |
| P ₂ O ₅ | 0,11 | 0,06 | — | — | 0,68 | 0,33 |
| CO ₂ | 0,07 | 0,04 | 0,04 | 0,06 | 0,18 | 0,20 |
| H ₂ O | 0,76 | 0,46 | 0,56 | 0,60 | 3,68 | 1,60 |
| П. п. п. | 11,52 | 11,22 | 17,73 | 12,81 | 15,66 | 16,32 |
| Сумма | 99,81 | 99,85 | 100,23 | 103,10 | 99,96 | 99,77 |

Практическое значение бокситов очень велико, так как они служат основной рудой для добычи алюминия. Кроме того, они применяются в производстве электрокорунда, в качестве высокостойкого огнеупора, для изготовления глиноземистого цемента, в химической промышленности — для получения различных солей алюминия и как сырье для красок.

Бокситы, очень богатые окислами железа и кремнеземом, относят к л а т е р и т а м. Согласно В. И. Вернадскому, латериты — это поверхностные образования, представляющие собой оставшийся на месте богатый глиноземом продукт разложения магматических пород. Образование латеритов приписывается тропическому или субтропическому выветриванию более или менее богатых глиноземом горных пород — нефелиновых сиенитов, гранитов, базальтов и др., а также выщелачиванию содержащих глинозем известняков.

По минеральному составу латериты весьма неоднородны. Кроме основных минералов группы диаспора и гидраргиллита частью в аморфном, частью в кристаллическом состоянии, они содержат значительное количество коллоидальных гидроокисей железа, реже — гематит, каолинит, аллофан и в ничтожных количествах — примеси кварца, рутила, мусковита, биотита, полевых шпатов, амфиболов, турмалина, гранатов.

В химическом отношении главными составными частями лагеритов являются Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 и H_2O .

Пирокластические породы. Из обломочных горных пород особо могут быть выделены пирокластические (эффузивно-осадочные), образовавшиеся из рыхлых продуктов вулканических извержений (пепла, песка, бомб, лапиллей). Наиболее обычны среди них вулканические туфы и туфобрекчии, широко распространенные в земной коре и имеющие большое практическое значение.

Туфы и туфобрекчии состоят из обломков эффузивных пород и минералов, сцементированных пепловым или, реже, осадочным материалом. Условно принято считать, что пирокластического материала в них должно быть не менее 90%. Обычно зерна не отсортированы, не окатаны, обломки отличаются резкой остроугольностью. Зерна по составу разнообразны, представлены продуктами извержений и обломками более старых эффузивных пород и минералов.

Продуктом химического разложения туфов часто являются бентониты — глины, обладающие высокой поглотительной способностью.

Некоторые вулканические туфы служат ценным строительным материалом благодаря малому объемному весу, малой звуко- и теплопроводности, легкой обрабатываемости (распиливаются). Они используются также как сырье для цементной промышленности.

2. Химические и органогенные породы. К таким породам относятся: минеральные соли, карбонатные, кремнистые, фосфатные, железистые, марганцевые и углеродистые породы.

Минеральные соли. Группу минералов, сравнительно хорошо растворяющихся в воде, называют солями. Представлены они почти исключительно галоидными и сульфатными минералами; это главным образом хлористые и сернокислые водные и безводные соли Na, K, Ca и Mg. Важнейшими из них являются галит, сильвин, карналлит, тенардит, мирабилит и ангидрит.

Минеральные соли образуются в основном путем осаждения из водных растворов:

1) замкнутых морских бассейнов (Мертвое, Аральское, Каспийское моря); особенно благоприятны при этом почти отделенные от моря заливы и лагуны (Кара-Богаз-Гол);

2) бессточных континентальных озер (Эльтон, Баскунчак).

В небольшом количестве соли могут отлагаться и около соляных минеральных источников, образующихся в результате выщелачивания подземными водами солей на глубине из месторождений других типов или же из соленосных горных пород. Соли могут быть также образованы вулканическими возгонами. Отложения солей такого происхождения известны в Италии.

При испарении морской воды, представляющей собой сложный раствор, раньше всех начинают выделяться сульфаты каль-

ция (гипс, ангидрит), затем каменная соль, магниевые соли и, наконец, калийные соли, как наиболее легко растворимые. Однако в зависимости от температуры раствора, концентрации солей в нем и его состава эта последовательность может быть иной. Так, например, с повышением температуры растворимость одних солей (KCl) сильно повышается, других (NaCl) увеличивается в незначительных размерах, третьих (CaSO₄) в известных интервалах температуры может даже уменьшиться.

Из чистого водного раствора CaSO₄ при температуре ниже 60° С выпадает только гипс, а ангидрит — при значительно более высокой температуре. В присутствии NaCl ангидрит начинает выпадать при температуре 30° С, а в присутствии MgCl₂ — при 25° С. Следовательно, уже само выпадение соли, приводящее к изменению состава раствора, может менять условия растворимости оставшихся в растворе солей, в результате чего в отдельных случаях более растворимые соли выпадают ранее, чем менее растворимые. На выделение некоторых солей из растворов большое влияние оказывает присутствие в воде растворенных газов, в частности CO₂.

После отложения химические осадки, выделившиеся в замкнутых приморских или континентальных бассейнах, могут изменяться, перекристаллизовываться, в отдельных случаях менять свой состав. Так, ангидрит переходит в гипс, сложные калийно-магниевые соединения, разлагаясь, выделяют калий и т. д.

Галит. Каменная соль (галит) образует зернистые, часто крупнозернистые, иногда листоватые, реже волокнистые скопления. Она окрашена весьма разнообразно: в белый, серый темный, красный, розовый, желтый цвета.

Наиболее характерными формами залегания галита являются линзы, куполы, пластовые залежи и штоки, нередко достигающие очень большой мощности (до тысячи метров).

Антисептические свойства галита обуславливают его применение в консервной промышленности. В химической промышленности он широко используется в качестве исходного сырья для получения соляной кислоты, хлора и всех натриевых солей: сульфата, соды, сернистого натра, а также металлического натрия. Кроме того, каменную соль применяют в керамике, мыловарении, металлургии и ряде других производств, а также в медицине.

Крупными самосадочными озерами являются Баскунчак, Эльтон, озера Эмбинской группы и др.

На Украине в широких масштабах разрабатываются соляные лиманы Одесских, Генических и Сивашских промыслов, обранные своим образованием водам Черного моря.

Карбонатные породы. К ним относятся породы, состоящие главным образом из кальцита и доломита, обычно с той или

иной примесью песчаных и глинистых частиц. Основными их представителями являются известняки, доломиты и мергели.

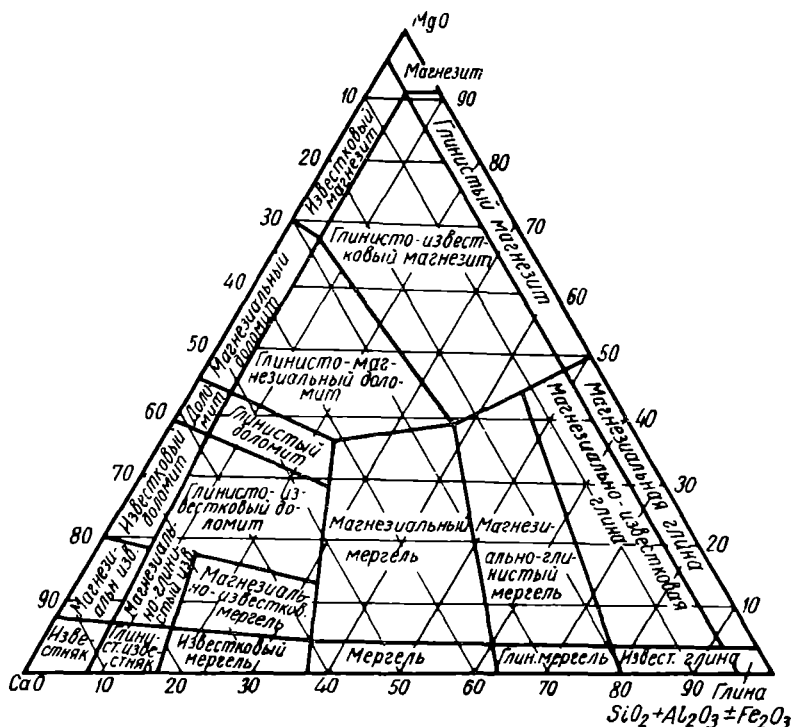


Рис. 170. Диаграмма состава карбонатных пород (по В. А. Кинду и С. Д. Огорокову)

Между всеми этими разновидностями карбонатных пород существуют взаимопереходы (рис. 170). В чистых известняках и доломитах примеси не превышают 5%. Породы, промежуточ-

Таблица 37

Классификация карбонатных пород (по С. Г. Вишнякову)

| Породы | Содержание % | |
|------------------------|---------------------------------------|---|
| | CaCO ₃ (кальцит, арагонит) | CaCO ₃ , MgCO ₃ (доломит) |
| Известняк | 95—100 | 5—0 |
| Доломитистый известняк | 75—95 | 25—5 |
| Доломитовый известняк | 50—75 | 50—25 |
| Известковый доломит | 25—50 | 75—50 |
| Известковистый доломит | 5—25 | 95—75 |
| Доломит | 0—5 | 100—95 |

ные между глинами и чистыми карбонатными породами, называются мергелями.

В основе классификации карбонатных пород по минеральному составу лежит относительное содержание в них главных минералов — кальцита и доломита, а также не растворимых в соляной кислоте остатков. Последние образуют песчаную, алевролитовую и глинистую части ряда смешанных пород.

В настоящее время наибольшим распространением пользуется классификация С. Г. Вишнякова (табл. 37 и 38).

Представление о химическом составе некоторых карбонатных пород можно получить из табл. 39.

Таблица 38

Классификация песчано-карбонатных и глинисто-карбонатных пород
(по С. Г. Вишнякову с дополнениями Л. Б. Рухина)

| Породы | | Содержание, % | |
|--|--|-----------------------------------|------------------------|
| Ряд: песчаник — известняк (доломит) | Ряд: глина — известняк (доломит) | песчаных (глинистых) частиц | кальцита (доломита) |
| Песчаник | Глина | 95—100 | 5—0 |
| Известковистый (доломитистый) песчаник | Известковистая (доломитистая) глина | 75—95 | 25—5 |
| Известковый (доломитовый) песчаник | Глинистый мергель (доломитовый глинистый мергель) | 50—75 | 50—25 |
| Песчаный известняк (доломит) | Мергель (доломитовый мергель) | 25—50 | 75—50 |
| Песчаннистый известняк (доломит) | Известковистый (доломитовый) мергель или глинистый известняк (доломит) | 5—25 | 95—75 |
| Известняк (доломит) | Известняк (доломит) | 0—5 | 100—95 |

Известняки. Известняки являются одной из наиболее распространенных карбонатных пород. Они сложены в основном кальцитом, реже — арагонитом. В виде примесей в известняках встречаются песчано-алевритовый материал, глинистые минералы, а также кремнезем и доломит. Иногда они содержат сидерит, окислы и гидроокислы железа, гипс, сернистые минералы и органическое вещество. Часто в них встречаются конкреции кремня. Окраска известняков весьма разнообразна и зависит от примесей. Они могут быть окрашены в белый, желтоватый, зеленоватый, серый, бурый, черный и другие цвета.

В зависимости от условий образования среди известняков выделяют несколько типов.

Органогенные известняки. Они образуются в результате массового накопления и последующего диагенеза на дне моря скелетов и раковин мелких морских животных. Процесс отложения здесь может идти или путем непосредственного образования плотных масс (коралловых известняков), или путем

Химический состав некоторых карбонатных пород

| Породы | Содержание, % | | | | | Потеря при прокаливании (п. п. и.) |
|---|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------------------------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | |
| Известняк (Московская обл.) | 0,10 | 0,07 | 0,07 | 55,44 | 0,02 | 44,11 |
| Известняк кремнистый (Московская обл.) | 26,44 | | 0,21 | 41,18 | Сл. | 32,34 |
| Известняк доломитовый (Поволжье) | 1,95 | | 0,43 | 40,03 | 11,43 | 46,10 |
| Известковый туф (Ивановская обл.) | 0,37 | | 0,65 | 54,30 | 0,16 | 44,45 |
| Известняк меловой (твердый мел) Северного Кавказа | 5,70 | 2,38 | 0,24 | 50,11 | 0,37 | 39,75 |
| Мел (район Брянска) | 1,00 | 0,90 | — | 52,10 | 0,48 | 43,56 |
| Мел (Курская обл.) | 0,39 | 0,24 | 0,08 | 54,90 | 0,11 | 43,41 |
| | 1,02 | 0,37 | 0,10 | 55,60 | 0,16 | 44,01 |
| Мел (Актюбинская обл.) | 4,46 | 0,38 | 0,42 | 52,50 | 0,54 | 42,19 |
| Мел (Куйбышевская обл.) | 1,42 | 0,62 | 0,08 | 54,45 | 0,44 | 43,31 |
| Доломит (Донбасс) | 0,40 | 0,28 | 0,50 | 30,63 | 18,70 | 45,14 |
| | 2,40 | 0,44 | 1,76 | 31,56 | 20,88 | 47,00 |
| Доломит (Ленинградская обл.) | 0,78 | | 0,34—0,76 | 23,82 | 16,22 | — |
| | 0,92 | | | 32,75 | 22,17 | |
| Доломит (Московская обл.) | 0,41 | | 0,08—3,40 | 29,58 | 18,47 | 44,00 |
| | 4,28 | | | 33,40 | 21,86 | 47,36 |
| Новороссийские мергели-натуралы | 16,48 | 1,44 | 1,32 | 44,38 | 0,39 | 35,17 |
| Мергель известковистый (Новороссийское месторождение) | 8,02 | 1,52 | 0,44 | 50,44 | 0,26 | 39,46 |
| Мергель глинистый (Новороссийское месторождение) | 21,32 | 4,14 | 1,64 | 39,32 | 0,75 | 32,62 |
| Мергель красный (Москворецкое месторождение) | 21,92 | 9,92 | 3,30 | 31,72 | 1,95 | 26,04 |

выделения организмами химического вещества, которое вступает в реакцию с соединениями, растворенными в воде. В результате происходит отложение карбоната кальция. Этот процесс носит название биохимического. При построении скелета или раковины организмы поглощают различные вещества из раствора. После их смерти твердые части — скелеты и раковины — скапливаются на дне моря: это процесс биомеханический.

Органогенные известняки — плотные или мелкокристаллические породы, содержащие то или иное количество скелетных остатков. В тех случаях, когда они состоят из полностью сохра-

ившихся раковин, их называют ракушечным известняком или просто ракушечником.

К органогенным известнякам относится и мел, представляющий собой белого или, реже, желтоватого или сероватого цвета, очень мягкую, тонкозернистую породу, состоящую из тончайших частиц кальция с незначительной примесью глинистых и песчаных частиц. Основную массу мела составляют остатки (рис. 171)

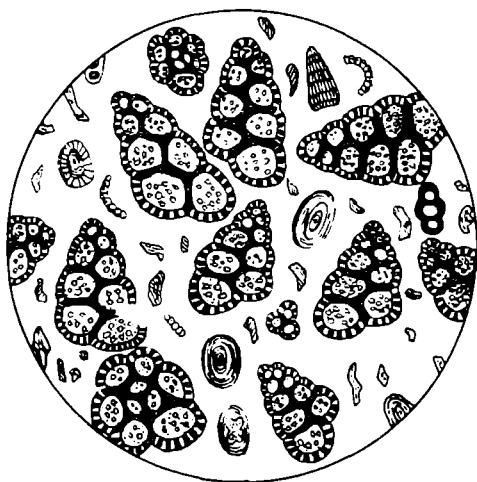
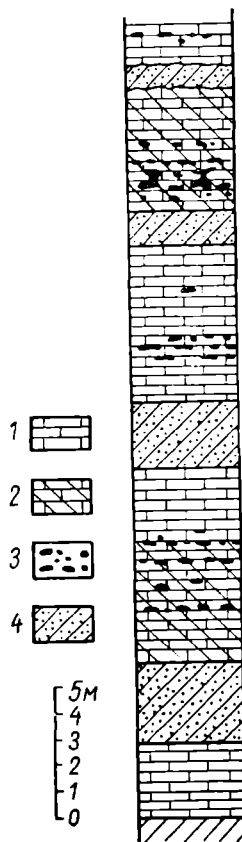


Рис. 171. Мел промытый (под микроскопом)



→
Рис. 172. Стратиграфическая колонка нижнего карбона около ст. Пикалево Ленинградской области
1 — известняки; 2 — доломиты; 3 — кремни; 4 — песчаные глины

органогенного происхождения. Он отличается чистотой состава, иногда состоит почти исключительно из CaCO_3 .

Мел имеет важное практическое значение: широко применяется в лакокрасочном производстве, как наполнитель в бумажной и резиновой промышленности, используется для производства стекла, извести, углекислоты и цементов.

Известняки химического происхождения. Они возникают путем осаждения при испарении воды и химических реакциях карбоната кальция. Обычно они мелкозернисты и не содержат органических остатков. К ним относятся оолитовые

известняки, состоящие из различной величины концентрически скорлуповатых, радиальнолучистых стяжений кальцита (оолитов), сцементированных плотным цементом из кальцита. В соответствии с величиной оолитовых шариков эти известняки также называют икряным или гороховым камнем.

К известнякам химического происхождения относятся, вероятно, и плотные скрытокристаллические разновидности их, получившие название литографского камня.

Особую группу в химических карбонатных осадках составляют известковые туфы (известковая накипь, травертино), имеющие плотное мелкокристаллическое сложение.

Обломочные известняки. Эти породы образуются вследствие размыва более древних известняков. Они состоят из различных по размеру и форме обломков известняка, сцементированных тонким известковым материалом.

Известняки смешанного происхождения. Они представляют собой породу, сложенную из материалов различного происхождения — органогенного, обломочного и химического.

Вторичные известняки. Такие известняки возникают в процессе преобразования доломитов при выветривании (раздоломичивание, дедоломитизация).

Состав и структура известняков могут быть изменены под влиянием процессов, протекающих в них уже после превращения осадков в плотную горную породу. В процессе окаменения многие известняки подвергаются окремнению и ожелезнению.

Обогащение известняков кремнеземом может привести к окремнению, вкремнению и прокремнению.

Примером окремнения может служить разрез известняков около ст. Пикалево Ленинградской области. Здесь в средней трети толщи располагаются кремни, распределенные в виде цепочек, протягивающихся в горизонтальном направлении к определенному гипсометрическому уровню (рис. 172). Исследования показали, что в центре кремневых желваков часто сохраняется совершенно неизменный известняк.

При промышленном использовании известняков, кроме обогащения кремнеземом, важное значение имеет и доломитизация — обогащение магнием, которое может быть и первичным, и вторичным.

Магний в известковых породах содержится чаще в виде двойной углекислой соли $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ — доломита, а также в виде карбоната — магнезита (MgCO_3). При образовании незначительных количеств известкового осадка совместно с карбонатом кальция выпадает и магнезит. Этим объясняется частое присутствие MgCO_3 в известняках.

При выветривании известняки быстро выщелачиваются. Иногда при этом они частично замещаются глинистыми минералами.

Доломиты. Доломиты представляют собой осадочную породу, состоящую в основном из минерала доломита. В виде примесей

в них обычно содержатся кальцит и глинистые минералы. Иногда в них встречаются ангидрит, гипс, халцедон, опал, кварц, окислы и гидроокислы железа, пирит, марказит и некоторые другие минералы. В отличие от известняков, доломиты содержат меньше обломочного материала, и органические остатки в них редки.

По внешнему виду доломиты очень похожи на известняки как по структуре, так и по окраске. Аналогично многим известнякам, доломиты имеют зернистую до плотной структуру и по внешнему виду от них не отличимы. Обычно, чтобы отличить доломиты от известняков, пользуются слабым раствором соляной кислоты: доломиты на холоду в куске лишь слабо вскипают, а известняки вскипают бурно, выделяя углекислый газ.

При микроскопическом исследовании различных карбонатных пород рекомендуется пользоваться специальными методами, например окрашиванием шлифов, так как высокое двупреломление всех карбонатов затрудняет их диагностику в петрографических препаратах.

В настоящее время различают три генетических типа доломитов: первичные, сингенетические, или диагенетические, и вторичные.

Первичные доломиты возникают при непосредственном выпадении из раствора.

К первичным же примыкают и сингенетические (диагенетические) доломиты, образующиеся за счет преобразования известковых осадков (илов).

Вторичные (эпигенетические) доломиты образуются путем изменения подземными или поверхностными водами ранее образованных твердых известняков.

Мергели. К мергелям относят породы, переходные между карбонатными и глинистыми, содержащие от 25 до 95% карбоната кальция. Наиболее богатые карбонатами их разновидности (75—95% CaCO_3) в случае значительного уплотнения породы называются глинистыми известняками.

Мергели подразделяются на три основные группы:

- 1) собственно мергели, содержащие от 50 до 75% CaCO_3 ;
- 2) известковые мергели, у которых содержание CaCO_3 изменяется в пределах 75—95%;
- 3) глинистые мергели, содержащие от 25 до 50% CaCO_3 .

Макроскопически собственно мергели представляют собой однородную по структуре очень мелкозернистую породу, состоящую из смеси глинистых и карбонатных частиц, обладающую во влажном состоянии некоторой пластичностью. Окрашены мергели обычно в светлые тона, но встречаются и яркие разновидности — красные, фиолетовые, коричневые. Карбонатная часть в мергелях представлена кальцитом (мергель) или доломитом (доломитовый мергель), а иногда и обоими этими минералами.

Из глинистых минералов мергели содержат каолинит, гидрослюда и монтмориллонит. В отдельных случаях основным некарбонатным компонентом мергеля является опал или галлуазит. Из примесей в них встречаются кварц, полевые шпаты, слюды, глауконит, пирит, марказит, гипс, ангидрит, гидроокислы железа и некоторые другие минералы.

Доломиты и известняки широко применяются в качестве строительного камня. Известняк и мергель (отчасти и доломит) являются важным сырьем для изготовления вяжущих веществ (воздушной извести, гидравлической извести, портландцемента, романцемента, глиноземистого цемента). Известняк широко применяют в азотно-кальциевом, содовом, сахарном и стекольном производствах. Доломит служит для получения основного водного карбоната магния, из которого в смеси с асбестом изготавливается ценный термоизоляционный материал, а также используется в резиновом и фармацевтическом производствах.

В металлургии известняк и доломит применяют в качестве флюса, а доломит — и как огнеупорный материал. В сельском хозяйстве известняк используется для нейтрализации кислых (болотных) почв.

Доломиты и в особенности известняки широко распространены на территории Советского Союза.

Кремнистые породы. К этой группе пород относятся диатомиты, радиоляриты, трепелы, опоки. По происхождению они могут быть как неорганическими химическими осадками, так и органическими образованиями.

Химическое отложение кремнистого тонкокристаллического или опаловидного вещества наблюдается около выходов горячих источников. Это — кремнистая накипь (гейзерный туф). Кремнистые туфы представляют собой твердые, иногда пористые массы светлых тонов.

Кремнезем часто откладывается и в известняках в виде кремневых стяжений и заполнения трещин (известняки с кремнями). Кремнекислота, выщелоченная углекислыми водами из рассеянных в породах организмов, при повышении насыщенности вод углекислотой выпадает из раствора и отлагается в виде коллоида-опала. Раскристаллизовываясь, он превращается в хацедон.

Диатомит. Это легкая рыхлая или слабо сцементированная порода белого либо желтоватого цвета, состоящая главным образом из панцирей диатомовых водорослей, отчасти из скелетов радиолярий и губок. Из минеральных примесей в нем обычно встречаются тонкий глинистый материал, глауконит и кварц.

Иногда диатомиты называют инфузорной землей, горной мукой, кизельгуром.

Радиоляриты. Они представляют собой кремнистые породы, состоящие не менее чем наполовину из скелетов радиолярий (рис. 173).

Трепелы. Это очень легкие землистого вида породы, содержащие аморфный кремнезем в виде мельчайших шариков опала (размерами от 0,0025 до 0,005 м.м) или округлых телец халцедона столь же малых размеров. В состав их входит также небольшое количество скелетов диатомей, спикулей губок, раковин радиолярий.

В виде примеси трепелы содержат глинистый материал, окислы железа и марганца.

Как по химическому, так и по минеральному составу трепелы очень сходны с диатомитами, отличаясь от них лишь ничтожным содержанием диатомей. Окраска трепелов варьирует от белого, светло-серого, желтоватого до бурого, красного, черного цвета в зависимости от присутствия окислов железа и органического вещества.

Трепел имеет некоторое сходство с мелом, отличаясь от него значительно большей тонкозернистостью — он нежнее на ощупь и легко растирается между пальцами.

Уплотненные и тонкосланцеватые трепелы называются полировальными сланцами.

Диатомиты и трепелы обладают почти одинаковыми физическими свойствами и потому находят применение в одних и тех же областях. Отличаясь большой пористостью, они используются как адсорбирующие (в нефтеперерабатывающей промышленности), фильтрующие (в сахарной промышленности) и отбеливающие вещества, как катализаторы, наполнители. Высокая твердость (около 5,5 по шкале Мооса) позволяет употреблять диатомиты и трепелы как полирующее средство.

В химической промышленности диатомиты и трепелы применяются для изготовления жидкого стекла, ультрамарина и т. п. Месторождения диатомитов и трепелов представляют собой биохимические осадки морских и пресноводных бассейнов.

Опоки. Это близкие к трепелам органогенные породы, отличающиеся от них большей плотностью. Они представляют собой сцементированные кремнистым веществом трепелы, сильно пористые, похожие на мергель, но не вскипающие под действием кислоты породы, окрашенные в палевые, светло-желтые, зеленоватые до темно-серых (почти черного) цвета.



Рис. 173. Радиоляриевый ил

Опоки сложены в основном опаловым кремнеземом, количество которого иногда уменьшается за счет глинистого вещества (порода размокает в воде).

Наблюдаются постепенные переходы от опок к глинам. В опоках содержатся остатки различных организмов: радиолярий, губок, диатомей.

Особое положение занимают такие кремнистые породы, как яшмы, которые некоторыми учеными рассматриваются как метаморфические.

Яшмы. Представляют собой очень твердые (по шкале Мооса твердость равна 7), массивные, неслоистые (чем отличаются от кремнистых сланцев), окрашенные в разнообразные цвета породы с раковистым изломом. Основным породообразующим минералом в них является тонкозернистый кварц или халцедон. В виде примесей в яшмах встречается значительное количество хлорита, гематита, эпидота.

Разнообразная окраска придает отполированным поверхностям яшм очень красивый узор, что вместе с большой твердостью обеспечивает им широкое применение в качестве ценного поделочного камня.

Фосфатные породы. В эту группу входят песчаники и глины, в которых концентрируется фосфорнокислая известь, часто в виде конкреций (фосфориты) — желваков, форма которых весьма разнообразна: шары, эллипсоиды, прихотливого вида сростки. Желваки имеют серый, желтый, коричневый или черный цвет, блестящую, гладкую, как бы полированную поверхность, иногда матовую и шероховатую.

Фосфориты. В минералогическом отношении фосфориты являются минеральными телами сложного состава. Фосфатное вещество в них представлено изоморфной смесью минералов группы апатита: фтор-апатита, карбонат-апатита, гидроксил-апатита. Фосфорнокислая известь служит цементом, схватывающим зерна фосфата, либо же цементирует различные количества зерен кварца, глауконита, глинистые частицы, кристаллы кальцита, так что количество примесей может иногда превосходить количество цемента.

В зависимости от преобладания того или иного нефосфатного минерала, сцементированного $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$, выделяют три основных типа фосфоритов: глинистые, глауконитовые и песчанистые.

Фосфориты применяются главным образом в сельском хозяйстве как удобрения. Поскольку пятиякцидийфосфат, слагающий фосфориты, в воде слабо растворим, то обычно их обрабатывают H_2SO_4 , чтобы привести $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ в более легко растворимые в воде фосфорнокислые соли (суперфосфатное производство). Этому же можно достигнуть сплавлением и спеканием фосфоритов с различными слоями щелочей (термофосфатное производство). Фосфориты используют также для получения

фосфора, в металлургии, спичечной, химической и некоторых других отраслях промышленности.

Железистые породы. К группе осадочных железистых пород относятся горные породы преимущественно биохимического происхождения, являющиеся рудами железа и состоящие главным образом из гидратов окиси железа (гидрогетита, гетита и др.). Кроме того, в них присутствуют опал, кварц, каолинит, бемит, диаспор, гидрагиллит. Нередко в их состав входят также редкие элементы: ванадий, хром, мышьяк, барий в виде барита, разнообразного состава фосфаты, марганцевые минералы. Окрашены они обычно в бурые цвета различных оттенков.

Часто для них бывает характерна оолитовая структура. В случае морского происхождения диаметр оолитов достигает 0,5—1,0 мм, и такую руду называют и к р я н о й, в отличие от г о р о х о в о й, когда диаметр оолитов равен 1,5—2,0 мм.

Кроме икряной и гороховой руд, выделяют еще б о б о в ы е руды, состоящие из бобообразных скоплений глинистого гидрогетита. Все они часто содержат каолинит, образуя в таком случае глинистые железняки. Имеются постепенные переходы от чистых железистых пород к глинистым.

Железистые породы образуются путем осаждения в пресноводных или морских бассейнах в результате либо коагулирующего действия электролитов, либо окисления соединений закиси железа и образования менее растворимых окисных его соединений. Возможно, что в ряде случаев осаждению окислов железа из воды содействуют и микроорганизмы.

В зависимости от водного бассейна, в котором возникли осадочные образования железа, различают морские, озерные и болотные месторождения.

Породы эти также используются для добычи марганца, фосфора, ванадия.

Марганцевые породы. По происхождению марганцевые породы аналогичны железорудным осадочным месторождениям. Они также имеют оолитовое сложение, состоят из пиролюзита или псиломелана.

Углеродистые породы — каустобиолиты. В эту группу входят горючие органогенные породы, представленные в виде твердых (ископаемые угли и горючие сланцы), жидких (нефть) и газообразных (естественные газы) веществ.

Характерной особенностью каустобиолитов является их горючесть, что обусловлено большим содержанием в них свободного углерода или смесей углеводородов.

Эти горючие породы образовались в результате жизнедеятельности как растительных, так и животных организмов. В зависимости от стадии изменения (степени обугливания) среди ископаемых углей различают бурые угли, каменные угли различных типов и а н т р а ц и т.

Торф. Порода, состоящая из неполностью перегнивших растительных остатков, носит название торфа. Чаще всего он встречается в умеренных и холодных районах и чрезвычайно редок в тропиках.

Торф образуется вследствие постепенного накопления отмерших растительных волокон; по мере того как верхний слой отмирает, начинает возникать другой слой. Местами мощность торфяных слоев достигает 15 м. Среди торфяных отложений часто встречаются стволы и ветви деревьев и даже погребенные леса. К веществу торфа примешиваются в значительных количествах неорганические минеральные вещества.

По запасам торфа СССР занимает первое место в мире, обладая 80% мировых запасов.

Угли. Промежуточную группу между торфом и углем представляют бурые угли. Они тверже торфа, но менее плотны, чем обыкновенный каменный уголь. Плотность бурых углей колеблется в пределах 0,8—1,8, что зависит от примесей глинистых и других неорганических веществ, обуславливающих их зольность.

Бурые угли оставляют на фарфоровой пластинке бурую черту, водный раствор едких щелочей они окрашивают в бурый цвет.

В том случае, когда в буром угле заметны растительные остатки и сохраняется строение и наружный вид древесины, он называется лигнитом.

В отличие от бурых углей, каменные угли окрашивают растворы едких щелочей только при кипячении. Они представляют собой плотные, в большинстве случаев слоистые породы, окрашенные в черный цвет. Обладают жирным или смоляным блеском и оставляют на фарфоровой пластинке матовую черную черту.

Антрациты характеризуются черным цветом, полуметаллическим блеском. На фарфоровой пластинке оставляют черную черту. Плотность антрацитов 1,4—1,8. Твердость — около 3. С растворами щелочей они не реагируют.

Основные составные части ископаемых углей следующие: углерод, водород, кислород, азот, зола, иногда сера; последняя входит в состав пирита и марказита, которые могут присутствовать в углях, являясь вредными примесями.

Средний химический состав трех основных групп ископаемых углей выражается следующими цифрами (в %):

| | | | | |
|---------------|------|-------|-------|-------|
| Бурые угли | 69 С | 5,5 Н | 25 О | 0,5N |
| Каменные угли | 82 С | 9,0 Н | 13 О | Следы |
| Антрацит | 95 С | 2,5 Н | 2,5 О | » |

Образование ископаемых углей связано с изменением растительных остатков при отсутствии достаточного доступа кислорода (под водой, под покровом осадочных пород). В настоящее

время считают, что в образовании углей значительная роль принадлежит микроорганизмам (бактериям)

Горючие (битуминозные) сланцы. Они представляют собой мергелистые сланцеватые породы, содержащие до 60% битуминозного вещества. Это — породы бурого, черного цвета. Они горят светящимся пламенем.

Нефть. Это природная горючая маслянистая флуоресцирующая жидкость, обладающая характерным запахом.

По химическому составу нефть представляет собой смесь углеводородов; обычно имеется преобладающая группа углеводородов одного строения, а именно: или метанового (парафинового), или нафтенового ряда; в меньших количествах встречаются в нефти некоторых сортов углеводороды бензольного ряда или, еще реже, других рядов. Кроме углеводородов, в состав нефти входят органические, кислородные, сернистые, азотистые соединения и некоторые неорганические примеси.

В зависимости от преобладания в составе нефти той или иной группы углеводородов различают нефти парафиновые и нафтеновые.

В состав нефти входят те же элементы, что и в угли, т. е. С, Н, О, N, но в иных отношениях. Основными составными частями нефти являются С и Н. Содержание углерода в нефти различных месторождений колеблется от 82 до 87,5%, чаще всего 84—85%, а водорода — от 11 до 14%.

Плотность нефти колеблется в пределах от 0,71 до 1,0, в среднем составляя 0,80—0,95. Светлые сорта нефти — легкие, темные — тяжелые.

Асфальты (горная смола). Они представляют собой плотные буровато-черные битуминозные вещества с сильным смоляным блеском и крупнораковистым изломом. Обладают смолистым запахом, легко плавятся и загораются.

Асфальты содержат в себе мало золы, но количество серы в них достигает 3,38—9,75%.

Озокериты (горный воск). Это минеральные воски, образовавшиеся из парафиновых нефтей при потере легких компонентов.

Очищенный озокерит называется *ц е р е з и т о м*.

§ 67. Метаморфические породы

Метаморфические горные породы — результат более или менее значительного преобразования первоначальных осадочных или магматических пород под действием совершенно иных физико-химических условий, чем те, при которых формировались эти породы. В процессе такого преобразования, известного под названием *м е т а м о р ф и з м а*, глубокому изменению подвергаются как минеральный состав и структура, так (иногда частично) и химический состав первоначальной породы.

Основными факторами данного процесса являются высокая температура, большое давление и состав тех газов и горячих растворов, которые циркулируют в породах. Важное значение при явлениях метаморфизма имеет прежде всего состав исходных пород.

Образовавшиеся на поверхности Земли при низких температурах и низком давлении осадочные породы в результате горообразовательных процессов могут погрузиться в более глубокие части земной коры или подвергнуться влиянию высокой температуры вторгшейся в их толщу расплавленной магмы, достигающей 850°C и выше.

Что же касается давления, то оно достигает очень больших величин: на глубине 5000 м — 1000 атм, а на глубине 25 км — 5000 атм.

Различают давление гидростатическое, связанное с нагрузкой вышележащих толщ, и одностороннее, обусловленное временными горообразовательными процессами. Гидростатическое давление приводит к изменению объема пород, а одностороннее давление вызывает также нарушение форм их залегания.

В верхних частях земной коры, где давление вышележащих толщ еще незначительно, а горообразовательные процессы проявляются весьма интенсивно, господствующую роль играет одностороннее давление, приводящее к механическому дроблению пород. На больших же глубинах, где давление вышележащих толщ становится очень высоким, а также высоки температуры, одностороннее давление становится почти невозможным. Здесь сказывается преимущественно общее гидростатическое давление. Механического дробления пород в этих условиях не происходит, так как они находятся в размягченном, пластическом состоянии.

С точки зрения зависимости процессов метаморфизма от давления и температуры в земной коре может быть выделено несколько наиболее типичных сочетаний давления и температуры (фации метаморфизма).

Осадочные и магматические породы, попав в новые термодинамические условия, неизбежно претерпевают ряд изменений в минеральном составе, связанных с приспособлением их к новым условиям. При этом обычно достигаются равновесные соотношения. Так, во вновь образованных минералах типа твердых растворов не наблюдается неравновесного зонального строения, отсутствуют такие ассоциации, как кварц и маложелезистый оливин.

Сравнительно невысокие температуры (до 500°C) и давления (4000—9000 атм) содействуют образованию разнообразных слоистых силикатов, всегда содержащих некоторое количество гидроксильных групп. При указанных условиях образуются минеральные ассоциации, в которых существенную роль играют

минералы группы талька, хлорита, серпентина, серицита — в зависимости от состава изменяющихся пород, богатых магнием или алюминием и щелочами. Совместно с этими минералами могут находиться и карбонаты, особенно магнезиальные.

Параллельно образованию слоистых силикатов обычно идет формирование таких каркасных алюмосиликатов, как альбит — наиболее низкотемпературный представитель плагиоклазов. Анортитовая составляющая первоначальных более основных плагиоклазов переходит в минералы группы эпидота (островные силикаты).

Более высокие температуры при низком давлении обуславливают возникновение кристаллов амфибола вместе с эпидотом. Для глиноземистых пород характерно развитие слюд (мусковита, а при более высоких температурах — биотита, взамен хлорита). В этих же условиях могут развиваться такие минералы, как кианит и ставролит, отличающиеся плотностью упаковки кислорода и шестикоординационным положением алюминия в их решетке. Для группы плагиоклазов характерно образование более высокотемпературных, средних по содержанию анортитовой составляющей, типов (андезинов).

Наконец, в наиболее высокотемпературных условиях развиваются моноклинные пироксены вместе с основными плагиоклазами. При больших давлениях происходит уплотнение кристаллических решеток с перекристаллизацией нормального пироксена, что сопровождается переходом четырехкоординационного алюминия из плагиоклаза в шестикоординационное положение в пироксене, возможное при наличии ионов натрия, заменяющих ионы кальция. При этом последние вместе с ионами магния и алюминия входят в решетку граната (островного плотно упакованного силиката). С привнесением ионов натрия сходный минеральный состав будут иметь и осадочные мергелистые породы.

Глиноземистые породы в условиях высоких температур образуют породы, содержащие кордиерит (при наличии магния), или породы с менее уплотненным, чем кианит, силикатом алюминия — силлиманитом. Высокая температура препятствует образованию плотнейших упаковок, и алюминий в силлиманите занимает как шести-, так и четырехкоординационное положение. В таких условиях калий концентрируется в основном в микроклине и лишь отчасти сохраняет свое положение в слюдах, подчиняясь высокому давлению, частично односторонне направленному.

Кварц может присутствовать во всех фациях, если это допускает содержание кремнезема. Характерно, что высокотемпературные модификации кремнезема — кристобалит и тридимит — в условиях метаморфизма не образуются. Это свидетельствует о не очень высоких (ниже 1000° С) температурных условиях изменений пород.

Минеральные ассоциации данного типа пород (основных метаморфически измененных) представлены в табл. 40.

Т а б л и ц а 40

| Минеральные ассоциации основных метаморфических (измененных) пород | | |
|--|-----------------------------------|--|
| Минеральные ассоциации основных пород и их метаморфических эквивалентов | Минеральные фации | Соответствующие метаморфические зоны глиноземистых пород |
| Плагиоклаз — пироксен (оливин) | Габброидная (пироксенроговиковая) | |
| Плагиоклаз — роговая обманка (диопсид) (гранат) (эпидот) (или цоизит) | Амфиболитовая | Зона силлиманита Зона кианита Зона ставролита |
| Альбит — роговая обманка Эпидот (хлорит) | Эпидот-амфиболитовая | Зона альмандина |
| Альбит — актинолит-эпидот — хлорит Альбит — эпидот — хлорит (кальцит) | Фация зеленых сланцев | Зона биотита Зона хлорита |

Несомненно, большую роль в процессах метаморфизма играют горячие воды, частично содержащиеся в осадочных породах, частично выделяющиеся из магмы на конечной стадии ее остывания и содержащие большое количество химически активных веществ. Циркулируя по трещинам пород, такие растворы вступают в химическое взаимодействие с составными их частями, что приводит к образованию новых пород уже метаморфического типа.

Аналогичное воздействие могут оказывать на породы и те летучие вещества, которые содержатся в магме: пары воды, соединения хлора и фтора с металлами и др. Проникая в поры и трещины пород, эти летучие компоненты вызывают существенные изменения в химическом и минеральном составе исходных горных пород.

При образовании той или иной метаморфической породы основное значение, естественно, имеет и состав исходной породы, в зависимости от которого в одних и тех же условиях могут образоваться разные породы. Так, например, при определенных условиях мергелистые породы дадут амфиболиты, гли-

пистые и песчаноглинистые — гнейсы, известняки — мраморы, песчаники — кварциты.

1. Типы метаморфизма. В зависимости от генетических признаков, связанных с теми или иными геологическими процессами, вызывающими данный метаморфизм, различают несколько типов метаморфизма.

Контактный метаморфизм. Он проявляется в тех случаях, когда магма поднимается в верхние горизонты земной коры. При этом различают несколько видов такого метаморфизма.

Термальный контактный метаморфизм, при котором породы преобразуются под преобладающим влиянием повышенных температур вблизи магматических тел. Течение химических реакций облегчается просачивающимися растворами и газами, выделяющимися из изверженной массы. Перестройка породы, как правило, не сопровождается деформацией и не зависит от нее.

Пневматолитический метаморфизм, при котором в значительной степени действует метасоматоз (химическое изменение минералов и горных пород путем реакций двойного обмена между ними и летучими веществами или водными растворами). В породах, возникших в результате пневматолитического метаморфизма, характерно присутствие минералов, содержащих летучие элементы (бор, фтор, хлор, щелочные элементы и редкие металлы). Пневматолитическими минералами являются мусковит, литиевая слюда, флюорит, турмалин, топаз, а из рудных минералов — молибденит, касситерит.

Гидротермальный метаморфизм, когда метасоматоз проявляется в значительной степени как результат химической активности водных растворов, имеющих обычно магматическое происхождение.

В результате контактного метаморфизма возникают такие породы, как скарны и роговики. Первые образуются за счет изменения карбонатных пород магматическими выделениями. Типичными минералами скарнов являются гранаты и пироксены, а также ряд других кальцийсодержащих минералов. Со скарнами связаны крупные месторождения железных и медных руд и руд редких элементов. Роговики представляют собой измененные глинистые породы. Они сложены биотитом, ортоклазом, кварцем. Иногда в них встречаются андалузит, кордиерит, турмалин.

Инъекционный метаморфизм. Такой метаморфизм сопровождается проникновением в метаморфизируемую породу слоев жидкой магмы, обычно гранитной, и происходит в зонах, лежащих вблизи глубоких интрузивных контактов.

Магматический материал в данном случае пропитывает метаморфизируемую породу, проникает в нее по направлению сланцеватости, в итоге создавая породы, известные под названием **мигматитов.**

Автометаморфизм. Он представляет собой изменение магматической породы после ее отвердения под действием собственных, выделившихся из этой же магмы, горячих остаточных растворов и пневматолитов (летучих).

В результате процессов автометаморфизма происходит серпентинизация ультраосновных пород с образованием серпентинитов, хлоритизация диабазов и грейзенизация гранитов. В последнем случае образуются новые породы, называемые грейзенами.

Процессы автометаморфизма происходят в твердой среде, сопровождаясь вынесением одних веществ и заменой их другими вносимыми веществами, т. е. носят характер метасоматоза.

Динамометаморфизм. Он выражается в раздроблении породы без изменения ее состава, в результате чего образуются раздробленные и вновь сцементированные породы, носящие название милонитов и тектонитов. Вызывается он в основном сильным односторонним давлением при сравнительно небольшом гидростатическом давлении и низкой температуре. В более глубоких частях земной коры этому давлению содействует и повышение температуры.

Региональный метаморфизм. Обычно он включает в себя все перечисленные выше типы метаморфизма, действующие совместно. Региональный метаморфизм протекает на больших глубинах и охватывает обширные области в земной коре.

2. Формы залегания метаморфических пород. Формы залегания таких пород большей частью те же, что и у материнских пород.

Некоторым своеобразием отличаются формы залегания пород контактного метаморфизма. Обычно они окаймляют интрузивы магматических пород в виде зон, поясов, ореолов. Мощность таких зон может быть весьма различной — в зависимости от размеров тела изверженной породы и состава вмещающей породы, подвергшейся контактному метаморфизму.

Своеобразны также формы залегания тех пород, которые изменились под действием тектонических сил. В зависимости от типа дислокации эти породы могут располагаться в виде полос или образовывать зоны, простирающиеся согласно тектоническим линиям.

3. Структура и текстура метаморфических пород. Большинство метаморфических пород обладает ясно выраженной кристаллически-зернистой структурой, особенно те из них, которые были образованы из магматических пород.

При слабой степени метаморфизма в метаморфических породах иногда встречаются структуры, сходные со структурами осадочных пород, например милонитовые сланцы, филлиты, плотные роговики.

Часто в метаморфических породах видны следы структуры исходной породы. Такие структуры называют остаточными или реликтовыми.

Для метаморфических пород наиболее типична сланцеватая текстура, характеризующаяся параллельным расположением чешуйчатых, волокнистых и пластинчатых минералов. Близка к сланцеватой гнейсовая текстура (рис. 174), выражающаяся в линейном расположении немногочисленных чешуек биотита, мусковита или призм роговой обманки. Для пород инъекционного метаморфизма характерны тонкослоистые до полосатых текстуры. Они обусловлены чередованием слоев или полосок, различающихся либо по размерам зерен, либо по минеральному составу.

В зернистых мономинеральных породах (мраморах, кварцитах) встречается массивная текстура.

4. Классификация и описание метаморфических пород.

Метаморфические породы классифицируют по различным признакам — химико-минеральному или минеральному составу, наличию сланцеватости или условиям образования. В настоящее время принята классификация, учитывающая условия образования пород, тип метаморфизма, а также химический состав исходного материала, от которого в значительной мере зависит минеральный состав метаморфической породы.

Гнейсы. Образуются главным образом в области динамометаморфизма, гнейсы являются типичными породами зон высоких температур и давлений. Реже они относятся к области контактного метаморфизма.

Гнейсы представляют собой светло-окрашенные породы, по минеральному составу соответствующие магматическим породам гранитного типа.

Главными породообразующими минералами гнейсов являются полевой шпат, кварц и биотит. Присутствие полевого шпата отличает гнейсы от слюдяных сланцев того же состава. Кварц и полевой шпат часто сливаются в сплошные полосы белой и красноватой окраски, которые обычно отчетливо видны на изломах куска породы.

В тех случаях, когда в гнейсах наблюдаются чечевицеобразной формы пятна полевого шпата, окруженные каемками



Рис. 174. Гнейсовая текстура

темных минералов, гнейсы называются очковыми. В них могут присутствовать также пироксены (пироксеновые гнейсы), гранат (гранатовые гнейсы), амфиболы (амфиболовые гнейсы).

По происхождению среди гнейсов различают:

ортогнейсы, связанные рядом переходов (гнейсограниты и гранитогнейсы) с гранитами;

парагнейсы, обаянные своим образованием изменению осадочных пород (главным образом глинистых, с которыми парагнейсы связаны рядом переходов через слюдяные сланцы и филлиты).

Гнейсы являются наиболее распространенными метаморфическими породами, занимающими большие площади во многих кристаллических массивах, где они слагают преимущественно древние их свиты.

Ортогнейсы, характеризующиеся текстурами, близкими к массивным, аналогично гранитам, широко используются как строительный материал. Кроме того, гнейсы, за исключением тонкосланцеватых разновидностей парагнейсов, применяются в качестве щебня для шоссежных дорог и для балластирования железнодорожного полотна.

Слюдяные сланцы. Обычно слюдяные сланцы представляют собой светло-окрашенные, блестящие из-за обилия золотистых чешуек мусковита, резко сланцеватые породы, состоящие из кварца и слюды. Минералогически они отличаются от гнейсов отсутствием полевого шпата. При появлении в составе породы полевого шпата получают переходные звенья к гнейсам.

С возрастанием содержания кварца слюдяные сланцы переходят в кварцитовые — породы, переходные к кварцитам. В зависимости от характера слюды различают мусковитовые, биотитовые, двуслюдяные (мусковито-биотитовые) сланцы. По второстепенным составным частям в них выделяют полевошпатовые, гранатовые, андалузитовые, дистеновые, графитовые сланцы.

Графитовые слюдяные сланцы используются для извлечения высококачественного графита.

Филлиты (измененные глинистые сланцы). Филлиты — это тонкослоистые или тонкосланцеватые породы зеленого, красноватого, серого и черного цветов, имеющие при большом содержании очень мелких листочков слюды особый серебристый отлив. Кроме того, в них заметны узелки, зернистые прослойки и ленточки кварца вторичного происхождения. Иногда встречаются включения зерен граната, биотита, альбита, ильменита, пирита и некоторых других минералов.

От слюдяных сланцев, с которыми филлиты имеют большое сходство, они отличаются значительно более слабой метаморфизованностью и перекристаллизованностью.

Филлиты связаны постепенными переходами с глинистыми сланцами, представляющими первую стадию метаморфизации

сланцеватых глин, состоящих из глинистых частиц с кварцевой пылью и содержащих мелкие листочки слюды, но в гораздо меньшем количестве, чем филлиты.

Разновидности филлитов, стойкие против выветривания, применяются в качестве кровельного материала.

Хлоритовые сланцы. Это темно-зеленого, реже светло-зеленого цвета, плотные, сланцеватые породы, состоящие из хлорита и кварца. Иногда в их составе встречаются также тальк и слюда. Легко царапаются ножом.

Тальковые сланцы. К ним относятся сланцеватые, жирные на ощупь, бледно-зеленые породы, состоящие из талька, что обуславливает их низкую твердость, равную по шкале Мооса 1—1,5.

В чистом виде тальковые и хлоритовые сланцы встречаются не особенно часто; более распространены разновидности, в состав которых входят как хлорит, так и тальк — тальково-хлоритовые сланцы. Иногда сланцы содержат значительное количество карбоната — магнетита.

Своим происхождением хлоритовые и тальковые сланцы обязаны метаморфизации главным образом основных магматических пород (габбро, диабазов), иногда порфириров и их туфов. Тальковые сланцы могут образовываться также и при метаморфизации серпентинитов.

Тальковые сланцы используются для изготовления огнеупорных кирпичей. Кроме того, они применяются для изготовления керамических изоляторов, в парфюмерной, бумажной промышленности и многих других отраслях народного хозяйства.

Роговообманковые сланцы. Это зеленого до темно-зеленого цвета сланцеватые породы, состоящие из зеленой роговой обманки и некоторого количества альбита, плагиоклаза, кварца, биотита.

При отсутствии сланцеватости, в том случае, когда главные породобразующие минералы представлены в виде зерен, породу называют амфиболитом. Главными породобразующими минералами амфиболитов являются плагиоклаз (иногда альбит) и амфибол. В виде примеси встречаются гранат, сфен, кварц, реже — эпидот. Амфиболиты могут образовываться в результате метаморфизации осадочных пород — магнезиальных мергелей или метаморфизации различных изверженных пород группы габбро и диоритов.

Мраморы. К ним относятся мелко-, средне- или, реже, крупнозернистые массивные породы, окрашенные в белые, серые, розовые, голубые, зеленоватые до черного цвета; встречаются и разноцветно окрашенные разновидности. Отличаясь небольшой твердостью, равной 3—3,5, мраморы хорошо полируются.

Главными породобразующими минералами мраморов являются кальцит (кальцитовые мраморы, легко «вскипающие» под действием кислоты) и доломит (доломитовые, трудно

«вскипяющие»). Чистые, без примесей, мраморы встречаются редко. Обычно в них содержатся: кварц, роговая обманка, пироксены, оливин, гранат, реже — полевой шпат. Особенно вредной примесью в мраморах является пирит, легко разлагающийся на воздухе с образованием серной кислоты. Наличие примесей обуславливает окраску мрамора.

Мраморы образуются при перекристаллизации известняков и доломитов и могут возникать во всех зонах метаморфизма, чаще же всего в зоне динамотермального метаморфизма.

В основном мраморы используют как облицовочный материал. Мрамор обладает хорошими электроизоляционными свойствами, что обуславливает его применение в электротехнической промышленности для изготовления распределительных щитов и досок.

Кварциты. К ним относятся массивные, иногда слоистые (но не сланцеватые), очень твердые (твердость по шкале Мооса равна 7), не поддающиеся царапанию ножом мелко- и среднезернистые породы, состоящие из зерен кварца, соединенных между собой так, что иногда даже в лупу их нельзя различить (сливные кварциты).

Второстепенными составными частями в кварцитах являются мусковит, хлорит, силлиманит, кианит, графит. В отдельных случаях они могут содержать значительные количества магнетита и гематита (железистые кварциты).

В зависимости от примесей кварциты могут быть окрашены в белый, серый, желтоватый и красноватый цвета.

Кварциты образовались путем метаморфизации кварцевых песчаников, преимущественно под воздействием динамотермального метаморфизма.

Обладая высокой погодоустойчивостью и большой прочностью, кварциты являются прекрасным строительным материалом. Некоторые кварциты красивы в полированном виде и поэтому используются как облицовочный материал. Широко применяются кварциты и в абразивной промышленности — для изготовления жерновов, брусков, точильных камней. В химической промышленности они используются как кислотоупорный материал.

Однако главное применение кварцитов — для производства гипса.

Железистые кварциты, в которых содержание железа достигает 40% и выше, используются как железная руда.

Серпентиниты. Они представляют собой плотные, большей частью зеленые или зеленовато-черные, реже — желтые, коричневые, пятнистые или полосатые породы, обладающие матовым блеском и сравнительно небольшой твердостью. Они состоят или из очень тонковолокнистого хризотила — хризотилы серпентиниты, или из мелких листочков антигорита —

антигоритовые серпентиниты. Иногда в них присутствуют оливин, ромбические и моноклинные пироксены.

Серпентиниты имеют большое практическое значение, так как с ними связаны месторождения таких ценных полезных ископаемых, как асбест, хромит, платина, никель, кобальт, магнетит и тальк.

Серпентиниты образуются в результате процессов автотоморфизма ультраосновных пород, обычно богатых оливином. Под влиянием летучих веществ, выделяющихся по мере кристаллизации магмы и воздействующих на уже затвердевшие части ультраосновного массива, происходит замещение оливином (частично пироксена) серпентином.

Образование серпентина из оливина связано с привнесением в ультраосновные породы главным образом H_2O и CO_2 и вынесением из него FeO и SiO_2 .

Грейзены. Так называют светло-окрашенные породы, состоящие главным образом из кварца и мусковита (или лепидолита). Кроме того, в их состав входят топаз, турмалин, флюорит, а также соединения редких металлов: молибденит, вольфрамит, берилл, касситерит.

Образование грейзенов связано с автотоморфизмом гранитов, в основном под влиянием выделяющихся при кристаллизации гранитной магмы пневматолитов. Активное участие в этом, кроме H_2O , принимают F, В и летучие соединения различных металлов: SnF_4 , WF_4 , MoF_4 и др.

При процессах грейзенизации происходит замещение составных частей гранита (биотита, полевых шпатов) новыми минералами, главным образом мусковитом, лепидолитом и кварцем. Одновременно порода часто обогащается оловянным камнем, бериллом, вольфрамитом, молибденитом и некоторыми другими полезными ископаемыми.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ИСТОРИЧЕСКОЙ ГЕОЛОГИИ

Историческая геология — это наука о истории Земли, возникновении и развитии жизни на ней.

В основе исторической геологии лежит принцип последовательной смены фаунистических и флористических комплексов (так называемый биостратиграфический метод). На основании этого метода вся история Земли разделяется на шесть частей, из которых каждая соответствует громадному промежутку времени — так называемой эре:

- планетарная эра;
- археозойская эра;
- протерозойская эра;
- палеозойская эра;
- мезозойская эра;
- кайнозойская эра.

Длительность эр измеряется десятками и сотнями миллионов лет. Продолжительность эр неодинакова: более древние эры (археозойская, протерозойская) значительно длиннее, более молодые (палеозойская, мезозойская, кайнозойская) короче. Длительность самой древней — планетарной эры — определяется в несколько миллиардов лет.

Эры, в свою очередь, делятся на периоды, эпохи и века. Эти геологические единицы времени соответствуют так называемым стратиграфическим единицам, описание которых дается в § 69.

Возраст геологических единиц времени определяется несколькими методами (§ 68)

§ 68. Методы определения возраста минералов и горных пород

Различают относительный и абсолютный возраст горных пород.

1. Относительный возраст горных пород. Он может быть определен рядом методов: палеонтологическим, стратиграфическим и петрографическим.

Палеонтологический метод. Многие осадочные горные породы содержат остатки животных и растительных организмов — как крупных (раковин, кораллов), так и микроскопических (корненожек, радиолярий и пр.), массами встречающихся в меле, трепеле, яшме, некоторых глинах и известняках. Органическое вещество, слагавшее некогда эти части животных, в большинстве случаев полностью или частично вытеснено и заменено минеральным.

Сохранившиеся в ископаемом состоянии преимущественно твердые скелетные части организмов, и без того обычно богатые минеральными солями, нацело замещены кальцитом или кремнеземом (обычно в форме халцедона или опала). Иногда попадаются хорошо сохранившиеся раковины, скелеты позвоночных, стволы и корни растений, позволяющие установить особенности их строения. Встречаются и разрозненные остатки частей организмов (зубы, иглы губок, листья, почки и споры или пыльца растений и т. д.); часто трудно решить, принадлежит ли тот или иной ископаемый остаток животному или растительному организму. Бывает, что от животного ничего не сохраняется, и образовавшаяся на его месте пустота заполнена глиной или минеральными растворами; получают так называемые ядра (наружные и внутренние). В других случаях сохраняются отпечатки на горных породах наружных покровов организмов, как, например, коры деревьев, листьев растений, перьев птиц или крыльев насекомых.

В редких случаях организмы сохраняются полностью со всеми твердыми и мягкими частями; примером такой удивительной сохранности является мамонт, найденный в Сибири; чучело и законсервированные внутренние органы его хранятся в Зоологическом музее Академии наук СССР в Ленинграде.

На дне морей, где главным образом идет процесс накопления осадков, создаются более благоприятные условия для сохранения организмов, чем на континентах, являющихся областями разрушения и сноса. Вследствие этого остатки морских, преимущественно беспозвоночных, животных встречаются несравненно чаще и в более сохранном виде, чем остатки наземных, особенно позвоночных животных и растений.

По ископаемым остаткам устанавливают развитие животного и растительного мира, по ним судят о физико-климатических условиях на земном шаре в прошлые геологические периоды, они дают возможность установить также распределение материков и морей в различные периоды истории Земли и, самое важное, установить хронологию образования различных пластов земной коры.

Слои, даже образованные из различных пород и находящиеся в различных местах земного шара, но содержащие одни и те же ископаемые, считают геологически одновременными и называют геологическими или стратиграфическими

горизонтами. Таким образом устанавливается возраст каждого слоя земной коры и время образования горной породы.

Стратиграфический метод. Этот метод основан на том принципе, что чем выше лежит пласт, тем он моложе. В случае ненарушенного залегания пластов каждый выше расположенный пласт в разрезе связан с нижележащими постепенными переходами. Формирование его происходило тотчас же после окончания формирования нижележащего пласта. Здесь наблюдается, следовательно, непрерывный процесс осадкообразования.

Иное дело, если на контакте имеются следы размыва нижележащей толщи, что выражается обычно в виде неровной поверхности контакта, резкой смены пород и фауны. Это значит, что между эпохой отложения нижнего пласта и непосредственно выше лежащего был какой-то промежуток времени, когда осадконакопление прекратилось и происходила денудация. Насколько продолжителен был этот промежуток времени, мы не знаем, но наличие такого промежутка — перерыва в ходе образования пород разреза — устанавливаем точно.

В отношении сильно дислоцированных областей, где породы выведены из своего нормального (горизонтального) положения и часто образуют сложные формы, например опрокинутые складки, надвиги, этот принцип нельзя применить без сопоставления с соседними разрезами, в которых породы лежат нормально.

Петрографический метод. Большое значение при установлении возраста пластов может иметь и петрографический состав тех пород, которые слагают данные пласты. Но, учитывая то обстоятельство, что часто породы, образовавшиеся в различные моменты истории Земли, но в сходных условиях, оказываются близкими друг к другу по их петрографическим признакам, этим методом следует пользоваться с известной осторожностью.

2. Абсолютный возраст горных пород. Для установления абсолютного возраста Земли, длительности отдельных периодов земной истории и образования горных пород было предложено несколько методов, основанных на скорости накопления осадков в дельтах больших рек, скорости отступления водопадов, скорости накопления осадочных горных пород, концентрации солей в морях и океанах, годичной периодичности осадконакопления некоторых озерных и ледниковых отложений и т. д. Однако ни один из перечисленных способов не дает достаточно надежных результатов, так как в большинстве случаев они основаны на процессах, протекающих с непостоянной скоростью в зависимости от места и времени.

Значительно достовернее радиоактивные методы, базирующиеся на способности изотопов некоторых элементов самопроизвольно распадаться, образуя при этом изотопы новых элементов. К таким неустойчивым (радиоактивным) элементам относятся: уран (U^{238} и U^{235}), торий (Th^{232}), калий (K^{40}), руби-

дий (Rb^{87}), углерод (C^{14}) и др. Радиоактивный распад протекает с постоянной скоростью и не зависит от внешних факторов (температуры, давления и т. п.). Поэтому радиоактивный распад может служить эталоном времени — радиоактивные изотопы могут являться точными индикаторами возраста тех геологических образований, в состав которых они входят.

Радиоактивные элементы содержатся во всех горных породах, хотя часто в весьма ничтожных количествах. В наибольшем количестве они встречаются в магматических горных породах.

В настоящее время для определения абсолютного возраста Земли и горных пород применяется целый ряд радиоактивных методов, из которых наиболее распространены свинцовый, гелиевый и аргоновый. Большое значение в последние годы приобретают также стронциевый и углеродный методы.

Свинцовый метод. Данный метод основан на способности урана (U^{238} и U^{235}) распадаться, образуя конечные устойчивые продукты — свинец и гелий. Возникающий при этом свинец отличается от обычного свинца атомным весом. Так, при распаде U^{238} образуется свинец с атомным весом 206 (Pb^{206}), при распаде U^{235} — свинец с атомным весом 207 (Pb^{207}), при распаде Th (Th^{232}) — свинец с атомным весом 208 (Pb^{208}). Скорость распада очень невелика. Так, например, высчитано, что при распаде 1 г урана в год получается $7,4 \cdot 10^{-9}$ г уранового свинца.

Зная скорость распада и процентное отношение радиоактивного свинца к урану или торию в составе горной породы, можно вычислить время, в течение которого происходил распад, т. е. установить возраст породы.

Гелиевый метод. Определение возраста производится по количеству гелия, образующегося одновременно с изотопами свинца при распаде радиоактивных элементов U и Th. Возраст, вычисленный по гелиевому методу, обычно несколько меньше действительного, так как гелий улетучивается из породы.

Аргоновый метод. В последние годы этот метод получил очень широкое применение. Он основан на способности калия с атомным весом 40 (K^{40}) распадаться с образованием аргона с тем же атомным весом. Аргон, в отличие от гелия, хорошо удерживается в минералах. Расчет возраста минерала производится по данным определения в нем Ar^{40} и K^{40} . Преимуществом аргонового метода является широкое распространение в природе калийсодержащих минералов и горных пород. Особенно большое значение имеют при этом полевые шпаты и слюды. Часто встречаются и такие минералы, как сильвин и глаукозит.

Стронциевый метод. Он основан на способности Rb^{87} распадаться с образованием Sr^{87} . По соотношению количеств Rb^{87} и Sr^{87} в минерале и устанавливается его возраст. Из-за ограниченности рубидийсодержащих минералов этот метод имеет сравнительно небольшое применение.

Углеродный метод. Данный метод появился сравнительно недавно и применяется для установления возраста молодых образований. Определение производится по содержанию радиоактивного изотопа углерода (C^{14}) в различных углеродсодержащих материалах: костях, раковинах, древесине, древесном угле, торфе, траве и т. д. Углеродный метод имеет важное значение при изучении четвертичных отложений, для археологии, истории, палеоботаники и палеонтологии; он может быть использован при датировании извержений вулканов, образования сталактитов и сталагмитов и т. д.

Различными радиоактивными методами (главным образом свинцовым и аргоновым) было установлено, что возраст наиболее древних горных пород, а следовательно, и земной коры составляет 3,5—3,8 млрд. лет, а возраст Земли как планеты определяется в 4—5 млрд. лет (по И. Е. Старику); у разных зарубежных авторов эти цифры колеблются в пределах от 2,4 до 11 млрд. лет.

§ 69. Стратиграфическое подразделение

Самыми крупными единицами стратиграфического подразделения принято считать группы, представляющие собой комплексы пород, разделяемых по самым общим признакам наличия в них ископаемых остатков организмов. Последние в древнейшей из известных групп вовсе не содержатся, а остальные группы стлчаются друг от друга последовательным возникновением новых типов и классов животных и растений. Названия группы отражают лишь самую общую характеристику состояния органической жизни во время их образования.

Группы подразделяются на системы, отличающиеся друг от друга не столько разными классами встречающихся в них ископаемых, сколько их отрядами и семействами. Наименования систем часто соответствуют современным или древним названиям тех мест, где они впервые были выделены (например, кембрийская система — по древнему названию Уэльса в Англии). Иногда они указывают на наличие в составе отложений тех или иных горных пород (например, каменноугольная, меловая). Таким образом, выдержанной однотипной номенклатуры систем не имеется.

Системы, в свою очередь, подразделяются на отделы, характеризуемые обычно родовыми группами присущих им ископаемых организмов.

По более точным палеонтологическим* признакам, отделы системы подразделяются на ярусы, а ярусы на зоны; последние, в свою очередь, можно подразделить на отдельные горизонты.

* Палеонтология — наука об ископаемых организмах.

Каждому из приведенных стратиграфических комплексов соответствует какой-то промежуток времени, в течение которого он образовался.

Подразделения геологического времени находятся в соответствии со стратиграфическими подразделениями горных пород, но обозначаются иначе:

| <i>Стратиграфические единицы</i> | <i>Соответствующие единицы геологического времени</i> |
|----------------------------------|---|
| Группа | Эра |
| Система | Период |
| Отдел | Эпоха |
| Ярус | Век |

Комплекс горных пород, соответствующий стратиграфическому понятию «юрская система», по времени своего образования относится к юрскому периоду, породы нижнесилурийского отдела силурийской системы образовались в нижнесилурийскую эпоху силурийского периода и т. д.

По мере совершенствования палеонтологического и стратиграфического методов возраст горных пород уточняется и детализируется. Уточняются и границы между более крупными стратиграфическими единицами (ярусами, отделами, системами и группами).

В табл. 41 помещены главнейшие стратиграфические подразделения (до отделов включительно). Ниже дается краткая характеристика эр и периодов.

1. Архейская эра (группа). К архейской (т. е. начальной) эре относятся древнейшие времена в истории Земли, когда появились первые осадочные породы, представленные главным образом обломочными разновидностями — песчаниками, конгломератами, сланцами. Однако основную массу древнейших горных пород составляют метаморфические породы — гнейсы и различного рода кристаллические сланцы, относительно которых осадочные породы занимают резко подчиненное положение. Считается, что многие гнейсы и кристаллические сланцы образовались в результате метаморфизма нормальных осадочных пород.

С гнейсами тесно связаны магматические породы, образовавшиеся в результате интрузивных процессов. Представлены они в основном массивами гранитов и гранитогнейсов. Наличие среди пород архейской группы эффузивных пород — порфиоров, порфиритов — указывает на то, что в то время происходили и извержения вулканов. Протекавшие в конце архейской эры горообразовательные процессы (Лаврентьевская складчатость) обусловили резко несогласное залегание отдельных архейских свит.

Достоверных палеонтологических находок в образованиях архейской эры еще не обнаружено, но наличие углерода в виде

Геохронологическая таблица

| Эры (группы) | Периоды (системы) | (Эпохи) отделы | Абсолютная длительность в млн. лет по советской шкале 1960 г., составленной по аргоновому методу | Характерные черты органического мира | Главные горообразовательные фазы |
|-------------------------------|--|--|--|--|-------------------------------------|
| Кайнозойская (кайнозой) Kz | Четвертичный Q (Антропогенный — Ар) | Голоцен Q ₂ (современная) Плейстоцен Q ₁ (ледниковая) | 1 | Появление человека. Развитие современных животных и современных растений | Альпийская складчатость |
| | Третичный Tg | Неоген N Палеоген Pg | 67 | Бурный расцвет птиц, млекопитающих, рыб. Расцвет покрытосеменных | |
| Мезозойская (мезозой) Mz | Меловой (мел) Cg | Верхний Cg ₂ Нижний Cg ₁ | 70 | Расцвет рептилий, зубатых птиц. Появление покрытосеменных. Развитие млекопитающих | Киммерийская складчатость |
| | Юрский (юра) J | Верхний J ₃ Средний J ₂ Нижний J ₁ | 58 | Расцвет рептилий, появление летающих ящеров и птиц (археоптерикс). Расцвет голосеменных | |
| | Триасовый (триас) T | Верхний T ₃ Средний T ₂ Нижний T ₁ | 45 | Первые костистые рыбы и млекопитающие (сумчатые). Развитие голосеменных (хвойные, пальмы и др.) | |
| Палеозойская (палеозой) Pz | Пермский (пермь) P | Верхний P ₂ Нижний P ₁ | 45 | Звероподобные рептилии и пресмыкающиеся. Появление голосеменных (хвойных, цикадовых). Сокрытие каменноугольной флоры | Варисская (герцинская) складчатость |
| | | | | | |

| | | | | | |
|--|---|--|---------|--|-----------------------------|
| | Каменноугольный (карбон) С | Верхний С ₃ Средний С ₂ Нижний С ₁ | 75 | Расцвет амфибий. Появление насекомых. Пышная древовидная наземная растительность (хвощи, папоротники) | |
| | Девонский (девон) D | Верхний D ₃ Средний D ₂ Нижний D ₁ | 50—70 | Расцвет панцирных рыб. Первые наземные четвероногие — стегоцефалы. Появление древнейших папоротников, господство псилофитов | Эпоха покоя |
| | Силурийский (силур) S | Верхний S ₂ Нижний S ₁ | 30 | Появление панцирных рыб. Акулы и скаты. Развитие беспозвоночных, псилофитов, водорослей | Каледонская складчатость |
| | Ордовикский (ордовик) O | Верхний O ₃ Средний O ₂ Нижний O ₁ | 60 | Появление первых наземных животных (скорпионы, многоножки). Дальнейшее развитие беспозвоночных, водорослей, псилофитов | |
| | Кембрийский (кембрий) St | Верхний St ₃ Средний St ₂ Нижний St ₁ | ≥ 70 | Из беспозвоночных характерны трилобиты и археоциаты. Водоросли, бактерии и простейшие наземные растения — псилофиты. Позвоночные отсутствуют | Салаирская складчатость |
| | Синийский комплекс (синий) или рифей, поздний докембрий Sn | Подразделения имеют местное значение | 530—630 | Развитие беспозвоночных и водорослей. Развитие наземных растений | |
| Протерозойская (протерозой) Prz | Не имеют универсальных подразделений. Иногда объединяются в докембрий | | > 3500 | Редкие, плохой сохранности остатки беспозвоночных. Водоросли, споры, бактерии | Гурунская складчатость |
| Археозойская, или архейская (архей) A | | | | Отсутствие остатков организмов | Лаврентьевская складчатость |

графита и мощных толщ мраморов, образование которых может являться результатом накопления и последующего преобразования органического вещества, а также присутствие в породах следующей, протерозойской, группы остатков большинства известных типов беспозвоночных — позволяет считать, что жизнь в верхней половине архейской эры уже существовала. Поэтому ее называют также археозойской, что значит «эра древнейшей жизни» («археос» по-гречески — «древнейший», «зоон» — «животное»).

2. Протерозойская эра (группа). К протерозойской эре (эре первой жизни, простейшей) относится группа пород, в которых найдены остатки первых организмов.

Протерозойская группа, аналогично архейской, представлена преимущественно метаморфическими и магматическими породами, но, в отличие от архейской, здесь получают значительное развитие и осадочные породы. Последние представлены как обломочными разновидностями (песчаники), так и известняками, связанными с развитием организмов. Однако в неизменном виде осадочные породы протерозоя встречаются редко.

В осадочных породах протерозойской эры найдены остатки организмов, позволяющие, несмотря на их скудность и плохую сохранность, утверждать, что фауна протерозоя достигла значительного развития, что уже тогда жили все типы беспозвоночных животных — от наиболее простейших до сложно организованных (членистоногих, включающих в себя также и ракообразных).

На развитие органической жизни указывают ядра корненожек, иглы радиолярий и губок, отпечатки ходов и щетинки червей, разрозненные остатки панцирей древнейших ракообразных.

В археозойскую и протерозойскую эры произошло расчленение земной коры на участки: жесткие — платформы и пластичные — геосинклинали.

В пределах СССР такими большими платформами являются:

1) Русская, или Восточно-Европейская, раскинувшаяся от Балтийского и Белого морей до подножий Урала и Тимана; на юго-западе эта платформа доходит до юга Украины;

2) Сибирская, или Енисейско-Ленская, занимающая центральную часть Сибири, между долинами рек Енисея и Лены.

Платформы эти состоят из древнего фундамента и осадочного чехла. Выходы древнего фундамента на поверхность или близкое к ней залегание именуют щитами. Такими докембрийскими щитами в Европе являются Фенно-Скандинавский, или Балтийский, и Украинский, а в Азии — Восточно-Сибирский. В пределах СССР Фенно-Скандинавский щит охватывает Карелию и Кольский полуостров. К югу и востоку от Карелии он скрывается под покровом более молодых отложений.

Граниты, гранитогнейсы и кварцитоподобные песчаники, относимые к протерозою и распространенные у краев Скандинав-

ского и Украинского щитов, являются хорошим строительным материалом. В строительстве они известны под названием шокшинских и овручских кварцитов. Месторождения шокшинских кварцитов расположены на западном побережье Онежского озера. Среди них особой славой пользовалось месторождение близ с. Шокша, откуда доставлялся поделочный камень для монументальных сооружений Москвы, Ленинграда и других городов Советского Союза.

Шокшинским кварцитом («карельским порфиром») отделаны залы Зимнего дворца, интерьеры Исаакиевского и Казанского соборов в Ленинграде. Им облицованы Мавзолей В. И. Ленина и могила Неизвестного солдата в Москве.

Карельский порфир можно встретить и в некоторых столицах зарубежных государств. Например, саркофаг Наполеона в Париже изготовлен из такого порфира.

Некоторые протерозойские породы богаты редкими металлами — золотом, оловом, вольфрамом. Из нерудных полезных ископаемых в большом количестве встречается слюда.

3. Палеозойская эра (группа). Палеозойская группа состоит в основном из нормальных осадочных пород, содержащих значительное количество ископаемых остатков организмов. Органический мир палеозойской эры весьма богат и разнообразен. В то же время фауна и флора этой эры резко отличаются от присущих последующим эрам: ее называют палеозойской, что значит эра древней жизни.

В ископаемых остатках организмов обнаруживается много водорослей и наземных растений, принадлежащих в большинстве к тайнобрачным: гигантские папоротники, хвощи, плауновые, лепидодендроны и сигиллярии. Во вторую половину эры к ним присоединились кордаиты — прародители хвойных и цикадовых.

Палеозойская фауна представлена морскими лилиями, кораллами, высокоразвитыми брахиоподами, широко распространенными головоногими моллюсками. В начале эры в море появились позвоночные рыбы. К концу палеозоя позвоночные были уже представлены разнообразными материковыми пресмыкающимися. В воздухе господствовали гигантские насекомые.

Встречающиеся в осадочных породах остатки морских организмов во многих случаях хорошо сохранились, что дает возможность разделить палеозойскую группу на системы и еще более дробные подразделения.

Палеозойская эра (эра древней жизни) распадается на шесть периодов:

- кембрийский (Сп), или, короче, — кембрий;
- ордовикский (О) — ордовик (выделен в самостоятельный период в последние годы);
- силурийский (S) — силур;

девонский (D) — девон;
каменноугольный (C) — карбон;
пермский (P) — пермь.

Особое место занимает так называемый синийский комплекс (система) — Sp. В других странах сини́йские отложения известны под названиями: эокембрий, рифей, спарагмитовая формация и др. Положение синийского комплекса еще недостаточно уточнено. Залегая между отложениями верхнего протерозоя и нижнего кембрия, он одними советскими геологами относится к протерозою, другими — к палеозою.

В СССР сини́йские отложения обнаружены на Русской и Сибирской платформах и в ряде других районов.

Кембрийский период (St). Кембрийский период (кембрий) получил свое название от древнего названия графства Уэльс в Англии. Он подразделяется на три отдела: нижний (St₁), средний (St₂) и верхний (St₃).

В кембрийских отложениях встречаются все типы морских животных за исключением позвоночных. Особенно большого разнообразия достигают трилобиты (класс, близкий к ракообразным) и археоциаты (рис. 175). Наземных животных в кембрии нет. Растительный мир в кембрии представлен водорослями, преимущественно известковыми. Имеются данные о появлении в кембрии первых наземных растений — псилофитов.

Кембрийские отложения являются морскими и, будучи покрыты разнообразными отложениями более поздних периодов, выступают на древнюю поверхность лишь в немногих местах. В частности, на северо-западе Европейской части СССР они представлены в основном прибрежной «синей» глиной, которая, несмотря на древний возраст, до сих пор в некоторых местах находится в пластичном состоянии. В районе Ленинграда общая мощность толщи синей кембрийской глины достигает 160 м.

В Сибири кембрийские отложения широко развиты на Лене, в среднем течении Алдана и Май, а также в бассейнах Хатанги, Анабара и Оленёка. Мощность кембрийских отложений на Сибирской платформе достигает 2000—4000 м. Они здесь представлены конгломератами, песчаниками, зелеными сланцами, кварцитами, известняками.

Полезные ископаемые в кембрийских отложениях встречаются редко. Рудными магматическими месторождениями эта эпоха бедна. Из полезных ископаемых осадочного происхождения можно указать на каменную соль, фосфориты (Каратау) и бокситы. Осадочные породы кембрийского периода могут быть использованы как строительные материалы. Синяя кембрийская глина применяется для производства кирпича, керамзита и клинкера.

Ордовикский период (O). Ордовикский период (ордовик) делится на три отдела: нижний (O₁), средний (O₂) и верхний (O₃).

Для ордовика характерно появление первых наземных животных — многоножек и скорпионов. Морские животные отличаются гораздо большим распространением, чем в кембрии, в частности, значительного развития в этот период достигают кораллы и ежи.

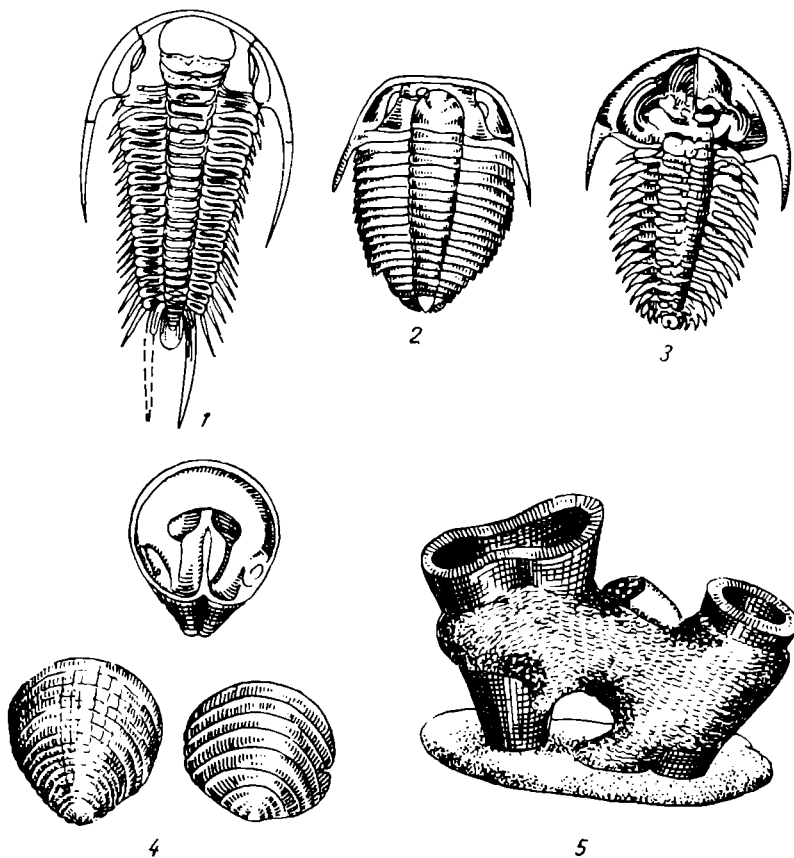


Рис. 175. Некоторые руководящие ископаемые беспозвоночных животных кембрийского периода

1, 2, 3 — различные виды трилобитов; 4 — раковина брахиоподы; 5 — колонии различных археоциат

Растительный мир ордовика представлен различными водорослями и псилофитами.

В ордовикский период произошли крупные горообразовательные движения, известные под названием Каледонской складчатости.

Отложения ордовика представлены в основном песчаниками и известняками и встречаются большей частью совместно с кембрийскими отложениями.

Силурийский период (S). Силурийский период (силур) получил свое название от древнего племени силуров, населявших некогда Англию. Делится на два отдела: нижний (S₁) и верхний (S₂).

Морская силурийская фауна беспозвоночных насчитывает до 15 000 форм. Почти все классы беспозвоночных появляются в силуре (рис. 176). К этому же периоду относятся и первые хрящевые рыбы, близкие к современным акулам и скатам. В верхнем силуре встречены панцирные рыбы, не имеющие внутреннего костного скелета.

Растительный мир силура представлен различными водорослями и псилофитами.

Отложения силура широко распространены на северо-западе Европейской части СССР и в Сибири — в верховьях Лены и Ангары, на Подкаменной Тунгуске и к северу от Вилюя.

Они представлены главным образом известняками, доломитами и, реже, песчаниками. В Сибири, кроме того, встречаются разнообразные по окраске глины и мергели с прослойками гипса. Связанные с силурийскими отложениями известняки и доломиты особенно широко распространены в Ленинградской области и в Прибалтике.

Девонский период (D). Девонский период (девон) получил название от графства Девоншир в Англии. Он разделяется на три отдела: нижний (D₁), средний (D₂) и верхний (D₃).

Морская фауна девона в общем близка к силурийской, но несколько беднее. Особенно многочисленны рыбы (рис. 177). На материках появились земноводные.

Наземная флора девона уже настолько значительна (появляются древнейшие хвощи, плауны и папоротники), что она начинает принимать участие в образовании каменноугольных отложений. К девонскому периоду относятся первые в истории Земли промышленные залежи каменного угля.

Девонские отложения широко распространены в Европейской части СССР и меньше в Азиатской. В Ленинградской области, Прибалтике и на севере Белорусской ССР они образуют Западное девонское поле, на территории Орловской, Курской и Воронежской областей — Центральное девонское поле. Отложения девона имеются также на Урале и Тимане.

Основная масса девонских отложений представлена обломочными породами — красными песчаниками, песками, глинами. Реже встречаются известняки, мергели, доломиты.

Известняки и мергели Западного и известняки и доломиты Центрального полей представляют значительный интерес для строительных целей.

Из полезных ископаемых, связанных с осадочными образованиями девонского периода, главнейшими являются нефть, бокситы, красный железняк (оолитовая железная руда). Среди

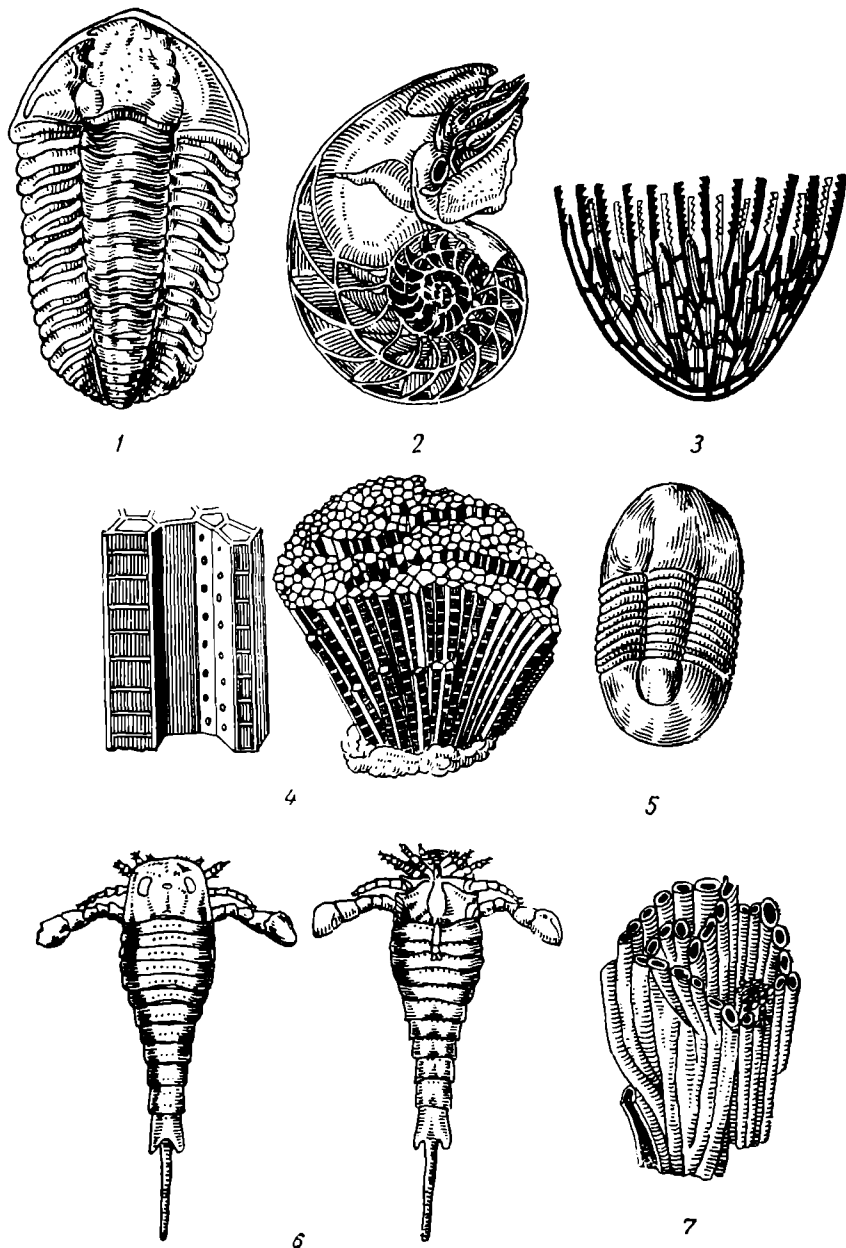


Рис. 176. Некоторые руководящие ископаемые беспозвоночных животных силурийского периода

1 — трилобит; 2 — раковина головоногого моллюска; 3 — граптолиты; 4 — кораллы; 5 — трилобит; 6 — гигантский рак или рако-скорпион (вид со спинной и брюшной поверхностей); 7 — кораллы

континентальных отложений девона встречаются отложения гипса и хлористого натрия.

Каменноугольный период (С). Каменноугольный период (карбон) получил свое название из-за мощных залежей каменных углей.

В СССР карбон подразделяется на три отдела: нижний (С₁), средний (С₂) и верхний (С₃)

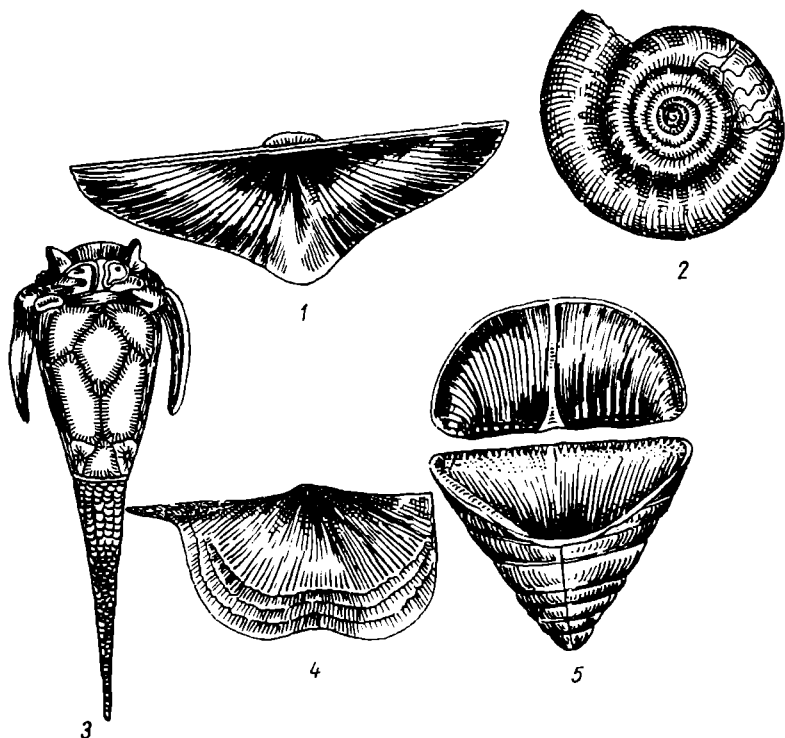
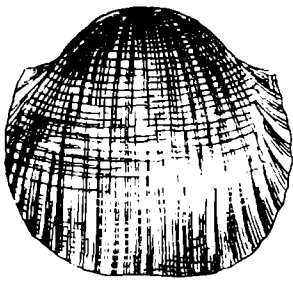


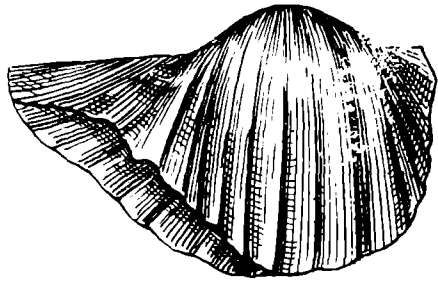
Рис. 177 Некоторые руководящие ископаемые девонского периода
1 — раковина брахиоподы; 2 — раковина головоногого моллюска; 3 — девонская рыба;
4 — раковина брахиоподы; 5 — тетракоралл — «туфелька»

Морская и наземная фауна карбона богата и разнообразна (рис. 178). Наземный животный мир того времени включал в себя почти все современные формы, за исключением птиц и млекопитающих.

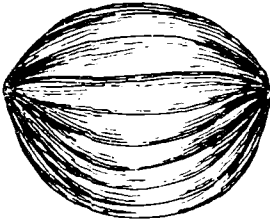
Пышного развития достигает и наземная флора, о чем свидетельствуют крупные залежи каменных углей. Поверхность континентов, особенно прибрежные области, в это время была покрыта своеобразными лесами, подобными современным тропическим лесам (рис. 179). Наибольшим распространением пользовались тогда древовидные папоротники, хвощи, плауны —



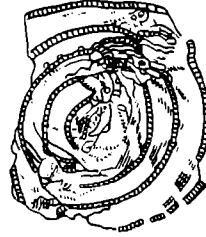
1



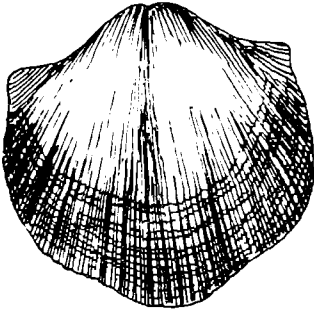
2



3



4



5

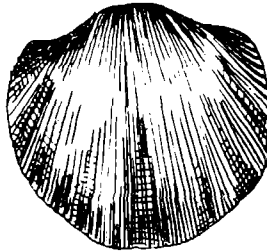


Рис. 178. Некоторые руководящие ископаемые беспозвоночных животных каменноугольного периода
1, 2, 4 – раковины брахиопод; 3, 5 – раковины фораминифер

огромные леопододендроны и сигиллярии (рис. 180). В конце периода появляются первые хвойные растения.

В СССР широко развиты отложения карбона. Выходы каменноугольных пород имеются в Поволжье, на Южном Урале, в Казахстане, Средней Азии, Восточном Забайкалье и в ряде других мест.

Осадочные породы карбона представлены мергелистыми известняками, доломитами, красными глинами, углистыми сланцами и конгломератами. Отложения карбона наиболее богаты



Рис. 179. Лес каменноугольного периода

каменным углем (Донецкий, Кизеловский, Карагандинский бассейны) и нефтью. К ним приурочены иногда и мощные скопления газов. Карбоновые известняки используются как сырье для производства цемента и других вяжущих веществ. К отложениям карбона относятся также некоторые крупные месторождения огнеупорных глин и бокситов.

Пермский период (Р) Пермский период (пермь) получил название от бывшей Пермской губернии, на территории которой он был установлен. Пермский период подразделяется на два отдела: нижний (Р₁) и верхний (Р₂).

Морская фауна перми — это, по существу, обедненная угасающая фауна карбона. Среди наземной фауны огромного развития достигают хищные и травоядные пресмыкающиеся.

Наземный растительный мир нижней перми тесно примыкает к верхнекаменноугольному. В верхнепермскую эпоху вся типичная карбоновая фауна вымирает, начинают господствовать

голосеменные растения (хвойные, гинкговые, цикадовые и др., рис. 181).

Климат перми, в отличие от карбона, сухой и холодный, что обусловило возникновение пустынь и обширных ледников в приполярных областях. В Европейской части СССР пермские отложения занимают большую площадь в северных и восточных об-

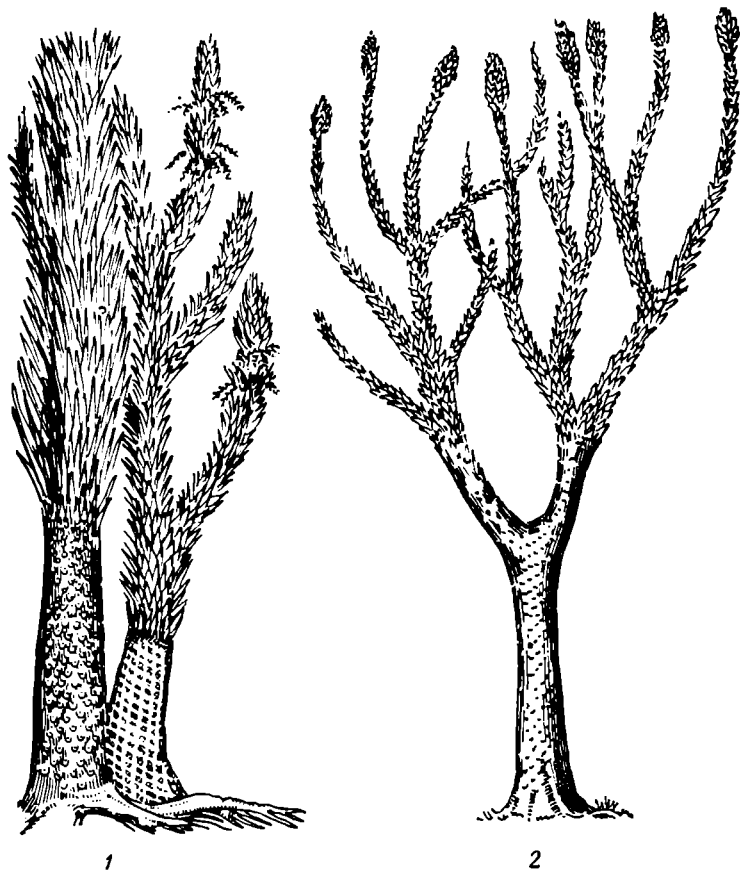


Рис. 180. Деревья карбона
1 — сигиллярия; 2 — лепидодендрон

ластях, а также на юге и затем на западе — в Литовской ССР. Они представлены конгломератами, песчаниками, доломитизированными известняками, мергелями, глинами. С лагунными образованиями перми связаны крупнейшие месторождения гипса, ангидрита, каменной и калийных солей — Соликамское, Илецкое, Артемовское, Урало-Эмбинский район и др.

К пермским отложениям приурочены многие месторождения каменных углей, нефти и газа. Известняки и песчаники перми

дают прекрасный строительный материал. Угленосные толщи содержат часто месторождения огнеупорных глин.

4. Мезозойская эра (группа). Мезозойская эра, или эра средней жизни (от греческого «мезос» — «средний») подразделяется на три периода: триасовый (Т), юрский (J) и меловой (Сг).

Триасовый период (Т). Триас подразделяется на три отдела: нижний (Т₁), средний (Т₂) и верхний (Т₃).

Триасовый период характеризуется наибольшим развитием суши. Среди наземной и морской фауны наблюдается смешение

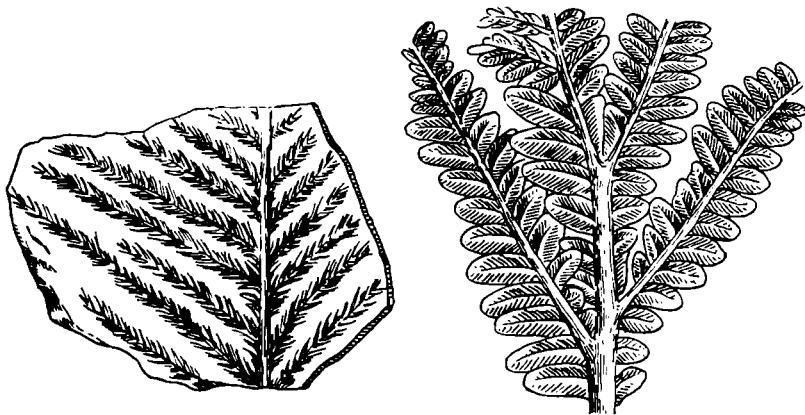


Рис. 181. Голосеменные растения перми

палеозойских и мезозойских форм. Появляются первые млекопитающие (сумчатые) и костистые рыбы. Большого развития достигают аммониты (рис. 182). Для триаса характерно развитие рептилий.

Мезозойскую эру называют даже временем господства рептилий в море, на суше и в воздухе; рептилии были самых разнообразных форм (от карликов до гигантов длиной 35 м); одни из них были плотоядными животными суши, как мегалозавр, другие — травоядными — диплодок, игуанодон, третьи — быстроходными морскими животными — хищниками — ихтиозавры и плезиозавры (рис. 183). Встречались среди рептилий и летающие — птерозавры, птеродактили.

Среди растений триаса преобладают цикадовые (саговниковые), хвойные и гинкговые.

В пределах СССР триасовые отложения широко распространены в Сибири, около оз. Баскунчак (пестроцветные мергели, глинистые плитчатые известняки), на Мангышлаке, в Закаспии, Крыму и на Кавказе (конгломераты, песчаники, кремнистые известняки, черные сланцы), в Закавказье (известняки) и Донецком бассейне (континентальные красноцветные породы).

Полезными ископаемыми триас беден. В сущности, кроме строительного материала низкого качества и незначительных пластов угля, никакие виды минерального сырья промышленного значения с триасовым периодом не связаны.

Юрский период (J). Этот период (юра) получил название от Юрских гор в Западной Европе. В нем выделяются три

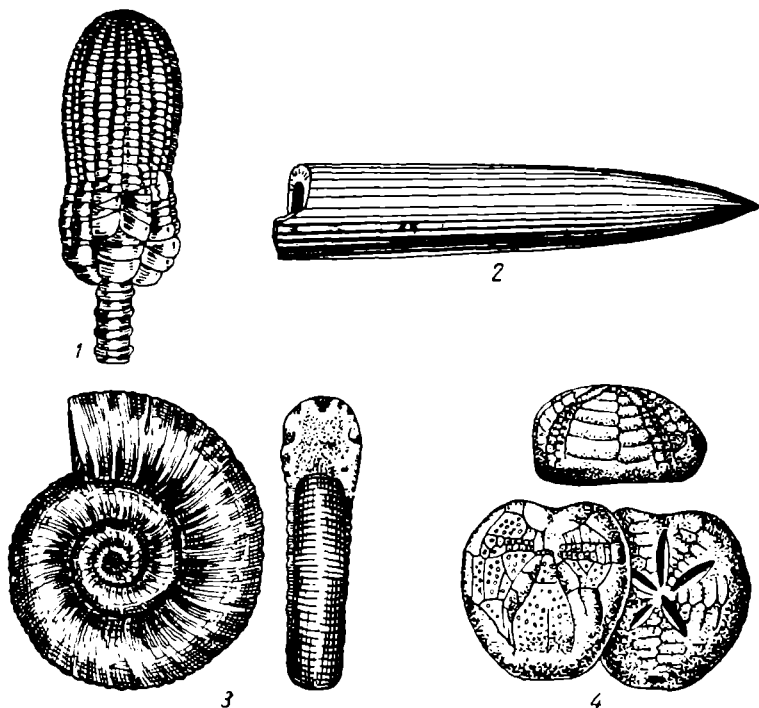


Рис. 182. Некоторые руководящие ископаемые беспозвоночных животных мезозойской эры
1 — морская лилия — триас; 2 — белемнит — юра; 3 — аммонит — юра; 4 — морской еж — мел

отдела: нижний (J_1), средний (J_2) и верхний (J_3). Юрский период характеризуется интенсивными горообразовательными процессами, вызвавшими наступление морей на континенты.

Фауна и флора юры наиболее полно отражают главные черты мезозойской эры. Здесь впервые появляется первоптица — археоптерикс.

Флора юры близка к триасовой, но значительно обильнее. Почти прекратившееся в триасе угленакпление в юрский период снова возобновилось — около 4,5% мировых запасов углей связано с отложениями этого периода.

Отложения юры широко распространены в СССР. Они известны на Волге, Печоре, на Кавказе, в Крыму, в Урало-Эмбин-

ском районе, на Мангышлаке, в Казахстане, Средней Азии, Западной и Восточной Сибири и представлены как разнообразными морскими отложениями (песчаники, глины, известняки), так в значительной мере и континентальными породами. Континентальная юра широко развита, например, в Средней Азии и на обширном пространстве Западной и Восточной Сибири, где она

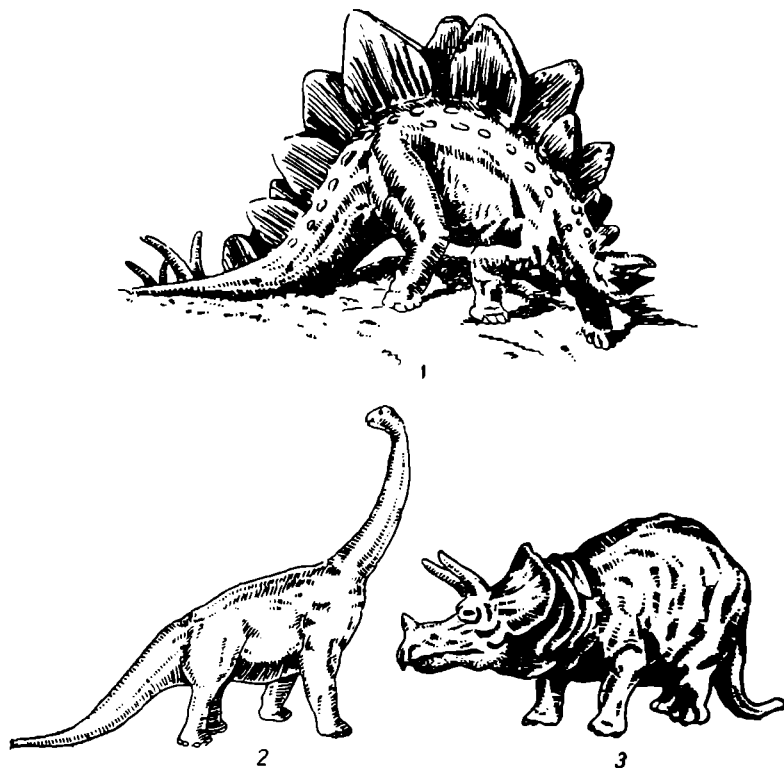


Рис. 183. Некоторые руководящие ископаемые позвоночных животных мезозойской эры

1 — стегозавр — юра; 2 — брахиозавр — юра; 3 — трицератопс — мел

сложена озерными отложениями (конгломераты, песчаники, глины, глинистые сланцы, мергели, редко — известняки) Для всех юрских озерных отложений характерна угленосность.

Юра богата полезными ископаемыми. Из них наибольшее значение имеют угли (Ачинское, Черемховское, Сучанское месторождения), горючие сланцы, нефть, фосфориты. С юрскими отложениями связаны также некоторые месторождения солей, гипса, железа, цветных металлов. Для строительства юрские отложения дают разнообразный каменный материал, а мергели и

известняки используются при производстве различных строительных материалов.

Меловой период (Сг). Меловой период (мел) получил название в связи с наличием среди отложений этого времени значительных залежей белого пищевого мела. Он разделяется на два отдела: нижний (Сг₁) и верхний (Сг₂).

Фауна мелового периода сходна с юрской. Весьма характерно для мелового моря широкое развитие корненожек — фораминифер, микроскопические скорлупки которых и слагают мощные толщи мела.

Значительные изменения в течение мелового периода претерпела наземная растительность. Мезозойская флора голосеменных (хвойных, цикадовых, гинкговых) постепенно заменяется цветковыми растениями кайнозойского облика.

В Европейской части СССР меловые отложения развиты во многих местах. Отложения белого мела заполняют Украинскую впадину и широко распространены в южной и центральной частях Русской равнины. В Средней Азии мел представлен как континентальными (красноцветные песчаники и глины), так и морскими (известняки) отложениями. Меловые отложения широко распространены на Лене, в низовьях Енисея, Хатанги, Анабара и Оленёка, в бассейнах рек Амура и Анадыря, на Камчатке и Сахалине. Среди меловых отложений северо-востока Азиатской части СССР и в Закавказье наблюдаются мощные толщи эффузивных пород и их туфов.

Полезными ископаемыми мелового периода являются мел, угли, фосфориты, железные руды, редкие металлы. Песчаники и известняки этого периода используются в качестве строительных материалов.

5. Кайнозойская эра (группа). Кайнозойская, или иначе неозойская, эра, что значит эра новой жизни, разделяется на два периода: третичный (Тр) и четвертичный (антропогеновый) — Q.

Третичный период (Тр). Третичный период подразделяется на два отдела: нижний — палеоген (Pg) и верхний — неоген (N), значительно отличающиеся друг от друга как по фауне, так и по физико-географическим условиям.

Палеоген (Pg). Отложения палеогена представлены как морскими, так и континентальными осадками. В некоторых районах широко развиты и магматические породы. Морская фауна палеогена характеризуется (на юге) развитием некоторых групп простейших организмов — фораминифер, особенно нуммулитов, из известковых скорлупок которых сложены мощные толщи нуммулитовых известняков на Кавказе, в Крыму и Донбассе. Одновременно на севере (в современной полярной и умеренных областях) широко развиваются планктонные кремневые водоросли — диатомеи. Колоссальные скопления их панцирей начинают играть ведущую роль в осадкообразовании северных морей,

в результате чего образуются своеобразные отложения — диатомитов и трепелов.

В СССР палеогеновые отложения широко развиты в южном Поволжье, Крыму, Закавказье, на Украине, в Казахстане, Сибири, на Сахалине и Курильских островах.

Неоген (N). Это — эпоха регрессии моря, резкого сокращения морских бассейнов на континентах, которые почти полностью освободились от воды и принимали в конце концов очертания, близкие к современным.

Для неогена характерны интенсивные горообразовательные движения (продолжение Альпийской складчатости), результатом которых явилось формирование таких горных систем, как Альпы, Карпаты, Кавказ, а также хребтов Средней Азии и Восточной Сибири.

Органический мир в неогене приобретает черты, близкие к современности. Растения и животные расселяются по климатическим поясам, приближающимся к имеющимся в настоящее время.

В третичный период от класса млекопитающих отделяется группа приматов, которая в дальнейшем развивается в человекообразных обезьян. Первые остатки весьма низко организованного человекоподобного существа, в то же время несомненно близкого к обезьянам, были найдены в верхнеэоценовых отложениях острова Явы. Это существо получило название «питекантропус эректус», что в переводе значит — «обезьяночеловек прямоходящий».

Неогеновые отложения в СССР встречаются в Крыму, на Керченском полуострове, Кавказе, на значительной площади между Каспийским и Аральским морями, в Бессарабии, Ферганской котловине. Широко развиты они и в Восточной Сибири. Неогеновые континентальные осадки открыты по левобережью Волги, осадки озерного происхождения — в бассейне Оби и Иртыша. Основная масса неогеновых отложений — это глубоководные глины, известняки, пески и конгломераты.

Третичный период был одной из наиболее важных эпох угле- и нефтеобразования в истории Земли. На долю этого периода приходится около 54% мировых запасов ископаемых углей, значительная часть которых представлена бурыми и, реже, каменными углями. Наиболее крупные месторождения третичных углей в Советском Союзе находятся на Дальнем Востоке, Сахалине, Украине и в Закавказье. Из других полезных ископаемых осадочного происхождения следует указать железные и марганцевые руды, бокситы, каменную соль, диатомиты и трепелы. Полезные ископаемые магматического происхождения представлены золотом, медью и полиметаллами.

Для строительных целей из пород третичного возраста могут быть использованы песчаники, известняки, известняк-ракушечник, диатомиты и трепелы.

Четвертичный (антропогенный) период (Q). Четвертичный период подразделяется на два отдела: нижний — плейстоцен (ледниковый) и верхний — голоцен (последледниковый). Последний охватывает отрезок времени, не превышающий 15—20 тыс. лет, и продолжается в настоящее время.

Отложения четвертичного периода являются самыми молодыми. Образуюсь на земной поверхности часто в виде рыхлых наносов, они перекрывают сплошным покровом более древние, так называемые коренные отложения. Мощность четвертичных отложений различна, большей частью она невелика, хотя в отдельных случаях может достигать нескольких сотен метров. Отложения четвертичного периода являются главным образом континентальными осадками, образованными в результате геологической деятельности ледников, ветра и текучих вод. В пределах суши они представлены песками, гравием, галечником, конгломератами, глинами и суглинками. С осадками четвертичного времени связаны многочисленные месторождения легкоплавких глин, представленных валунными суглинками (морена), безвалунными и покровными глинами, а также суглинками и ленточными глинами. Различные легкоплавкие глины широко распространены на территории Советского Союза (в Московской области, вдоль берегов Волги, в Омской области, на Украине, на Дальнем Востоке и в Средней Азии).

Начало четвертичного периода ознаменовалось резким похолоданием, вызвавшим периодически повторяющиеся оледенения в северном полушарии. В силу этой особенности четвертичный период часто называют ледниковым.

Вторая часть четвертичного периода, связанная с преимущественным накоплением продуктов деятельности атмосферы и текучих вод, известна под названием последледниковой или современной эпохи.

На севере Европы и Азии установлено не менее трех оледенений, разделенных относительно теплыми межледниковыми эпохами. Край ледника достигал Днепропетровска и Волгограда, а на востоке — Урала (рис. 184). Основным центром, откуда шло движение ледника, был район Скандинавского полуострова.

Фауна и флора четвертичного периода мало отличаются от современных. Наибольшие отличия наблюдаются у наземной фауны ледникового времени, когда появились такие своеобразные холодолюбивые животные, как мускусный овцебык, волосатый носорог, северный олень, пещерный лев, пещерный медведь, мамонт и др. Остатки мамонтов часто встречаются в Северной Сибири. Характерным для четвертичного периода является то, что в его отложениях впервые обнаружены достоверные следы человека — кости, очаги, оружие, предметы обихода, становища. Поэтому в последние годы высказывается мнение о переименовании четвертичного периода в антропогенный (Ap)

Полезные ископаемые четвертичного времени связаны с континентальными отложениями. К их числу относятся: торф, болотные железные руды, осадки многих соленых озер и лагун (Северный Крым, Астраханские степи, Кулундинская степь, залив Кара-Богаз-Гол с залежами мирабилита и многие другие).

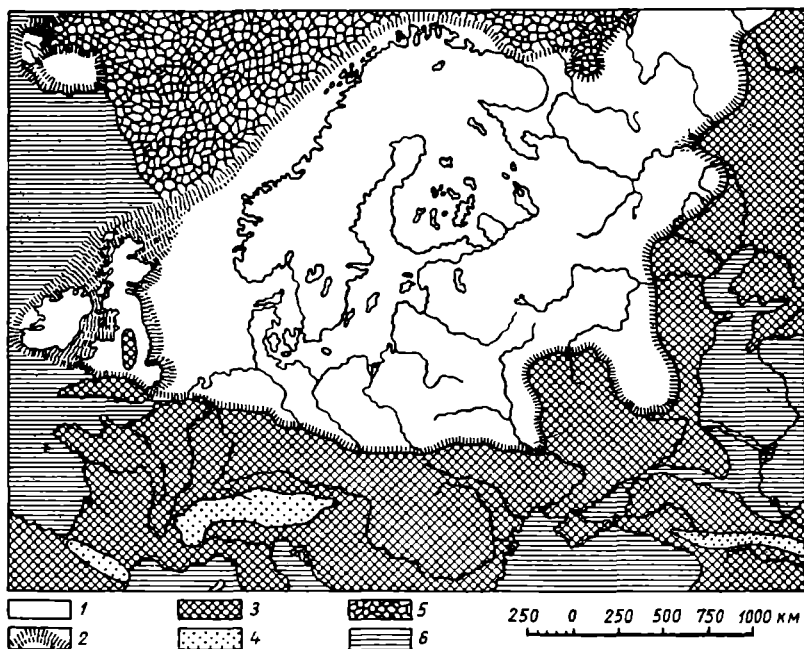


Рис. 184. Карта максимального (риского) оледенения в Европе
 1 — область материкового льда; 2 — его краевая область; 3 — экстрагляциальная область;
 4 — горные ледники; 5 — область плавучего льда; 6 — море

С осадками четвертичного периода связаны также многочисленные месторождения строительных материалов — песков, глин, суглинков, гравия, галечника.

Большое значение имеют и россыпные месторождения золота, платины, вольфрама, олова и других металлов, связанные с аллювиальными и элювиальными образованиями четвертичного периода.

§ 70. Геологическая карта

Геологической называется карта (рис. 185), на которой условными обозначениями показаны площади развития горных пород, выделенных по тому или иному признаку (возрасту, составу). В такой карте сводятся результаты изучения геологического строения изображенного на карте участка земной поверхности; она помогает восстанавливать историю геологи-

ческого развития данной площади Земли, выявлять те или иные полезные ископаемые; такая карта служит необходимейшим документом при различных инженерных, изыскательских и строительных работах.

При составлении геологических карт пользуются обычной топографической картой, так называемой основой, на которой нанесены моря, реки, населенные пункты, пути сообщения,

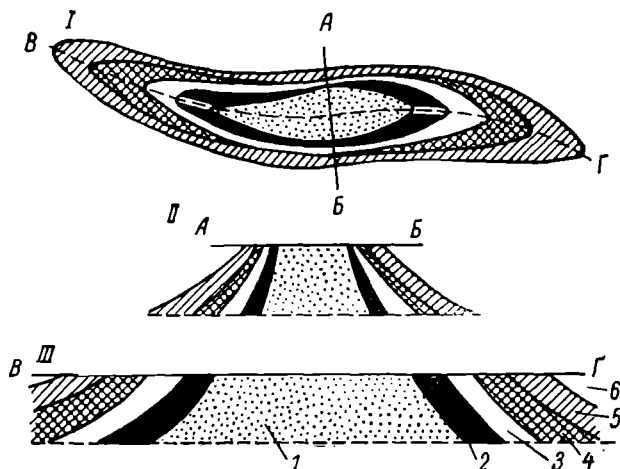


Рис. 185. Геологическая карта (I), разрезы (II и III) по AB и VG

1 — гранит; 2 — гнейс; 3 — слюдяной сланец; 4 — мрамор; 5 — песчаник; 6 — глина

государственные границы, превышения на местности, выраженные в горизонталях или штрихах, и другие детали, составляющие содержание обычных административных и топографических карт.

1. Типы карт. Геологическая карта, на которой нанесены (различными цветами или штрихами) выходящие на поверхность Земли слои горных пород различного возраста, называется стратиграфической. При этом обычно изображаются отложения коренных пород, к которым относятся образования всех периодов, кроме четвертичного. Для последнего периода составляются специальные карты. На общих же геологических картах четвертичные отложения наносятся только там, где лежащие под ними коренные породы скрыты и неизвестны.

Кроме стратиграфических, существуют петрографические карты, на которых указаны распространённые на поверхности Земли горные породы, карты с указанием районов развития тех или иных полезных ископаемых (карты полезных ископаемых), разнообразные гидрогеологические карты, карты физико-геологических

явлений, карты физических свойств горных пород, карты типов рельефа (геоморфологические карты) и др.

2. Масштабы. На все геологические карты нанесены численные и линейные масштабы. Выбор масштаба, в котором составляется геологическая карта, зависит от того, насколько детально требуется изучить данный район.

Карты мелких масштабов или обзорные государственные карты составляются в масштабах 1 : 5 000 000 и 1 : 2 500 000, республиканские, краевые обзорные карты — в масштабе 1 : 1 000 000. На мелкомасштабных обзорных геологических картах изображаются лишь главнейшие черты геологии больших территорий; обзорные карты составляются не на основании специальных полевых исследований, а путем обобщения других карт и литературных данных.

Районные геологические карты составляются в масштабах 1 : 200 000, 1 : 100 000 и 1 : 50 000. Это наиболее распространенные масштабы для геологической съемки.

Детальные карты районов и отдельных участков строительства, различных месторождений полезных ископаемых составляются в масштабах 1 : 25 000, 1 : 10 000, 1 : 5 000, 1 : 1 000 и в еще более крупных — до 1 : 500, 1 : 200 и 1 : 100. При составлении таких детальных карт необходимо проводить значительные горные и буровые работы.

Чтобы нагляднее представить внутреннее строение участка земной коры, геологические карты всегда сопровождаются так называемыми геологическими разрезами. Они представляют собой проекции границ различных геологических периодов и отделов.

На детальных разрезах обозначают также различные горные породы (рис. 185).

Глава девятая

ТЕХНИЧЕСКИЕ СИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

§ 71. Понятие о технических силикатных материалах

Технические силикатные материалы и изделия — керамика, цементный клинкер, цементные растворы и бетоны, огнеупоры, абразивы, стекла, эмали и глазури, а также доменные, сталелитейные и другие шлаки — по химическому и минеральному составу и структуре очень близки к различным горным породам и могут рассматриваться в качестве объектов особой научной дисциплины — петрографии технического камня.

Произведенные акад. Д. С. Белянкиным (1876—1953) весьма интересные сопоставления технических и естественных каменных материалов позволили выявить ряд существенных аналогий между природными процессами минералообразования и многими техническими процессами, в результате которых получают различные камневидные образования и продукты. Так, природным образованиям соответствуют следующие технические продукты:

магматическим горным породам и слагающим их ассоциациям минералов — металлургические шлаки, плавленный глиноземистый цемент, различные стекла, каменное литье, плавленный абразивный корунд, ситаллы и пр.;

метаморфическим горным породам — огнеупорные диас и шамот, цементный клинкер, фарфор, шпинельная керамика;

осадочным породам — бетоны, цементные растворы, силикатный кирпич, автоклавные изделия и пр.;

контактным породам — зоны отработавшего в сталеплавильной печи диаса, защитные корки на шамотных огнеупорах;

породам пневматолитического происхождения — новообразования на стенках регенераторов металлургических и стекловаренных печей;

включениям в вулканических породах — камни в стеклах.

Исследования химического состава магматических горных пород показывают, что они слагаются в основном двенадцатью главнейшими окислами, среди которых преобладают кремнезем и окись алюминия, окислы железа и некоторые щелочноземельные и щелочные окислы (окиси магния, кальция, натрия и калия). Для большинства продуктов силикатной технологии характерны, хотя и в несколько иных соотношениях, те же составные части (табл. 42).

Таблица 42

Типичные химические составы силикатных материалов (в %)

| Компо- ненты | Наименование материала | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-------------------------|--------|----------------------|-------|--------------------------|------------------|----------------------|
| | известково- натровое стекло | свинцово- кальцеевое стекло | портланд- цемент | глинозем- ный цемент | фарфор | диазовый огнеупор | шамот | магнезитовый огнеупор | доменный шлак | абразивный корунд |
| SiO ₂ | 70,15 | 62,61 | 22,14 | 4,68 | 70,40 | 94,79 | 58,08 | 2,72 | 42,36 | 0,58 |
| TiO ₂ | — | — | 0,46 | 0,50 | — | 1,00 | 0,68 | 0,05 | 0,50 | 0,59 |
| Al ₂ O ₃ | 1,01 | 0,82 | 5,02 | 50,57 | 25,24 | 0,13 | 34,78 | 0,13 | 19,24 | 98,15 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,21 | 0,09 | 2,23 | 1,16 | 0,43 | 0,64 | 1,13 | 2,16 | 1,20 | 0,66 |
| FeO | — | — | 0,13 | 0,15 | — | 0,28 | 0,26 | — | 1,82 | — |
| MgO | 0,84 | 0,06 | 2,35 | 0,10 | 2,17 | 0,13 | 2,73 | 91,98 | 0,70 | — |
| CaO | 15,62 | 0,15 | 65,40 | 42,30 | 0,35 | 2,47 | 0,48 | 1,98 | 31,67 | 0,65 |
| Na ₂ O | 11,79 | 8,51 | 0,36 | 0,72 | 0,10 | 0,30 | — | — | 1,50 | 0,12 |
| K ₂ O | 0,16 | 5,52 | 0,25 | — | 1,32 | 0,09 | 1,39 | 0,16 | 0,10 | — |
| BaO | 0,14 | 0,50 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| MnO | — | — | — | 0,02 | — | 0,13 | — | 0,04 | 1,22 | — |
| PbO | — | 14,80 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| SO ₃ | — | — | 0,35 | — | — | — | — | — | — | — |

За исключением корундовых и магнезитовых, резко выделяющихся по химическому составу, в остальных материалах, приведенных в таблице, преобладают, так же как и в магматических породах, кремнезем или кремнезем с окисью алюминия. Имеются, однако, и определенные различия в химическом составе природных и технических силикатных образований. Так, в магматических горных породах обычно совместно содержатся кремнезем, глинозем, окиси кальция и натрия. В технических силикатных материалах подобное сочетание окислов встречается редко и в большинстве случаев наблюдаются совершенно иные их соотношения.

Так, например, в промышленных стеклах вместе с кремнеземом обычно присутствуют щелочи и окись кальция, реже замещаемая окисью бария и окисью свинца; содержание глинозема в них весьма незначительно. В наиболее обычном виде огнеупоров — шамоте — сочетаются глинозем и кремнезем, количества щелочных и других основных окислов сведены к минимуму, из-за отрицательного их влияния на стойкость огнеупор-

ного материала. В доменных шлаках, как правило, щелочи также отсутствуют. В основном они состоят из окиси кальция, глинозема и кремнезема. Подобные соотношения очень редки в горных породах. Во многих технических продуктах (за исключением бетонов и строительных растворов) почти полностью отсутствует H_2O .

Все перечисленные особенности химического состава технических силикатных материалов находят отражение и в их минеральном составе. Здесь встречаются «минералы», нередко содержащиеся в природных минеральных образованиях, — такковы различные формы кристаллического кремнезема: кварц, тридимит и кристобалит, силикат кальция — минерал волластонит, двойной силикат кальция и магния — диопсид, корунд, шпинели, перовскиты, различные гранаты, окерманиты, полевые шпаты, муллит, оливины и т. д. С другой стороны, очень большое значение в силикатной технологии имеют искусственные минералы, вообще не встречающиеся или же весьма редкие в горных породах, — таковы алит ($\beta-Ca_2SiO_5$) цементного клинкера — минерал*, который обуславливает быстрое и эффективное нарастание механической прочности цементных растворов и бетонов, девитрит ($Na_2Ca_3Si_6O_{16}$) — продукт кристаллизации обычных известково-натриевых стекол и др.

Методы исследования, применяемые при изучении минералов и горных пород, оказываются весьма плодотворными и в технической петрографии. Они позволяют определять минеральный состав технических материалов, их микроструктуру и условия образования тех или иных комплексов синтетических минералов. Таким образом, открывается новый путь для создания научных основ силикатной технологии, выбора оптимальных по составу, структуре и свойствам материалов и разработки новых производственных методов контроля технологических процессов.

Петрография технических каменных материалов, или, сокращенно, *техническая петрография* была создана трудами главным образом советских ученых в годы индустриализации народного хозяйства и быстро развилась в связи со все возрастающими темпами роста силикатной, металлургической и электронной промышленности.

Главными задачами петрографического исследования технических материалов являются детальное изучение их минерального состава и получение химической, физической и физико-химической характеристик отдельных минералов, входящих в различные материалы. Полученные данные используются для

* Здесь и далее мы употребляем для индивидуализированных синтетических продуктов слово «минерал» чисто условно, так как повторяем, что минералами называются лишь те кристаллические вещества, которые обязаны своим происхождением природным физико-химическим процессам, протекающим в земной коре.

установления зависимости между минеральным составом и физико-техническими показателями изучаемого материала.

Исследования при помощи минералогического микроскопа позволяют характеризовать материал по его микроструктуре, характеру и степени кристаллизации входящих в него химических соединений — технических минералов. Большое значение имеет при этом использование опыта петрографии естественных горных пород, где давно уже установлен ряд существенных зависимостей между условиями образования различных пород и их микроструктурами.

В настоящее время проведены крупные систематические работы по минеральному составу и микроструктурам силикатных технических материалов, выполненные преимущественно советскими учеными, доказавшими исключительно важное практическое значение технической петрографии. Эти работы дают возможность также контролировать минералогическими методами качество выпускаемой продукции и разрабатывать новые виды материалов.

Петрографические исследования обязательны при проведении физико-химических и технологических работ в области силикатов.

§ 72. Каменное литье

Изделия, получаемые путем плавления и последующей кристаллизации из расплавленных основных магматических горных пород типа базальтов и диабазов, получили название каменного литья. Они отличаются высокой прочностью, большим сопротивлением истиранию, даже более высоким, чем некоторые легированные марганцовистые стали, и значительной кислотоустойчивостью. Поэтому в ряде случаев такое литье успешно применяется для замены дорогостоящего металла в различных видах химической аппаратуры и в качестве строительного материала: труб, кислотоупорных плиток, деталей насосов для перекачивания кислот, желобов для транспортировки угля, железной руды и пустой породы.

Технологический процесс получения каменного литья складывается из плавки мелкоагломерированной шихты при температуре 1400—1500° С, заливки расплава в специальные формы, обжига и медленного охлаждения.

Наиболее пригодны для получения высококачественных отливок горные породы с небольшим содержанием кремнезема (не выше 50%) и определенными соотношениями других компонентов. Для изготовления декоративных отделочных плиток и изделий сложной конфигурации применяют сложную шихту, в состав которой входят доломит, кварцевый песок и другие материалы.

Повышенное содержание кремнезема увеличивает вязкость расплавов, снижает их литьевые качества и ухудшает кристаллизационную способность; поэтому лучшие результаты достигаются при использовании основных и ультраосновных горных пород.

По данным чехословацкого исследователя А. Пеликана, наилучшие результаты получаются при употреблении сырья следующего состава (в %):

| | | | |
|--------------------------------|-----------|-------------------|-----------|
| SiO ₂ | 43,5—47,0 | TiO ₂ | 2,0—3,5 |
| Al ₂ O ₃ | 11,0—13,0 | CaO | 10,0—12,0 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,0—7,0 | MgO | 8,0—11,0 |
| FeO | 5,0—8,0 | Na ₂ O | 2,0—3,5 |
| MnO | 0,2—0,3 | K ₂ O | 1,0—2,0 |

Процесс кристаллизации базальтовых отливок, представляющий очень ответственную операцию, ибо только хорошо закристаллизованные изделия с минимальным количеством остаточного стекла не растрескиваются, лучше сопротивляются ударным нагрузкам и более кислотостойки, — весьма сложен и изучен еще недостаточно детально.

Согласно А. Н. Цветкову, примерно при температуре 1250°С начинается выделение мельчайших непрозрачных правильных октаэдрических кристаллов магнетита (FeFe₂O₄). Одновременно с его выделением происходит осветление прилегающих участков основной стекловидной массы в результате обеднения ее окислами железа. При увеличении длительности охлаждения при высокой температуре образуются более крупные кристаллы того же магнетита с дендритообразными, скелетными формами роста. При температуре порядка 1200°С начинает выделяться вторая кристаллическая фаза — полевой шпат типа плагиоклаза. Количество центров кристаллизации этого минерала на данной стадии процесса, однако, невелико. Лишь на отдельных участках отливок наблюдаются единичные кристаллики плагиоклаза или их группы.

Вследствие повышающейся при охлаждении расплава вязкости ухудшаются условия кристаллизации плагиоклаза, и большинство выделяющихся его кристалликов образует двойниковые или даже тройниковые сращения. По данным точных кристаллооптических определений, эти плагиоклазы относятся по химическому составу к основному типу — битовниту и отличаются от плагиоклаза исходной породы.

При более низкой температуре (порядка 1150°С) резко увеличивается число центров кристаллизации плагиоклазов; здесь, вероятно, лежит температурный максимум скорости образования этих центров. В результате возникает очень тонкокристаллическая сетка мельчайших прозрачных кристалликов плагиоклаза — битовнита. При еще более низкой температуре (1100°С) параллельно с продолжающимся выделением магнетита и плагиоклаза начинается кристаллизация третьей фазы — минерала пироксена.

Оптические константы данного пироксена следующие: $n_g = 1736 \pm 0,002$; $n_p = 1,718 \pm 0,002$; $n_g - n_p = 0,018$; $cN_g = 45^\circ$; это примерно соответствует пироксенам так называемого диопсид-геденбергитового типа. Наблюдаются случаи двойникования и образования зональных структур кристалликов этих пироксенов.

По данным А. Пеликана, минеральный состав микроструктура каменных отливок существенно влияют на технологические и эксплуатационные свойства изделий. Так, плагиоклазы с более высокой основностью повышают кристаллизационную способность, но одновременно повышают и температуру плавления материала. Наличие в исходных породах оливинов, а также повышенное содержание ромбического пироксена улучшают литьевые качества материала. Рекомендуется, чтобы количество полевых шпатов не превосходило 50% вес.

Лучшей кристаллизационной способностью обладают расплавы с 42—47% SiO_2 . При содержании свыше 15% MgO в качестве первичной фазы кристаллизации выпадает оливин, однако материалы, богатые оливином, отличаются большой хрупкостью и повышенной тугоплавкостью.

Наиболее желательно повышенное содержание пироксена, так как именно этот минерал благодаря своему высокому сопротивлению истиранию увеличивает механическую прочность и химическую стойкость. Содержание магнетита и оливина не должно превышать 10%.

В практике камнелитейного производства применяется тонкоизмельченная хромистая руда, играющая роль затравки, кристаллики которой, вследствие своей тугоплавкости и изоструктурности с магнетитом, вызывают образование многочисленных зародышей — центров кристаллизации; их развитию в необходимую тонкокристаллическую структуру способствует соответствующий режим термической обработки изделий из каменного литья.

§ 73. Ситаллы — стеклокристаллические материалы

В последние годы в различных странах начало широко развиваться производство новых стеклокристаллических материалов, называемых ситаллами, пирокерамом или девибрерамом.

Указанные материалы характеризуются крайне мелкозернистой структурой — они состоят из мельчайших кристалликов размером от 0,01 до 0,2—0,3 $\mu\text{к}$, образованных методами стимулированной кристаллизации.

Для получения ситаллов необходимой тонкокристаллической структуры применяют различные методы, обеспечивающие возникновение во всем объеме стекла, подвергаемого ситаллизации, многочисленных центров кристаллизации.

Специальным подбором химического состава стекла добиваются образования в нем мельчайших выделений вторичной стеклообразной фазы, на границах капель которой создаются благоприятные условия для кристаллизации мельчайших кристалликов.

В других случаях в стекло вводят добавки некоторых металлов — меди, золота, платины, сульфидов или окислов — типа

диоксида титана, циркония, полуторной окиси хрома и т. д. При кристаллизации таких стекол выпадают первичные кристаллиты упомянутых добавок, на которых, преимущественно путем эпитаксиальной кристаллизации, выделяются из стекла микрокристаллы силикатных фаз, придающие ситаллу нужные физические свойства.

После отливки изделий и охлаждения материал подвергается низкотемпературному обжигу в целях стимулированной кристаллизации по одному из указанных выше методов.

Получающиеся тонкокристаллические материалы отличаются устойчивостью к резким изменениям температуры, т. е. обладают высокой термостойкостью, значительной прочностью по отношению к механическим воздействиям и истиранию.

Так же могут быть получены ситаллы с разнообразными значениями коэффициента термического расширения. По своей тугоплавкости они значительно превосходят обычные стекла. Некоторые сорта ситаллов обладают ценными радиотехническими свойствами. Кроме того, ситаллы обладают хорошими электроизоляционными качествами.

В Советском Союзе производятся следующие технические ситаллы:

а) ситаллы на основе алюмосиликатов магния типа кордиерита ($MgAl_2Si_5O_{14}$) и литиевых алюмосиликатов типа сподумена ($LiAlSi_2O_6$), применяемые для изготовления жаростойких труб, электрических изоляторов, радиокерамических деталей, подшипников;

б) шлаковые ситаллы (ш л а к о с и т а л л ы), получаемые путем кристаллизации обычных доменных шлаков, в которые вводятся небольшие добавки кварцевого песка и сульфата натрия; они используются для производства листового материала по технологии, сходной с технологией изготовления обычного листового стекла, т. е. непрерывным конвейерным методом, что значительно снижает стоимость изделий из шлакоситаллов. В качестве центров кристаллизации в шлакоситалле служат неизменно присутствующие в доменных шлаках примеси сульфидов марганца и кальция.

Технология шлакоситаллов разработана советскими учеными А. И. Китайгородским, К. Т. Бондаревым и др.

Микроструктуры ситаллов весьма разнообразны — известны способы получения дендритных, сферолитовых, кристаллически-зернистых и ряда других структур.

§ 74. Промышленные стекла и образование в них камней

Продукция стекольной промышленности отличается значительным разнообразием стекол различного технического назначения — строительных, оптических, тарных, химико-лабораторных и многих других.

Наибольшее значение в составе стекол самых распространенных сортов имеют следующие окислы: SiO_2 , Na_2O , CaO , PbO , K_2O , BaO . Обычно в состав стекломассы вводят и иные составляющие, положительно влияющие на отдельные свойства стекла и стеклянных изделий.

Применение минералогических методов исследования в стеклом производстве дает наиболее ценные результаты при изучении так называемых камней в стекле — кристаллических включений, возникающих в результате различных нарушений нормального хода технологического процесса, а также при изучении кристаллических новообразований, получающихся вследствие воздействия расплавленной стекломассы, шихтной пыли и щелочных паров стеклоплавильного печного пространства на огнеупорную кладку стекловаренных печей.

В соответствии с химическим составом промышленных стекол главнейшими минералами, возникающими в них, являются обычно различные простые и сложные силикаты кальция, натрия, свинца, бария, а также кристаллические формы кремнезема и окись алюминия.

Техническое силикатное стекло представляет собой камневидный аморфный материал, по строению подобный некоторым стекловидным магматическим горным породам — обсидианам, смоляным камням и т. д.

Различные кристаллические включения в техническом стекле вызывают нередко значительный брак продукции. Они нарушают однородность стеклянных изделий и резко снижают их механическую и, особенно, термическую стойкость.

В результате обширных систематических исследований видных советских ученых Д. С. Белянкина, М. А. Безбородова, Н. А. Торопова и других в области изучения камней в стекле разработана минералогическая методика их распознавания.

Наиболее удобным методом определения природы камневидных включений в стекле является определение оптических констант при помощи поляризационного микроскопа. Минералогические исследования позволяют установить не только природу камня в стекле, но и выяснить причины его образования и тем самым наметить пути ликвидации этого вида брака.

Камни в стекле могут образоваться из-за неполного растворения отдельных составных частей шихты в процессе варки стекла — это так называемые шихтные камни, или камни непровара, либо из-за кристаллизации — камни расстекловывания, или «зарухания» стекла. Камни образуются также в результате попадания частиц огнеупорного материала из стенок или свода ванной печи, либо вследствие разъедания стенок стекловаренного горшка — это камни стеклоприпаса и сводовые камни.

Шихтные камни. Один из наиболее распространенных видов подобных камней представляет собой кварцевые зерна, не

успевшие полностью раствориться в стекломассе либо из-за неправильного подбора зернового состава шихты, либо из-за чрезмерной крупности отдельных зерен, либо вследствие «камневания» шихты.

Вокруг зерен кварца (если они продолжительное время находятся в стекломассе) нередко наблюдается вторичное выделение других модификаций кремнезема — кристобалита и тридимита, устойчивых при более высоких температурах. Эти минералы кристаллизуются в результате местного пересыщения стекла кремнеземом.

Наличие пересыщенных оболочек вокруг кварцевых зерен легко обнаружить по более низкому их светопреломлению, чем светопреломление общей массы стекла. В некоторых случаях кварцевое зерно даже полностью перерождается в изотропный кристобалит, сохраняющий внешнюю форму кварцевого зерна, но отличающийся от окружающего его стекла меньшим светопреломлением. Возникают, таким образом, своеобразные псевдоморфозы кристобалита по первичному кварцу. Кроме кварцевых зерен, в камнях непровара иногда обнаруживаются также зерна циркона и дистена (кианита), обладающие весьма высоким свето- и двупреломлением.

При использовании в качестве компонента стекольной шихты нефелиновых горных пород возникают, как это показали В. В. Варгин и Н. К. Матвеев, шихтные камни, содержащие нефелины. Согласно Д. С. Белянкину и В. В. Лапину, шихтные камни в нефелиновых стеклах содержат не полностью растворившиеся остеклованные зерна нефелина и ряд вновь образовавшихся минералов: псевдоволластонит ($\alpha\text{-CaSiO}_3$), альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), кристобалит и девитрит ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$). В относительно редких случаях в составе шихтных камней обнаруживаются сульфат натрия, известь, нерастворившиеся полевые шпаты.

2. Камни расстекловывания. Они являются широко распространенным видом брака, возникающим из-за неправильной дозировки сырьевых материалов, что влечет за собой обогащение стекломассы окислами, способствующими ее кристаллизации, или же вследствие нарушения теплового режима изготовления и отжига стекла. Природа выделяющихся кристаллов в основном определяется химическим составом стекла.

Так, в известково-натриевых стеклах кристаллизуются: кристобалит и тридимит, псевдоволластонит, тройной силикат, девитрит, образующий кристаллы игольчатой или призматической формы (рис. 186) с положительным знаком главной зоны, прямым погасанием, невысоким светопреломлением ($n_g = 1,579$; $n_p = 1,564$) и умеренным двупреломлением ($n_g - n_p = 0,015$).

При повышенном содержании окиси магния в стекле иногда наблюдается кристаллизация диопсида. В боратовых стеклах

обнаружен минерал санторнит (BaSi_2O_5), в свинцовых — алаомзит (PbSiO_3).

Минералы, образующиеся в результате кристаллизации стекла, нередко имеют геометрически правильные очертания и характеризуются идиоморфизмом. Обычны также тонкие скелетные и игольчатые формы. Типичным является образование сферолитов, причем в их структуре, помимо радиальнолучистых стяжений игольчатых кристаллов, имеется также и остаточное, не успевшее закристаллизоваться, стекло, отличающееся по светопреломлению, а значит, и по химическому составу от стекла, заполняющего промежутки между сферолитами.

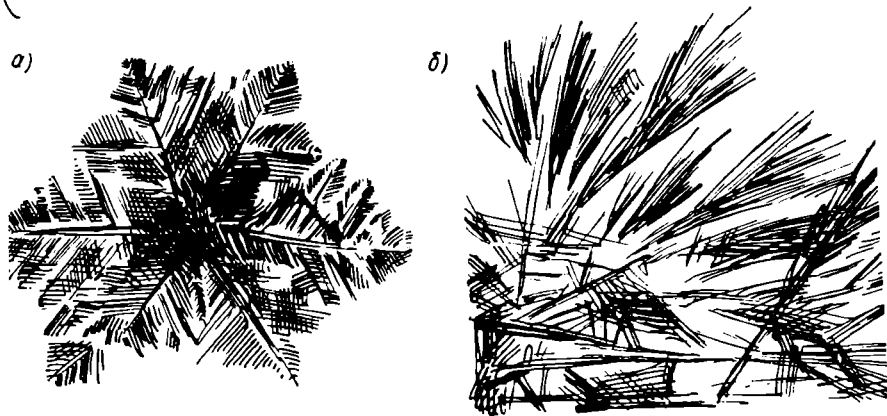


Рис. 186. Камни расстекловывания
скелетный кристалл тридимита в стекле; б — кристаллы девитрита в стекле

3. Камни стеклоприпаса. Среди камней стеклоприпаса различают **ш а м о т н ы е к а м н и** алюмосиликатного характера, образующиеся из-за разъедания стенок варочного бассейна стекловаренной печи, и **с в о д о в ы е к а м н и**, возникающие вследствие оплавления динасового свода и содержащие соответственно минеральному составу горячих зон динаса тридимит, реже — кварц и минералы типа пироксенов.

По внешнему виду шамотный камень мало отличается от шихтного, он только несколько более угловат. Обломки шамота, находившиеся непродолжительное время в расплавленной стекломассе, представляют собой малопрозрачную пористую массу, состоящую из отдельных спекшихся зерен неправильной формы. В составе этих зерен распознаются, но только при больших увеличениях микроскопа, тончайшие иголки муллита в бурой изотропной массе обожженного глинистого материала.

В результате длительного пребывания в расплавленном стекле шамотный камень полностью превращается в агрегат игольчатых кристаллов муллита, нередко ассоциирующихся с гексаго-

нальными пластинками корунда и скелетными кристаллами нефелина, образующегося в результате воздействия щелочных компонентов стекломассы на алюмосиликатный материал шамотного кирпича. Шамотные камни, образующиеся выше зеркала расплавленного стекла, обычно состоят из крупных кристаллов корунда размером 0,2—0,1 мм, погруженных в алюмосиликатное стекло; камни же, попадающие в стекломассу в результате разрушения стенок ниже зеркала стекла, содержат более мелкие кристаллы корунда, большей частью с округленными очертаниями; в состав этих камней обычно входят частицы неперерожденного шамота.

При воздействии стекольного расплава на огнеупорные материалы стекловаренных печей и стенки горшков на контакте стекла с огнеупорным материалом образуется тонкая фарфоровидная защитная зона; в пределах этой зоны наблюдается отчетливая кристаллизация иголок муллита, пронизывающих стекловидный материал. По своему составу стекло защитной зоны отличается от производственного стекла и имеет более низкий показатель преломления, что указывает на обогащение стекла кремнеземом.

Химический анализ защитных корочек на огнеупорном материале показывает, что они представляют собой перекристаллизованный шамот, содержащий небольшие количества силикатов натрия и кальция, поступивших из расплавленной стекломассы. Действие подобных контактных образований обусловлено образованием более крупных кристаллов муллита, затрудняющим растворение огнеупора расплавленным стеклом и обогащение стекловидной фазы контактной зоны кремнеземом, также повышающим стеклоустойчивость огнеупора.

В более редких случаях в составе камней шамотного происхождения обнаруживаются минералы, возникающие в результате взаимодействия стекла с огнеупором, сопровождающегося накоплением отдельных специфических компонентов. К таким минералам относятся апатит, кордиерит, шпинель, β-глинозем и, наконец, при использовании для футеровки стекловаренных печей муллитовых брусьев, содержащих циркон или бадделейт (двуокись циркония), — также и эти минералы.

4. Сводовые камни. В составе сводовых камней, образующихся в стекле при попадании в него оплавленных обломков материала свода стекловаренной печи, обычно содержатся крупные кристаллиты тридимита и кристобалита, а сами камни имеют бледно-желтую или бледно-бурую окраску.

Все эти различия в природе и структуре отдельных минеральных частиц, образующих камневидные включения в стекле, достаточно точно устанавливаются путем кристаллооптического анализа, что позволяет в условиях лаборатории современного стекольного завода быстро выявлять причины этого вида брака и принимать срочные меры для его ликвидации.

§ 75. Динасовый огнеупор

Динасовый огнеупор широко применяется в металлургических, коксовых и стекловаренных печах преимущественно для огнеупорной кладки сводов, находящихся в наиболее напряженных тепловых условиях.

Динас получается путем обжига при высокой температуре тонкоизмельченных кварцитов или песчаников с добавками незначительных количеств гидрата окиси кальция или материалов, богатых окислами железа, — железной окалины, сварочных и мартеновских шлаков и т. п.

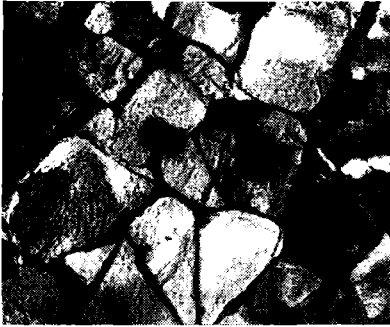


Рис. 187. Кристаллы тридимита в динасовом огнеупоре

В процессе изготовления и последующей службы динасового огнеупора его минеральный состав испытывает ряд изменений, заключающихся в основном в перерождении кварца в другие полиморфные модификации кремнезема — минералы тридимит и кристобалит.

Параллельно с перекристаллизацией кварца в динасе высокотемпературных частей печной кладки происходят также сложные химико-минералогические превращения, обусловливаемые проникновением в толщу кирпичной кладки шихтной пыли и печных газов.

При перекристаллизации кварца под воздействием высокой температуры образуется тридимит в форме пластинчатых и удлиненных табличек часто с образованием характерных копьевидных двойников (рис. 187). Плотность тридимита значительно ниже, чем кварца ($d = 2,27$), поэтому превращение кварца в тридимит, которое происходит при температуре выше 870°C , сопровождается значительным увеличением объема.

Кристобалит возникает при еще более высоких температурах ($>1470^{\circ}\text{C}$), но в неустойчивой метастабильной форме он может образовываться и при более низкой температуре. Подобно тридимиту, низкотемпературный α -кристобалит отличается от кварца более низкой плотностью ($d = 2,32$). Обычно он образует полисинтетические двойники сложной сотовидной структуры.

Превращения, совершающиеся в крупных зернах и в кварцевой пыли при обжиге динасового огнеупора, протекают по-разному. Вокруг кварцевых зерен первоначально возникает обычно изотропная, не действующая на поляризованный свет каемка, состоящая, как показали химические и рентгенографи-

ческие исследования Д. С. Белянкина и Н. Г. Казнаковой, из метастабильного неустойчивого кристобалита; само зерно растрескивается, и, начиная от стенок трещины, кварц также кристобалитизируется. Прожилки кристобалита постепенно расширяются, среди них остаются небольшие островки кварца. С повышением температуры и длительности процесса вся масса кварцевых зерен постепенно превращается в метастабильный кристобалит. Далее, при повышении температуры и более длительном обжиге, неустойчивый кристобалит переходит в тридимит.

Высокое содержание тридимита является основным условием доброкачества динасового огнеупора, так как тридимит наиболее устойчив по отношению к резким изменениям температуры. Что касается содержащейся в промежуточной массе между кварцевыми зёрнами кварцевой пыли, то она под влиянием находящихся здесь же примесей (CaO , Fe_2O_3 , MnO) непосредственно и быстро перерождается в тридимит, образуя более легкоплавкие эвтектики с силикатами железа, марганца и кальция.

Существенное влияние на скорость перерождения кварцевого сырья оказывает также его микроструктура. Так, чистый кварц перерождается очень медленно; в кристаллических кварцитах этот процесс также протекает замедленно; песчаники и кварциты, обладающие тонкозернистой структурой, а также кварцевые роговиковые сланцы перерождаются быстрее всего.

Динасовый кирпич в огнеупорной кладке обычно претерпевает ряд дальнейших существенных изменений, сопровождающихся появлением своеобразной зональной структуры, особенно характерной для динаса мартеновских печей. Зональность эта возникает в основном в результате проникновения в толщу кирпича различных флюсующихся реагентов из плавильной зоны высокотемпературных печей, для огнеупорной кладки которых используется динасовый огнеупор.

В структуре динасового кирпича огнеупорной кладки мартеновских печей обычно различают четыре зоны:

1. Неизменная зона, расположенная в наиболее холодной части печной кладки. Цвет этой зоны обычно светло-желтый. Структура ее соответствует той, которая свойственна свежизготовленному динасовому огнеупору. В ней характерно наличие угловатых обломков частично кристобалитизированного кварца со следами тридимита и псевдоволластонита.

2. Переходная — коричневая зона. В ней наблюдается более отчетливая, чем в первой зоне, кристаллизация тридимита и псевдоволластонита (преломление которого $n_g = 1,654$ и $n_p = 1,610$). Имеются также незначительные остатки неизменных кварцевых зерен и светлое буровато-желтое стекло. Зерна кристобалита обнаруживают признаки перекристаллизации в тридимит. Химический анализ показывает накопление в этой зоне окислов алюминия, кальция и титана.

3. Черная — тридимитовая зона — область интенсивной тридимитизации. Здесь исчезают остатки кварца и уменьшается содержание псевдоволластонита. Стекло становится более темно-окрашенным, в нем обнаруживаются (частично в виде продуктов кристаллизации стекловидной, промежуточной между зернами кварца массы) ортосиликаты типа фаялита (Fe_2SiO_4) и монтичеллитов (CaMgSiO_4 и CaFeSiO_4), а также значительное количество кристаллов магнетита. В конце зоны, по направлению к плавильному пространству, образуется сплошная сетка тридимита, проросшая магнетитом и силикатами. В этой зоне накапливаются окислы железа и марганца, проникающие из более горячих частей огнеупорной кладки.

4. Светло-серая — кристобалитовая зона — часть кирпича, обращенная непосредственно к плавильному пространству печи. Здесь наблюдается полное перерождение тридимита в высокотемпературный устойчивый кристобалит — микроструктура этой зоны тонкозернистая, мраморовидная, слагается зернами кристобалита сложного двойникового строения, в промежутках между ними находятся частично закристаллизовавшиеся в ортосиликаты стекло и магнетит.

Как показывают результаты многочисленных химических анализов зонального динаса, резкие различия между зонами обусловлены миграцией и диффузией в них значительных количеств окислов металлов из рабочего пространства мартеновской (или стекловаренной) печи. Окислы эти образуют эвтектические сплавы с кремнеземом динаса, характеризующиеся небольшой вязкостью, текучестью и легким проникновением в более холодные зоны огнеупорной кладки.

Согласно сформулированному Д. С. Белянкиным «динасовому закону», миграция окислов в обычный динас протекает таким образом, что окислы титана, алюминия и кальция накапливаются преимущественно в переходной зоне, а окись и закись железа, закись марганца — главным образом в тридимитовой, черной зоне. Подобное перемещение и концентрация окислов по длине кирпича и обуславливают в основном различный характер перерождения кварца в разных зонах огнеупора, а также своеобразную структуру каждой из них и различия в окраске. Разрушение кирпичей обычно происходит вдоль границ отдельных зон, что вызвано различными термическими свойствами слагающих эти зоны модификаций кремнезема и их взаимными количественными соотношениями.

В динасе сводов стекловаренных печей вследствие более низкой температуры варочного пространства обычно образуются только три зоны: неизменная, переходная и тридимитовая. В переходной зоне накапливаются также окислы титана, кальция и алюминия. Диффузия щелочных окислов проявляется в очень слабой степени.

Образование зональных структур в огнеупорах представляет собой широко распространенное явление. Так, Н. А. Тороповым были описаны подобные структуры в тальк-магнезитовых огнеупорах из зоны спекания цементно-обжиговых печей Б. В. Ивановым — в магнезитах из мартеновских печей.

§ 76. Шамотный огнеупор

Шамотный огнеупор является наиболее распространенным огнеупорным материалом, широко применяемым в металлургической, химической, стекольной, цементной и других отраслях промышленности.

Данный огнеупор получается путем обжига огнеупорных, преимущественно каолиновых, обычно содержащих те или иные примеси, гли. При нагреве до 400—600°С происходит обезвоживание каолинита, сопровождающееся его аморфизацией и образованием так называемого метакаолинита; при температуре около 950°С возникает экзотермическая реакция, объясняемая полиморфными превращениями глинозема и образованием скрытокристаллического муллита ($Al_6Si_2O_{13}$). При дальнейшем нагреве глинистое вещество начинает интенсивно спекаться. Спекание, проявляющееся в образовании механически прочного черепка, у большинства гли! заканчивается, когда температура поднимается до 1250—1350°С. Этот процесс объясняется возникновением при обжиге жидкой расплавленной фазы в результате плавления легкоплавких примесных минералов и взаимодействия их с продуктами распада каолинита — кремнеземом и глиноземом. Одновременно продолжается развитие игольчатых кристаллов муллита.

Как показывают наблюдения в электронном микроскопе, примерно в том же температурном интервале (950—1250°С) аморфный, не связанный в муллит кремнезем превращается в кристобалит. При еще более высокой температуре обжига муллит кристаллизуется в отдельные мельчайшие игольчатые кристаллики длиной 2—5 мк и их агрегаты, включенные в аморфное промежуточное слабокристаллизованное вещество. Последнее составляет более половины шамотного черепка и содержит в основном кремнезем и незначительное количество плавней. Обычно в шамоте имеется также некоторое количество зерен кварца.

Для микроструктуры шамота характерна пористость, отчетливо наблюдаемая в шлифах. Изучать структуру шамотных материалов и изделий, вследствие их крайней тонкозернистости, целесообразно в полированных шлифах в отраженном свете.

Большой интерес представляют те контактные образования, которые возникают в шамоте в процессе его службы в различных печных устройствах, где он подвергается усиленному корродирующему воздействию различных химических агентов.

Так, в стекловаренных печах на границе между шамотным огнеупором и расплавленным стеклом происходит интенсивная кристаллизация муллита, обусловливаемая минерализующим воздействием щелочных окислов, проникающих из расплавленной стекломассы и печной атмосферы в толщу огнеупора. Более глубокое проникновение легкоплавких компонентов в толщу шамотного кирпича вызывает, как показано в работах Д. С. Белякина и Н. Л. Поляковой, образование зональных структур, сходных с зональным строением динаса. Эта структура, вследствие менее жесткого температурного режима в стекловаренных печах, здесь не столь отчетливо выражена. Размеры кристаллов муллита в наиболее горячей части кирпича достигают иногда 250 мк. Наряду с муллитом на контактах шамота с расплавленным стеклом изредка образуются мелкие кристаллики корунда, кристаллизуется нефелин и некоторые другие минералы.

Контактные образования, возникающие при воздействии цементного клинкера на шамот в шахтных и вращающихся печах для обжига клинкера, изучались Н. А. Тороповым и Б. В. Ивановым. В этих условиях образуются анортит, геленит, псевдоволластонит, пироксены сложного химического состава и некоторые другие минералы.

Интересные наблюдения над изменениями шамотного огнеупора в печи для выплавки серебра и золота из свинцовой руды произвел Б. В. Иванов. Здесь неизменная зона огнеупора представляла собой обычный шамотный кирпич с большим количеством зерен шамота размером от 0,5 до 5 мм.

Под микроскопом зерна шамота совсем не действуют на поляризованный свет. Цементирующая их промежуточная масса состоит из огнеупорной глины, отчасти измененной обжигом, и значительного количества угловатых зерен кварца; мелкие обломки кварца частично оплавлены по краям. При большом увеличении микроскопа в измененной огнеупорной глине наблюдаются мельчайшие иголки муллита. Перерожденная зона имеет отчетливую границу с неизменной; со стороны, обращенной к печи, кирпич покрыт глазурью, содержащей мелкие кристаллические включения. Глазурь образует характерные втеки в разъедаемый ею шамот.

Микроскопическое исследование показало, что в перерожденной более горячей зоне присутствует стекло с различным преломлением в пределах от 1,500 до 1,710, переменной окраски — от бесцветного до темно-зеленого. Преломление стекла понижается от $n = 1,700$ в краевой более горячей глазури до $n = 1,500$ у стекла, находящегося в контакте с кварцевыми зёрнами шамота. Повышение преломления в основном обуславливается увеличением содержания в нем окиси свинца. К кристаллическим образованиям, обнаруженным в этом своеобразном контактном материале, относится также бесцветная или слегка

зеленоватая шпинель в виде прекрасно образованных октаэдров и кубиков с $n = 1,799$, что соответствует показателю преломления цинковой шпинели ($ZnO \cdot Al_2O_3$), называемой ганитом.

В наиболее горячих участках глазури на шамоте вместе со шпинелью присутствует также ортосиликат — минерал виллемит (Zn_2SiO_4), образующий здесь тончайшие иголки и узкие призмочки с прямым погасанием. Показатели преломления этого минерала $n_o = 1,695$ и $n_e = 1,715$. Сильный износ шамотного огнеупора, наблюдающийся в подобных условиях, объясняется корродирующим воздействием PbO на шамотный алюмосиликатный материал и образованием легкоплавкого стекла, быстро выплавляющегося из свода вместе с обломками неразъеденного сгнеупора.

Д. С. Белянкин и Я. В. Ключаров, исследовавшие изменения шамотных огнеупоров при воздействии расплавленной торфяной золы в газогенераторах, наблюдали образование сплавленной корочки толщиной 2—3 мм, а также натеков и сталактитов за счет расплавленной золы. В кристаллических сталактитах были обнаружены: плагиоклаз, геленит, авгит, двухкальциевый силикат, муллит и корунд. Взаимодействие шамота и торфяной золы становится заметным, когда температура поднимается до $1100—1200^\circ C$, и интенсивно развивается при температуре выше $1300^\circ C$.

§ 77. Магнезиальные огнеупоры

Магнезиальные огнеупоры являются наиболее распространенным видом основных огнеупорных материалов; они применяются в металлургической, цементной и химической промышленности.

Магнезитовый огнеупор состоит в основном из минералов периклаза (MgO), содержание которого достигает 80—85%, а иногда и более. Этот минерал отличается высокой огнеупорностью ($>2000^\circ C$). Получают его путем обжига природного магнезита ($MgCO_3$), переходящего при температуре выше $650^\circ C$ в тонкодисперсную окись магния, называемую каоустическим магнезитом; при обжиге на $1500—1600^\circ C$ образуется «намертво» обожженный магнезит в виде хорошо окристаллизованного периклаза (MgO), пригодного для изготовления огнеупорных изделий.

Процесс перерождения магнезита в периклаз, детально изученный П. М. Червинским, протекает следующим образом. Диссоциация магнезита в условиях низкотемпературного обжига сопровождается образованием активной окиси магния, обладающей вяжущими свойствами, если ее затворяют на растворах хлористого магния. При более высокотемпературном обжиге окись магния перерождается в менее активный периклаз.

Образующаяся из магнезита окись магния отличается крайне тонкодисперсным строением, что обуславливает пониженное ее

преломление ($n = 1,682$); лишь при повышении температуры структура периклаза начинает уплотняться, и преломление становится нормальным ($n = 1,736$).

На начальных стадиях диссоциации карбоната магния изотропные участки MgO первоначально возникают по периферии зерен $MgCO_3$, а затем постепенно распространяются в глубь кристаллов карбоната, образуя своеобразные псевдоморфозы, сохраняющие внешние очертания исходных кристаллов карбоната.

Характерно также наличие у кристаллов, обожженных до $1000^\circ C$, остаточной анизотропии, проявляющейся в слабой поляризационной окраске в скрещенных николях микроскопа. По мере дальнейшего повышения температуры наряду с перекристаллизацией окиси магния начинается растворение в кристаллах периклаза окислов железа, входящих в незначительном количестве в состав магнезитового огнеупора. При этом образуются твердые растворы двух типов. С одной стороны, окись железа входит в состав кристаллов периклаза в форме магнезиоферрита ($MgFe_2O_4$), обладающего структурой шпинели; эти твердые растворы называются феррито периклазами. С другой стороны, закись железа непосредственно растворяется в периклазе. Такие твердые растворы, имеющие структуру типа каменной соли, называются магнезиовюститами.

А. С. Бережной установил, что другие окислы, содержащиеся в магнезите в незначительном количестве (окись кальция, кремнезем и др.), реагируют между собой и с окисью магния в твердой фазе, причем при более низких температурах первоначально образуются Ca_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 , а при более высоких — монтичеллиты типа $CaMgSiO_4$ и $CaFeSiO_4$.

В процессе службы в мартеновских сталеплавильных печах магнезитовый огнеупор также приобретает характерную зональную структуру.

В холодной, неизменной зоне периклаз образует округлые, реже полигональные зерна; в более крупных зернах наблюдается прекрасно выраженная спайность по кубу (100). Скопления зерен периклаза представляют собой псевдоморфозы по магнезиту. Они находятся или в непосредственном контакте между собой, или же разделяются очень тонкими прослойками бесцветного анизотропного силикатного вещества со средним преломлением $n_{cp} = 1,660$ и крайними значениями показателей $n_g = 1,665$ и $n_p = 1,641$, что отвечает форстериту. По преломлению периклаз соответствует чистым, безжелезистым его разновидностям ($n = 1,736$). Окислы железа, окрашивающие периклаз данной зоны, не входят в его структуру, а являются механическими примесями в нем.

В следующей, переходной зоне отмечается незначительное повышение показателя преломления периклаза до 1,745. По мере дальнейшего продвижения к концу кирпича, обращенному к пла-

вильному пространству печи, преломление периклаза постепенно возрастает параллельно с увеличением концентрации окислов железа в отдельных зонах кирпича.

В силикатной части кирпича также наблюдается ряд глубоких изменений. В составе неизменной зоны суммарное содержание силикатов и окиси железа доходит примерно до 10%; здесь монтичеллит преобладает над форстеритом. В более высокотемпературной зоне общее содержание силикатов резко повышается, достигая около 33%. Монтичеллит концентрируется преимущественно в промежуточных зонах в результате миграции части поступающих из плавильного пространства ионов кальция и замещения ими ионов магния в кирпиче; последние, в свою очередь, перемещаются в противоположном направлении — от более холодных к более горячим участкам огнеупорной кладки.

Возникновение зональной структуры, как и в динасе, приводит к постепенному ослаблению прочности кладки, так как кирпичи чаще всего разрушаются вдоль зональных границ.

Значительно реже применяются, из-за большей их стоимости, огнеупорные материалы из плавленого магнезита. Они отличаются большей чистотой и крупнокристаллическостью слагающего их периклаза. Кристаллы периклаза в плавленом магнезите имеют хорошо развитые трещины спайности, обуславливающие, по мнению некоторых авторов, очень хорошую пластичность этого материала в тонкоизмельченном состоянии и позволяющие изготавливать из него высокопрочные огнеупорные изделия.

1. Хромомагнезитовые огнеупоры. Они получают путем обжига шихты, состоящей из хромитовой руды и спекшегося магнезита. В процессе обжига двухвалентное железо хромшпинелида (хромита) замещается трехвалентным. В хромите Fe^{3+} замещается Mg, при этом образуется магнезиохромит ($MgCr_2O_4$). Однако полностью хромит все же не разлагается, и в структуре кирпичей всегда обнаруживаются зерна остаточного хромита. Кремнезем хромитовой массы образует форстерит и монтичеллит (последний — при добавлении в шихту небольшого количества извести).

Хромомагнезитовые огнеупорные изделия отличаются большей стойкостью, чем обычные магнезитовые кирпичи, что и определило широкое их применение для футеровки зон спекания вращающихся цементных печей и в металлургической промышленности.

2. Шпинелевые огнеупоры. В них главной составляющей является магнезиальная шпинель ($MgAl_2O_4$), изоструктурная с хромитом. Они также относятся к магнезиальным высокотемпературным материалам и характеризуются значительной огнеупорностью и шлакоустойчивостью.

Шпинелевые огнеупоры получают путем обжига смесей технического глинозема или боксита и каустического магнезита (70 : 30). В качестве минерализатора добавляют 2% хромистой

руды. Обжиг ведется при температуре 1600—1650° С. Шпинель образуется в результате твердофазовой реакции. Микроскопическими исследованиями установлено, что полученный таким образом шпинелевый брикет состоит из магнезиальной шпинели (85%), непрореагировавших компонентов (10%) и стекла (5%). Шпинель образует мелкие бесцветные изометрические зерна размером 10—20 мк, с показателем преломления $n = 1,719$.

При синтезе шпинели из бокситов наряду с ней образуются монтичеллит, форстерит, магнезиоферрит и другие минералы, заполняющие промежутки между зернами шпинели.

Шпинелевые брикеты измельчают, добавляют в них до 20% необожженной шихты и обжигают вторично.

После службы в мартеновской печи шпинелевый огнеупор также приобретает зональную структуру: в нем намечается образование трех зон.

1. Наименее измененная зона состоит в основном из бесцветных кристалликов шпинели с $n = 1,725 \div 1,735$ в зависимости от количества окислов железа, образующих твердый раствор в ее решетке.

2. Переходная зона — желтовато-бурого цвета, зерна шпинели имеют преломление $n = 1,745 \div 1,795$. Кристаллы ее находятся в тесном срастании друг с другом. Цементом служит монтичеллит, содержание которого достигает 10—15%.

3. Горячая зона сложена непрозрачными зернами шпинелидов, цементированных буро-желтыми прослойками ферритов кальция и стекла.

Магнезиально-глиноземистая шпинель в основном применяется в качестве связки при изготовлении термостойкого магнезита.

По данным Я. В. Ключарова, более стойким (к воздействию ферритов кальция) является магнезиохромит ($MgCr_2O_4$); магнезиально-глиноземистая шпинель по отношению к этим ферритам менее устойчива.

3. **Форстеритовые огнеупоры.** Они изготавливаются из магнезиальных горных пород типа дунитов, оливинитов, змеевиков-серпентинитов, некоторых разновидностей пироксенитов, тальковых пород и магнезита. Из них наиболее ценным сырьем является ультраосновная магматическая оливинитовая порода.

Форстеритовый огнеупор слагается кристаллами форстерита и периклаза, содержащими многочисленные тончайшие зерна магнетита. После службы в огнеупорной кладке в форстеритовых кирпичках возникают тончайшие прослойки пироксенов диопсид-геденбергитового типа и стекловидное вещество.

§ 78. Циркониевые огнеупоры

К ним относятся огнеупоры, в состав которых входит значительное количество двуокиси циркония ZrO_2 . Сырьевыми материалами являются некоторые горные породы, содержащие циркон ($ZrSiO_4$), бадделеит (ZrO_2) или эвдиалит — $Na_4Ca_2Zr[Si_3O_9]_2$.

Материалы, в основном состоящие из чистой двуокиси циркония, отличаются весьма значительной огнеупорностью ($>2100\text{—}2200^\circ\text{C}$) и большой химической инертностью при высоких температурах. Вследствие того, что двуокись циркония подвергается полиморфным превращениям, сопровождающимся резкими изменениями объема модификаций и растрескиванием огнеупорных изделий, возникает необходимость введения так называемой стабилизирующей добавки (ибо стабилизирующие модификации ZrO_2 более устойчивы к резким изменениям температуры). Наилучшие результаты достигаются при использовании добавок окиси кальция или более сложных — двух- или трехкомпонентных.

Проблема создания высокотермостойких изделий из двуокиси циркония является одной из наиболее важных в современной керамике. Собственно циркониевые изделия, получаемые из концентратов, состоящих из силиката циркония (ZrSiO_4), очень стойки по отношению к расплавленным металлам. Огнеупорность их, однако, уступает материалам, изготовленным из чистой двуокиси циркония.

Циркониево-глиноземистые огнеупоры. Для улучшения качества изделий из плавленного муллита и корундовых огнеупоров весьма эффективно добавление определенных количеств циркониевых концентратов; при выплавке огнеупорных изделий циркон (ZrSiO_4) распадается на кремнезем и двуокись циркония, выделяющаяся в виде кристаллов бадделита. Подобные изделия получили название цирконо-муллитовых и бакорновых (бадделито-корундовых). Они успешно применяются для футеровки бассейнов стекловаренных печей.

§ 79. Портландцемент и глиноземистый цемент

1. Портландцемент. Главнейший строительный материал — портландцемент — получается в результате обжига сырьевых смесей, приготовляемых из глин, известняков, мергелей, иногда доменных шлаков с добавками, содержащими окислы железа и кальция. По химическому составу он близок к доменным шлакам, но отличается от них повышенным содержанием окиси кальция. Во время обжига сырьевых смесей во вращающихся или шахтных печах полное расплавление их не достигается: процесс в печи заканчивается образованием цементного клинкера при расплавлении до 30% от общей массы обжигаемого материала.

Формирование цементного клинкера происходит в сложных физико-химических условиях, в результате чего возникают определенные минералы, при тонком помоле которых и получается порошкообразный портландцемент. Присутствие этих минералов обеспечивает гидравлические вяжущие свойства цемента — способность к схватыванию и твердению в виде бетонов.

По структуре цементный клинкер сходен с некоторыми метаморфическими горными породами — кварцитами, амфиболитами, роговиками. Микроскопическое исследование обнаруживает наличие в нем трех основных минералов: алита, белита и целита. Алит представляет собой β -модификацию Ca_3SiO_5 *; в твердом растворе он содержит в своей кристаллической решетке незначительные количества окиси магния и алюминия, иногда — окиси хрома. В последнем случае кристаллы алита приобретают характерную изумрудно-зеленую окраску (хром-алит). Окислы магния и железа могут входить в структуру алита в крайне ограниченном количестве.

Алит кристаллизуется в форме шестиугольных или прямоугольных табличек, обладающих слабым двупреломлением ($n_g - n_p = 0,005$) и высоким преломлением ($n_g = 1,723$ и $n_p = 1,717$).

Высокое содержание алита в портландцементе обеспечивает хорошую прочность изготавливаемых из него строительных растворов и бетонов. В некоторых случаях кристаллы алита, вследствие наличия в их составе изоморфных примесей, имеют зональную структуру. Последняя особенно хорошо выявляется в полированных шлифах из цементного клинкера после протравливания их поверхности однопроцентным раствором азотной кислоты в этиловом спирте.

Кристаллы алита в отраженном свете имеют окраску от светло-серой до темно-синей или синеваато-серой.

Белит — это β -модификация основного ортосиликата Ca_2SiO_4 ; он также содержит в твердом растворе весьма незначительное количество окиси железа, отчего кристаллы белита приобретают характерную для них буровато-желтую окраску. В отличие от кристаллов алита, зерна белита обычно имеют округлую форму и более сильное двупреломление ($n_g - n_p = 0,018 \div 0,020$), показатели преломления почти такие же, как у алита ($n_g = 1,735$ и $n_p = 1,717$).

В полированных шлифах белит выявляется при действии того же реагента. На кристаллах белита нередки штрихи по одному или нескольким направлениям, а также мелкие включения в виде правильных цепочек или рядов, возникающих вследствие распада твердых растворов ферритов и других примесей при охлаждении клинкера.

Цементы с высоким содержанием белита отличаются замедленным нарастанием механической прочности. Они более стойки к разрушительному действию минерализованных вод и потому применяются в гидротехническом строительстве.

Целит (алюмоферрит кальция) — это минерал переменного состава, представляющий собой твердый раствор двух

* Уточненная формула алита — $51\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ (согласно новейшим данным).

крайних членов $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и $\text{Ca}_8\text{Al}_6\text{Fe}_2\text{O}_{17}$; первый из этих компонентов преобладает в целите в цементах с повышенным содержанием окиси железа, а второй — в цементах с большим содержанием Al_2O_3 . Общее содержание целита в цементе возрастает при увеличении суммарного количества Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Кристаллы целита имеют обычно призматическую или округлую форму, цвет — от светлого до темно-бурого. В клинкере целит заполняет промежутки между зернами алита и белита. В отраженном свете, в силу большей, чем у других минералов клинкера, отражательной способности, целит представляется светлокрашенным.

Алит, белит и целит являются главными составляющими портландцемента, но наряду с ними в нем встречаются также и другие минералы, иногда существенно влияющие на качество цемента. Таковы, например, мелкие изотропные зерна окиси кальция и магнезия, могущие привести к образованию трещин в бетонах.

Содержание не связанной в другие минералы, свободной окиси кальция в портландцементе не должно превышать 1—1,5%, содержание свободной окиси магнезия — 4,5—5%.

Свободная окись кальция (CaO) образует округлые зерна или кубы с высоким показателем преломления ($n = 1,836$). Свободная окись магнезия (MgO) в цементе присутствует в форме минерала периклаза, зерна которого имеют показатель преломления $n = 1,736$.

В отраженном свете наблюдаются следующие виды промежуточного вещества портландцементного клинкера, заполняющего промежутки между кристаллами алита и белита: темное призматическое, представляющее собой трехкальциевый алюминат; светлое призматическое — алюмоферрит кальция; аморфное вещество, не успевшее закристаллизоваться, плюс клинкерное стекло.

Алюминаты кальция, содержащиеся в портландцементе в очень незначительных количествах (3—8%), представлены двумя соединениями:

а) трехкальциевым алюминатом ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_5$), наблюдаемым также в порошках иммерсионных препаратов (изотропные пластинки с $n = 1,710$);

б) пятикальциевым трехалюминатом ($\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$), образующим также изотропные зерна, но с более низким преломлением ($n = 1,608$).

При нарушении режима обжига (недожоге), а также при неправильном составлении сырьевой портландцементной смеси цементный клинкер иногда рассыпается в тонкий порошок. Это явление вызывается превращением кристаллов белита в γ -модификацию двухкальциевого силиката.

При микроскопических исследованиях γ -двухкальциевый силикат наблюдается в виде призматических кристаллов

с совершенной спайностью по одному направлению, с углами погасания до 3° и показателями преломления $n_g = 1,654$ и $n_p = 1,642$.

В длительно вылеживавшихся клинкерах образуются водные алюминаты кальция переменного состава, известные под названием *эпидита*, образующие лучистые стяжения тонких кристаллических иголок (сферолиты) с показателями преломления $n_g = 1,560$ и $n_p = 1,550$. В цементах, подвергшихся действию влажной атмосферной углекислоты, возникают мелкие кристаллы кальцита, имеющие форму ромбоэдров, с $n_0 = 1,658$ и $n_e = 1,486$.

Цементы наивысшего качества получаются тогда, когда структура клинкера наиболее однородна, т. е. когда в нем равномерно чередуются зерна основных минералов — алита и белита. Если же они распределены неравномерно, то качество цемента снижается.

Основные свойства этого важнейшего вяжущего строительного материала определяются именно его химическим и минеральным составом.

При твердении цемента в них образуются различные водные минералы — гидросиликаты кальция, гидроалюминаты кальция, сульфоалюминаты кальция, гидрат окиси кальция и целый ряд других. В большинстве случаев, за исключением последних трех минералов, новообразования носят субмикроскопический, отчасти коллоидный характер и могут быть выявлены лишь специальными методами, например электронной микроскопией. При наличии в твердеющем бетоне или цементе ионов SO_4^{2-} в результате введения гипса для регулирования сроков схватывания вяжущего или же вследствие воздействия на бетон минерализованных морских, речных или грунтовых вод, содержащих сульфат-ион, — часто образуются кристаллы одного или двух видов комплексной соли — сульфоалюмината кальция.

Высокосульфатная форма этого минерала ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$) обладает низким двупреломлением $n_g - n_p = 0,006$, $n_g = 1,464$ и $n_p = 1,458$; в природе она встречается также в виде минерала *эттрингита*. Обычно эта форма образует тонкие длинновытянутые кристаллы игольчатой или призматической формы, что иногда вызывает разрушение цементного камня.

Кристаллы *эттрингита*, возникающие в цементе при высокой концентрации окиси кальция, устойчивы в насыщенном растворе гидрата окиси кальция и мало растворимы в воде.

Низкосульфатная форма упомянутого минерала ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) обладает более сильным двупреломлением: $n_g - n_p = 0,016$. Для нее характерны $n_g = 1,504$ и $n_p = 1,488$. Она образует игольчатые и пластинчатые кристаллы, малоустойчивые и со временем переходящие в высокосульфатную форму.

В составе затвердевшего цементного камня всегда обнаруживаются и остаточные, не успевшие разложиться, зерна минералов клинкера портландцемента.

2. Глиноземистый цемент. Это особый сорт цемента, отличающийся быстрым нарастанием механической прочности, повышенной стойкостью к минерализованным водам и рядом других положительных качеств. Он получается при плавлении в доменных или электрических печах шихты, состоящей из боксита, известняка и железной стружки. Основными носителями гидравлических вяжущих свойств являются моноалюминат кальция (CaAl_2O_4) и метастабильная ромбическая модификация пятикальциевого трехалюмината ($\alpha\text{-Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$).

Моноалюминат образует таблитчатые кристаллы со средним двупреломлением ($n_g - n_p = 0,020$) и показателями преломления $n_g = 1,663$ и $n_p = 1,643$. Часто он встречается в виде тройниковых псевдогексагональных сростаний (рис. 188); $\alpha\text{-Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ образует игольчатые, реже таблитчатые кристаллы бледно-зеленой окраски со



Рис. 188. Структура глиноземистого цемента

слабо выраженным плеохроизмом от бледно-зеленых до светло-голубых тонов, с показателями преломления $n_g = 1,692$ и $n_p = 1,687$.

Кремнезем в глиноземистом цементе с повышенным содержанием окиси кальция образует двухкальциевый силикат, в более глиноземистом — геленит, а окись магния — магнизиальную шпинель; в весьма редких случаях окись магния входит в состав геленита (мелилита).

В цементах с высоким содержанием окиси алюминия нередко наблюдается также кристаллизация алюмината $\alpha\text{-CaAl}_4\text{O}_7$ в виде длинновытянутых призматических кристаллов с сильным двупреломлением ($n_g - n_p = 0,035$), показателями преломления $n_g = 1,652$ и $n_p = 1,617$ и большими углами погасания — до 39° . Наличие этого алюмината в глиноземистом цементе замедляет его твердение.

Двуокись титана, нередко входящая в состав бокситов (до нескольких процентов), в глиноземистом цементе образует минерал перовскит (CaTiO_3).

По наблюдениям П. П. Будникова и И. В. Кравченко, детально изучавших процессы твердения глиноземистого цемента с

добавками различных разновидностей сульфата кальция и определявших природу образующихся при этом минералов, основным продуктом его твердения является двухкальциевый гидроалюминат ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Он образует прочные кристаллические сростки игольчатых и призматических кристаллов. Кроме того, образуется гель ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), заполняющий промежутки между кристаллами гидроалюмината. В некоторых случаях наблюдались также небольшие количества и других гидроалюминатов.

Продукты гидратации $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ образуют характерные сферолиты со свойственной им зональной структурой из нескольких концентрических слоев. Увеличиваясь в размерах, они превращаются в тонкозернистую массу, в которой мельчайшие кристаллики гидроалюмината тесно перемешаны с гелем. Затем гель интенсивно кристаллизуется, образуя прочный кристаллический сросток; в его промежутках располагаются гель и насыщенный раствор гидроалюминатов кальция.

При повышенной температуре ($60\text{--}80^\circ\text{C}$ и более) получают другие продукты гидратации — преимущественно гидрогранаты типа $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, представленные изометрическими кристаллами гранатовидного габитуса с $n = 1,608$. Они не образуют кристаллического сростка, чем и можно объяснить значительное снижение прочности глиноземистого цемента при твердении в условиях повышенной температуры.

Согласно В. А. Тихонову, если те же гидрогранаты удастся получить в форме сложных двойников, образующих сростки по шпинелевому закону, то можно увеличить прочность в условиях гидратации подобных цементов.

В продуктах гидратации смесей алюминатов и различных модификаций сульфата кальция П. П. Будников и И. В. Кравченко установили интенсивное образование комплексной соли — сульфоалюмината кальция, причем при повышенной температуре он образуется в три-четыре раза быстрее, чем при нормальной.

С введением в твердеющий глиноземистый цемент сульфата кальция возникает гидрогранат ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) исключается, так как образуется комплексный сульфоалюминат кальция, кристаллический сросток которого по прочности не уступает сростку из чистых гидроалюминатов. В результате взаимодействия сульфата кальция с алюминатами в твердеющем глиноземистом цементе появляются и высокосульфатный и низкосульфатный сульфоалюмосиликаты кальция.

При малой концентрации окиси кальция в растворе и добавлении к моноалюминату кальция двуводного или полуводного гипса сульфат образует широкие иглы с плоскими концами, сходные с кристаллами гипса; в условиях же повышенной концентрации окиси кальция в растворе и добавлении к алюминатам искусственного ангидрита или эстрихгипса высокосульфатная форма сульфоалюмината кристаллизуется в виде тончайших тесно переплетающихся нитевидных кристаллов.

§ 80. Metallургические шлаки

Металлургическое производство дает ежегодно многие миллионы тонн шлаков, получаемых при выплавке металлов за счет расплавления нерудных минералов, всегда содержащихся в металлургических рудах, и флюсов, добавляемых для придания шлаку легкоплавкости. Кроме того, шлак служит для очистки жидкого металла от нежелательных примесей (серы, фосфора, марганца). Громадное большинство этих шлаков представляет собой силикатные сплавы разнообразного состава, частично находящие применение в различных отраслях народного хозяйства.

Доменные шлаки в гранулированном виде, т. е. после быстрого их охлаждения в особых грануляционных установках, используются для производства различных шлаковых цементов. Путем отливки расплавленных шлаков в изложницы получают шлаковую брусчатку, бордюрные камни, шлаковые блоки и т. д.

Из шлаков также изготавливают шлаковую вату, шлаковое волокно, шлаковую пемзу, которые являются превосходными и дешевыми тепло-, электро- и звукоизоляционными материалами. Богатые окислами фосфора шлаки томасовского процесса применяются в качестве удобрений.

Как и у магматических горных пород, соотношение окислов в химическом составе металлургических шлаков и условия охлаждения определяют их структуру и минеральный состав.

Наибольшее практическое применение получили доменные шлаки, данные о химическом составе которых приведены в табл. 43.

Таблица 43

Химический состав доменных шлаков (в %)

| Компоненты | Доменный кислый | Доменный основной | Доменный высокоглиноземистый |
|--------------------------------|-----------------|-------------------|------------------------------|
| SiO ₂ | 53,60 | 31,94 | 6,78 |
| TiO ₂ | 0,40 | — | 0,34 |
| Al ₂ O ₃ | 13,20 | 12,21 | 46,91 |
| Fe ₂ O ₃ | — | — | 0,79 |
| FeO | 2,70 | 0,90 | 1,15 |
| MnO | 1,00 | 0,32 | — |
| MgO | 2,00 | 0,79 | 0,80 |
| CaO | 26,25 | 51,96 | 42,82 |
| S | 0,40 | 3,32 | 0,47 |

Самыми обычными продуктами кристаллизации основных шлаков являются β -Ca₂SiO₄, твердые его растворы с Mn₂SiO₄ — тефроитом (при повышенном содержании закиси марганца в шлаке), сульфиды CaS ($n = 2,137$), MnS ($n = 2,70$) и др.

Характерные продукты кристаллизации кислых доменных шлаков — это минералы группы мелилита: окерманит, геленит

и их твердые растворы $n\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 \cdot m\text{Ca}_2\text{SiAl}_2\text{O}_7$, волластонит и псевдоволластонит, родонит и др. В доменных высокоглиноземистых шлаках присутствуют алюминаты кальция. При повышенном содержании в них MgO типичным минералом наряду с окерманитом является магнезиальная шпинель (магнезиоферрит).

В 1949 г. Н. А. Тороповым и О. М. Астреевой была предложена классификация доменных шлаков по их минеральному составу, поскольку их использования в той или иной отрасли народного хозяйства. Особо выделяется при этом группа шлаков с повышенным содержанием глинозема, в которых наблюдается первичная кристаллизация алюминатов кальция и магния.

Минеральная классификация доменных шлаков

Группа I. Шлаки, содержащие алюминаты кальция и магния.

А. Шлаки, содержащие γ -двухкальциевый силикат:

- 1) с пятикальциевым трехалюминатом;
- 2) с моноалюминатом кальция.

Б. Шлаки, не содержащие γ -двухкальциевого силиката:

- 1) с пятикальциевым трехалюминатом;
- 2) с моноалюминатом кальция;
- 3) с диалюминатом кальция.

В. Шлаки с магнезиальной шпинелью.

Группа II. Шлаки, не содержащие алюминатов.

А. Шлаки мелилитовые:

- 1) геленитовые;
- 2) окерманитовые.

Б. Шлаки ортосиликатные:

- 1) ортосиликата кальция;
- 2) тефроитовые.

В. Шлаки волластонит-анортитовые:

- 1) волластонитовые;
- 2) анортитовые.

Г. Шлаки родонитовые.

Принадлежность шлака к той или иной подгруппе определяется по наличию минерала, являющегося существенной частью исследуемого шлака и определяющего собой тем самым наиболее важные его технические свойства. Шлаки, не содержащие свободных алюминатов, относятся к самым обычным шлакам черной металлургии.

Отдельные минералы мелилитовой группы обычно рассматриваются как изоморфные смеси двух или большего числа составляющих. Главнейшие компоненты мелилитов — геленит и окерманит. Они смешиваются между собой в любых пропорциях. Минералы мелилитовой группы относятся к тетрагональной сингонии. Морфологически они обычно представлены короткими призмами и табличками. Для них характерна спайность

по одному направлению. Нередко наблюдаются скелетные формы кристаллов, образуемые лучами роста, расходящимися из центра по трем или четырем направлениям. Двупреломление у кристаллов слабое. В скрещенных николях микроскопа обычно наблюдается серая интерференционная окраска; иногда она переходит в аномальную индигово-синюю.

Микроскопические исследования гранулированных доменных шлаков позволяют установить ряд важнейших признаков их микроструктуры; одним из наиболее существенных является соотношение между количествами кристаллов и промежуточного стекла.

Характерна также определенная неоднородность строения отдельных участков шлака — обычно имеются многочисленные мельчайшие неравномерно распределенные включения округлых кристалликов сульфидов кальция и марганца. Нередко каплевидные включения сульфидов являются (как, например, в производстве шлакоситаллов) своеобразными центрами кристаллизации, вокруг которых выделяются кристаллы силикатов.

Вторым элементом неоднородности в гранулированных шлаках являются свили — участки стекла различного химического состава, имеющие различное преломление (табл. 44).

Таблица 44

Содержание стекла и кристаллов в гранулированном шлаке

| Номер шлака | Содержание, % | | Преломление стекла (n) | |
|-------------|---------------|------------|----------------------------|---------|
| | стекла | кристаллов | максимум | минимум |
| 1 | 90 | 10 | 1,616 | 1,598 |
| 2 | 80 | 20 | 1,642 | 1,631 |
| 3 | 95 | 5 | 1,643 | 1,626 |
| 4 | 95 | 5 | 1,642 | 1,634 |

Третьим элементом неоднородности шлаковых стекол является наличие в них обильных газовых включений.

Имеются также вторичные минеральные образования — продукты выветривания шлаков под воздействием влаги и углекислоты атмосферного воздуха. К ним относятся, во-первых, кальцит, образующийся в результате карбонатизации гидрата окиси кальция, а, во-вторых, выделения аморфного кремнезема и глинозема, типа природных минералов аллофанов, возникающих в поверхностных зонах шлаков, подвергающихся воздействию агентов выветривания.

Ортосиликатные шлаки разделяются на чисто кальциевые, содержащие ортосиликаты кальция, обычно сопровождаемые геленитом, и марганцовистые, в которых наблюдается кристаллизация тефрита и твердых его растворов с ортосиликатом кальция.

По химическому составу ортосиликатные шлаки являются более основными, чем геленит-окерманитовые. Они отличаются также и большим относительным содержанием кристаллов. Некоторые основные гранулированные доменные шлаки содержат до 40—50% микрокристаллов. Стекло, входящее в состав основных шлаков, характеризуется более высоким преломлением: n достигает 1,680—1,670. У кристаллов двухкальциевого силиката в основных гранулированных доменных шлаках развит рельеф и обычны округлые очертания. В марганцовистых основных шлаках наблюдается кристаллизация известково-марганцовистых оливинов, состав которых может широко варьировать в пределах изоморфного ряда Mn_2SiO_4 — Ca_2SiO_4 .

Шлаки с двухкальциевым силикатом широко используются в гранулированном виде для производства шлаковых цементов, шлаки же с высоким содержанием закиси марганца для этой цели почти не применяются из-за малой активности. Они могут быть использованы в качестве специальных марганцовистых удобрений и в сварочном деле как флюсы.

Для производства шлаковой брусчатки и других изделий из шлакового литья ортосиликатные основные шлаки вообще не пригодны из-за склонности их к рассыпанию в процессе охлаждения в тонкую пыль — «доменную муку», вследствие полиморфного превращения кристаллов двухкальциевого силиката.

С повышением содержания кремнезема и уменьшением количества окиси кальция в доменных шлаках наблюдается кристаллизация: либо α - $CaSiO_3$ — псевдоволластонита, либо $CaAl_2Si_2O_8$ — анортита, и, наконец, при существенном количестве марганца — $MnSiO_3$ — родонита.

Кристаллизация псевдоволластонита в виде тончайших микролитов игольчатой формы, обладающих сильным двупреломлением и углами погасания около 3° , характерна для кислых доменных шлаков с высоким содержанием SiO_2 и незначительным Al_2O_3 . Эти шлаки применяются для производства нового материала — листового шлакоситалла, оригинальная технология которого разработана в СССР.

Кристаллизация анортита, образующего брусковидные индивиды и характерные двойники, наблюдается в кислых шлаках с одновременным высоким содержанием глинозема, и кремнезема. Кристаллизация метасиликатов марганца и кальция в кислых доменных шлаках, содержащих повышенное количество закиси марганца, происходит в форме тончайших игольчатых кристалликов. Для всех вообще кислых шлаков характерно резкое преобладание стекловидной составляющей над микролитами.

Шлаки псевдоволластонитового и анортитового типов применяются в производстве шлаковых цементов, шлаковой ваты, шлакового литья, шлакоситаллов и стеновых материалов (табл. 45).

Химический состав кислых доменных шлаков

| Шлак | Содержание, % | | | | | |
|-----------------|------------------|--------------------------------|------|-------|------|-------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | CaO | MgO | MnO |
| Волластонитовый | 43,32 | 8,38 | 1,30 | 40,30 | 4,39 | — |
| » | 42,35 | 7,78 | 1,45 | 37,46 | 8,38 | — |
| Анортитовый | 34,00 | 31,62 | 1,69 | 24,35 | 2,43 | 3,40 |
| » | 37,86 | 22,76 | 1,88 | 27,85 | 3,59 | 5,93 |
| Родонитовый | 45,80 | 11,50 | 1,39 | 26,68 | — | 12,53 |
| » | 49,00 | 11,87 | 1,50 | 24,94 | — | 1,87 |

Доменные шлаки, содержащие кристаллические алюминаты кальция: пятикальциевый трехалюминат, моноалюминат и диалюминаты кальция, используются в цементной промышленности для производства ряда быстротвердеющих и высокопрочных цементов. Чем больше в шлаке содержится алюминатов кальция, главным образом моноалюмината CaAl₂O₄, тем лучше гидравлические вяжущие свойства изготовленного из него цемента.

Потенциальным силикатным сырьем следует считать и другие шлаки, получаемые в производстве меди, никеля, свинца. По своему составу эти шлаки существенно отличаются от доменных, что видно из данных табл. 46.

Таблица 46

Химический состав шлаков цветной металлургии

| Шлак | Содержание, % | | | | | | | | | |
|--|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|-------|------|-------|
| | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | FeO | MnO | MgO | CaO | S | ZnO |
| Медеплавильный из отражательной печи . . | 30,16 | — | 7,40 | — | 50,14 | — | 0,80 | 3,30 | 2,60 | 3 45 |
| Медеплавильный из ватержетной печи . | 33,70 | 0,15 | 3,26 | 1,28 | 43,80 | 0,05 | 0,90 | 8,10 | 2,25 | 2,36 |
| Свинцовой плавки | 27,42 | 0,28 | 5,00 | 1,48 | 31,57 | 0,34 | 1,31 | 14,45 | 1,83 | 13,67 |
| Никелевой плавки | 40,44 | 0,50 | 6,70 | 0,16 | 0,69 | 0,06 | 9,40 | 38,57 | — | — |

Н. А. Тороповым и Б. А. Брянцевым был детально изучен минеральный состав шлаков никелевой плавки и констатирована кристаллизация в них минералов типа оливинов, гиперстена, иногда кристобалита; показана возможность использования этих шлаков для производства литых каменных изделий, минерального волокна и некоторых других материалов.

В шлаках медной и свинцовой плавки двухвалентное железо образует ортосиликаты типа фаялита, причем ионы Fe^{2+} изоморфно замещаются Zn^{2+} . А. И. Жилиным было рекомендовано использование шлаков с большим содержанием фаялита для производства литой шлаковой брусчатки. Расплавленный шлак отливается в металлические формы и медленно охлаждается для образования крупнокристаллической структуры.

Весьма своеобразны по химическому и минеральному составу основные томасовские шлаки, отличающиеся высоким содержанием фосфорного ангидрида; они получают при выплавке стали из фосфорных чугунов.

Примерный состав типичного томасовского шлака следующий:

| SiO_2 | TiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | MnO | MgO | CaO | P_2O_5 | S |
|---------|---------|-----------|-----------|-------|-------|-------|----------|------|
| 4,85 | 0,02 | 0,84 | 24,92 | 5,86 | 2,95 | 42,35 | 14,83 | 0,20 |

В составе томасовских шлаков различными исследователями обнаружены следующие минералы:

- силикокарнотит — $3CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2CaO \cdot SiO_2$;
- стэдзит — $3,3(3CaO \cdot P_2O_5) \cdot CaO \cdot 2CaO \cdot SiO_2$;
- томасит — $3CaO \cdot P_2O_5 \cdot 3CaO \cdot 2CaO \cdot SiO_2$;
- нагельшмидит — $7CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2SiO_2$;
- гильгенштокит — $4CaO \cdot P_2O_5$;
- магнетит — $FeFe_2O_4$.

Сланцево-зольные шлаки. Топливные шлаки, получаемые при сжигании горючих сланцев, бурых углей, торфяной золы, находят все большее применение для производства различных шлако-зольных вяжущих материалов и каменного литья. Для этих шлаков характерно повышенное, по сравнению с металлургическими, содержание щелочных окислов, окиси калия и окиси натрия, достигающее 3—4%. При этом обычно окись калия преобладает над окисью натрия.

Согласно исследованиям Д. С. Белянкина, Н. Л. Дилакторского и В. В. Лавина, в сланцево-зольных шлаках наблюдается кристаллизация следующих минералов: плагиоклазов, мелилитов, ортосиликата кальция, пироксенов различного химического состава и, кроме того, постоянно обнаруживается наличие аморфной стекловидной незакристаллизовавшейся промежуточной массы.

В шлаках с повышенным содержанием окиси кальция, представляющих особый интерес для получения вяжущих материалов, обычно образуются ортосиликат кальция и ранкинит ($Ca_3Si_2O_7$). Ортосиликат в шлаках, используемых для каменного литья, нежелателен вследствие склонности таких шлаков

к самопроизвольному рассыпанию в результате превращения ортосиликата из β - в γ -модификацию. Для этих целей, так же как и для производства шлакоситаллов, пригодны более кислые шлаки, с преимущественной кристаллизацией в них мелилитов, плагиоклазов и пироксенов. В более основных шлаках, получающихся, например, при сжигании горючих сланцев, образуются крупные идиоморфные вкрапленники мелилита и крупные скелетные формы роста ортосиликата кальция. Тонкокристаллическая основная масса состоит из тех же минералов с примесью стекла. Скелетные формы ортосиликата кальция нередко начинают расти во внешних зонах вкрапленников мелилита, непрерывно переходя в основную массу шлака.

В стекловидном остатке от формирования обеих кристаллических фаз скапливаются преимущественно окислы железа и щелочные окислы, входящие в состав шлака, и, естественно, остаточный кремнезем.

В более кислых сланцево-зольных шлаках наблюдается формирование кристаллов плагиоклаза, по составу отвечающего примерно битовниту, и волластонита с несколько повышенным, вследствие растворения посторонних примесей, преломлением: в них присутствуют также магнетит и сульфиды. Химический состав пироксена, как видно из табл. 46, резко отличается от состава обычных породообразующих пироксенов, главным образом повышенным содержанием щелочей, с преобладанием калия над натрием.

§ 81. Фарфор

Фарфоровые изделия характеризуются белым цветом, просвечиваемостью, непроницаемостью для газов, твердостью, высокой механической прочностью, стойкостью к резким перепадам температуры и высокой электроизолирующей способностью. Подобное сочетание физико-технических свойств обуславливает широкое и разнообразное применение фарфора в электротехнике, радиоэлектронике, химии, в пищевой промышленности, искусстве и многих других отраслях.

Фарфор изготавливают путем обжига при высокой температуре смесей, состоящих из кварца, каолина и полевого шпата. Примерный состав обычных фарфоровых масс следующий: 50% глины, 25% кварца и 25% полевого шпата. Чаще всего применяются калиевые полевые шпаты (ортотлаз, микроклин), а иногда и кали-натровые. В некоторых случаях в состав фарфора вводят и иные компоненты.

Фарфор обжигают таким образом, чтобы только часть материала оплавлялась и при охлаждении застывала в стекловидном состоянии. Обычно в фарфоре содержится от 40 до 60% стекла.

В процессе обжига исходные компоненты фарфора и продукты их высокотемпературных превращений реагируют между собой лишь частично, и вследствие большой вязкости подвер-

гающихся оплавлению частиц материала фарфоровое стекло очень слабо кристаллизуется.

В работах великого русского ученого М. В. Ломоносова мы находим первые указания на наличие в структуре фарфора кристаллической и стекловидной составляющих. В. И. Вернадский и П. А. Земятченский, растворяя тонкоизмельченный фарфор в плавиковой кислоте, установили, что основным кристаллическим новообразованием в нем является силикат алюминия, содержащий большее количество глинозема, чем природный минерал силлиманит. В дальнейшем было определено, что игольчатые и призматические кристаллы, возникающие в фарфоровом черепке, представляют собой муллит ($Al_6Si_2O_{13}$).

Согласно данным Г. А. Соколова, стекловидная фаза фарфора неоднородна, так как жидкие очень вязкие массы, получающиеся в результате расплавления зерен полевого шпата, при обжиге не успевают полностью растворить в себе остальные составные части (кварц, продукты перерождения глинистого вещества). Под микроскопом наблюдаются более или менее резко оконтуренные участки стекла, соответствующие бывшим зернам полевого шпата, частично закристаллизованные, пронизанные во всех направлениях иглами муллита различной величины. За пределами подобных участков находится стекловатая масса, не вполне однородная, с зачаточной муллитизацией, возникающая вследствие перерождения глинистых частиц.

Большое влияние на свойства электроизоляционного фарфора оказывают количество и размеры пор в черепке, причем замкнутые поры повышают электропроводность изоляторов, а открытые снижают срок их службы из-за накопления в них атмосферной влаги.

Наиболее полную характеристику микроструктуры фарфора, позволяющую оценивать основные свойства черепка, дает микроскопическое исследование в проходящем и отраженном свете. Микроструктурные исследования необходимы также при изучении и контроле качества других видов тонкой керамики — стеатитового фарфора, корундовой и кордиеритовой керамики и т. д.

Что касается минеральных красителей, применяемых в производстве художественных изделий из фарфора, то советскими учеными С. Г. Тумановым и Н. К. Антоневицем предложен ряд синтетических красителей, в состав которых входят различные окрашенные минералы типа рубинов, шпинелей, гранатов и др. Такие красители весьма устойчивы и придают фарфоровым изделиям хорошие декоративные свойства.

Детальное минералогическое исследование С. В. Грум-Гржимайло показало, что по оптическим данным можно успешно контролировать ход реакций при синтезе минеральных красителей, влияние различных температур обжига и добавок на их качество.

Для получения голубовато-синих пигментов С. Г. Тумановым рекомендуются кобальтовые шпинели, состоящие из

$MgAl_2O_4$ и $ZnAl_2O_4$, в кристаллической решетке которых атомы цинка и магния частично изоморфно замещаются кобальтом. Синтез таких шпинелей производится совместным обжигом порошкообразных окислов MgO , ZnO , Al_2O_3 и CoO или соответствующих сплавов этих металлов, диссоциирующих на свободные окислы при нагреве. Оптимальная температура обжига находится в пределах 1300—1350°С, причем процесс образования цветных шпинелей значительно ускоряется при введении в шихту в качестве минерализатора борной кислоты.

Кривые спектрального поглощения шпинелей, окрашенных кобальтом, типичны для иона Co^{2+} , входящего в кристаллическую решетку в четверной координации, что подтверждает изоморфный характер замещения Mg^{2+} или Zn^{2+} ионами Co^{2+} . Это замещение, помимо окрашивания шпинелей, повышает их показатели преломления. Так, если у чисто магнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) $n = 1,719$, то у шпинели состава $Mg_{0,9}Co_{0,1}Al_2O_4$ величина n повышается до 1,736.

Для получения минеральных красителей различных оттенков красного цвета синтезируются кристаллы, образующиеся при совместном обжиге окиси алюминия и окиси хрома, кристаллизующиеся в гексагональной сингонии. Слабо-розовая окраска пигментов при содержании 0,5—1,2% Cr_2O_3 усиливается с повышением количества этого окисла в шихте, достигая наибольшей интенсивности при десятипроцентном его содержании. При дальнейшем увеличении количества Cr_2O_3 окраска пигментов сначала переходит в светло-зеленую, а затем в темно-зеленую. В качестве зеленого красителя был испробован также искусственный хромовый гранат-уваровит состава $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ с $n = 1,883$. Кривая спектрального поглощения этого граната полностью соответствует кривой природного уваровита.

В керамической промышленности в качестве розового красителя применяется синтетический марганцовистый рубин, состоящий из кристаллов окиси алюминия с растворенной в них окисью марганца. Так, образец марганцовистого рубина, содержащий 1,9% MnO , состоял из плеохроичных зерен корунда розового цвета, пластинчатой и округлой формы, с показателями преломления ($n_0 = 1,780$ и $n = 1,772$) более высокими, чем у чистого корунда. Кривая спектрального поглощения этого корунда имеет максимум, характерный для трехвалентного марганца.

В настоящее время советским исследователям удалось значительно расширить палитру подглазурных минеральных красок, доведя ее до сорока различных тонов.

§ 82. Абразивный электрокорунд

Искусственный корунд, получаемый путем электроплавки, представляет собой наиболее распространенный материал для изготовления абразивных порошков и инструментов. Твердые

и прочные зерна корунда с острыми режущими краями обуславливают высокие абразивные качества порошков и изделий. При выплавке электрокорунда получаются крупные блоки, весьма неоднородные как по химическому, так и по минеральному составу.

При изучении структуры корундового блока Н. Е. Филоненко было установлено, что в его центре электрокорунд окрашен в розовый или винно-желтый цвет, а к периферии окраска становится коричневой и, наконец, черной. Внизу блока расположен слой ферросилиция, а над ним — электрокорунд серого цвета с крупными вкраплениями ферросилиция. В верхней части блока находится усадочная раковина, дно которой выстлано крупными кристаллами корунда, окрашенными в различные тона — от бледно-розового до черного. Раковина покрыта пленкой темно-коричневого, серого или черного цвета.

По направлению от центра блока к периферии снижается количество корунда и уменьшаются размеры его кристаллов. Содержание примесей SiO_2 , TiO_2 , CaO , наоборот, увеличивается к периферии, что и вызывает ухудшение качества корунда по сравнению с корундом из центральных участков отливки. В центре блока корунд кристаллизуется в виде толстых таблиц и ромбоздров, окрашенных в розовый или винно-желтый цвет. Эта его разновидность обладает высокими абразивными и керамическими свойствами. К периферии блока корунд кристаллизуется в виде мелких пластинчатых кристаллов с большим количеством примесей муллита, ильменита, стекла, а по бокам и сверху блока — в виде тонких удлинённых пластинок и игл (вследствие разного охлаждения этих частей блока).

Кремнезем, входящий в состав корундового блока, не только понижает качество абразивного материала, образуя менее твердые, чем корунд, минералы, но и уменьшает содержание глинозема, входя в состав таких минералов, как муллит и анортит.

В настоящее время считают более рациональным вести плавку с расчетом связывания всего кремнезема в анортит, так как в этом соединении относительно меньше глинозема, что приводит к повышению общего содержания корунда. Наряду с анортитом окись кальция в корундовом блоке образует гексаалюминат состава $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ с показателями преломления $n_0 = 1,757$ и $n_z = 1,570$, несколько повышающимися при растворении в нем окислов титана. Окраска при этом может быть от светло-синей до светло-зеленой. Абразивная способность такого алюмината значительно ниже, чем чистого корунда.

При выплавке особо чистых белых разновидностей корунда в качестве сырья применяют уже не бокситы, а техническую окись алюминия, получаемую химическим путем. Так как эта окись всегда содержит то или иное количество щелочных окисей, преимущественно окиси натрия, то в белом корунде соответственно наблюдается кристаллизация $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, иногда называемого β -глиноземом. Присутствие кристаллов этого

алюмината в абразивном корунде нежелательно из-за недостаточной его твердости и низкой абразивной способности. По оптическим свойствам кристаллы $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ резко отличаются от корунда; для них $n_o = 1,680$ и $n_e = 1,640$.

Как показало исследование, произведенное Н. Е. Филоненко, для получения керамических связок, обеспечивающих высокие механические свойства абразивного инструмента, необходимо подбирать составы, в процессе обжига превращающиеся в расплавляющееся стекло, активно растворяющее корунд с сохранением своей стекловидной структуры или с образованием контактных минералов, не нарушающих общего стекловидного строения связки абразивного инструмента.

Растворение в керамической связке при обжиге до 4% корунда является положительным фактором, повышающим механическую прочность абразивного черепка. Минералом, кристаллизацией которого на контакте связки с абразивным зерном повышает прочность абразивного инструмента, является магнезиальная шпинель, октаэдрические кристаллы ее могут достигать размеров 10—20 мк.

Кристаллизация таких минералов, как анортит, кордиерит, муллит и нефелин, выделяющихся преимущественно в стекле, а не на контактах последнего с корундовыми зёрнами, приводит к снижению качества абразивного инструмента.

§ 83. Корундовая керамика

Корундовая керамика характеризуется хорошими диэлектрическими свойствами, высокой устойчивостью к резким изменениям температуры, тугоплавкостью и твердостью. Она широко применяется в радиотехнике, для изготовления изоляторов запальных свечей авто- и авиамоторов, лабораторных и производственных тиглей, абразивного инструмента и т. д.

Электроплавленный белый корунд — корайс — выплавляют из технического глинозема, представляющего собой гонкодисперсную окись алюминия, получаемую прокаливанием ее гидратов при повышенной температуре.

Технический глинозем состоит из тонких сростков типа сферолитов, образуемых тончайшими кристаллами окиси алюминия. Сферолиты эти имеют сложный минеральный состав. В них под микроскопом обнаруживаются как безводные формы окиси алюминия (α , β , γ и другие), так и гидраты (гидраргиллит и отчасти бемит), что обуславливает весьма широкие пределы колебаний суммарного преломления этих агрегатов ($n = 1,550 \div 1,748$). С уменьшением количества воды в образце в общем возрастает процент агрегатов с более высоким преломлением.

Для керамики из технического глинозема характерно наличие в кристаллах корунда мелких стекловидных и газовых включений. Нередко при этом пузырьки газа находятся внутри

включений стекла, имеющих правильные гексагональные очертания, повторяющие внешние очертания включающего кристалла. Микроструктура подобной керамики более четко проявляется в отраженном свете, ибо в проходящем свете стекловидная связка почти неразличима вследствие взаимного перекрывания зерен корунда при толщине шлифа 0,03—0,04 мм.

В настоящее время методом горячего прессования при повышенной температуре получают керамические изделия (пластинки, колбы, линзы) из совершенно прозрачного поликристаллического корунда, находящие применение в технической оптике.

§ 84. Радиокерамические материалы

В последние десятилетия в соответствии с требованиями современной радиотехники и электроники стали широко применяться новые радиокерамические материалы. В Советском Союзе эти материалы в основном разрабатывались Г. И. Сканави, Н. П. Богородицким, А. И. Августинником и др.

В зависимости от технического назначения радиокерамические материалы разделяются на три класса.

1. Материалы с диэлектрической проницаемостью менее десяти, используемые главным образом для изготовления установочных радиодеталей. Они применяются также для производства высокочастотных конденсаторов низкого и высокого напряжения с положительным температурным коэффициентом емкости.

Ниже более подробно рассматриваются различные представители радиокерамики этого класса: стеатитовой, корундовой, цельзиановой, кордиеритовой и т. д.

2. Материалы с повышенным и высоким значением диэлектрической проницаемости — выше двенадцати, применяемые для получения высокочастотных конденсаторных материалов на основе различных титанатов, цирконатов, станнатов, рутила, перовскита, ильменита, титановой шпинели и др.

3. Низкочастотные радиокерамические материалы со сверхвысокой диэлектрической проницаемостью, в которых значение диэлектрической проницаемости может достигать свыше десятков тысяч. Физические их свойства специфичны. Из них наибольшее распространение приобрели материалы на основе титаната бария (BaTiO_3), кристаллизующегося в структуре перовскита, титанатов стронция и свинца, метаниобата свинца и их взаимных твердых растворов, получение которых не представляет столь больших технологических трудностей, как у стехиометрических соединений. Сегнетокерамика применяется для изготовления низкочастотных конденсаторов, пьезоэлементов и нелинейных конденсаторов.

К радиокерамическим материалам, области применения которых весьма широко и непрерывно развиваются, предъявляются

очень жесткие технологические и эксплуатационные требования: высокая чистота сырьевых материалов, их хорошая реакционная способность, хорошие электрические и механические показатели. Специальные требования заключаются в наличии достаточно широкого температурного интервала спекания при относительно невысоких температурах обжига, стабильного коэффициента усадки, небольших величин коэффициента термического расширения и в отсутствии деформаций при обжиге деталей. Жесткие требования предъявляются также в отношении сохранения минимальной пористости и точности размеров деталей, получаемых путем шлифования.

В структурном отношении все изделия оцениваются по размерам зерен кристаллических фаз, цементирующего межкристаллитного стекла и газовых пор.

Технологический процесс получения радиокерамики сложен.

Минеральный состав установочной радиокерамики весьма разнообразен и представлен в основном различными силикатами и окислами (табл. 47).

Широкое применение находят изделия изоляционной радиокерамики

Таблица 47
Физические и кристаллографические свойства минералов установочной радиокерамики

| Название минерала | Формула | Сингония (система) | Относительная диэлектрическая проницаемость | Тангенс угла диэлектрических потерь (tg δ ₁₀₀) при частоте 1 МГц | Удельный вес | Показатели светопрозрачности | | Температура плавления, °С | | | | | | | |
|----------------------------------|---|---|---|--|---------------------------|------------------------------|-------------------------|---|--------------------------------------|---|-----------------|------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | | | | | n _г | n _п | | | | | | | | |
| Корунд Мулит Клиноэнстатит | α-Al ₂ O ₃ 3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ MgSiO ₃ | Тригональная Ромбическая Моноклиная | 10-12 7 7 | 1-2 5-10 ~3 | 3,99 3,23 3,21-3,28 | 1,767 1,654 1,660 | 1,760 1,642 1,651 | 2050 1910 1557 (с разло- жением) 1940 1900 1740 ~1800 1550 54 2800 2135 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | Волластонит Форстерит Цельзиан | CaSiO ₃ Mg ₂ SiO ₄ BaAl ₁₀ Si ₁₂ O ₂₈ | 5 7 6,5-7 | ~3 1-3 1-2 | 2,8-2,9 3,32 3,31-3,37 | 1,631 1,670 1,594 | 1,616 1,637 1,584 |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| Периклаз Шпинель | MgO MgAl ₁₀ | ~3 8 | ~3 3,5 | 1,718 1,730 | — — | | | | | | | | | | |

сложного минерального состава: шпинель-форстеритовые, шпинель-сподуменовые, шпинель-кордиеритовые, цирконо-муллитовые, корундо-муллитовые (радиофарфор) и другие, в которых сочетаются ценные качества каждой из фаз, участвующих в формировании структуры изделия в целом и обеспечивающих требования, предъявляемые к его электрическим и механическим свойствам.

1. Высокочастотные конденсаторные материалы. Они отличаются повышенным значением диэлектрической постоянной.

Таблица 48

Искусственные минералы, входящие в состав конденсаторной керамики

| Формула минерала | Тип кристаллической структуры | ϵ' при 20° С | $T\epsilon \cdot 10^6$, град ⁻¹ при 20—-80° С | $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$ при $f = 110^6$ эц. 20° С | Температура спекания, °С |
|----------------------------------|--|-----------------------|---|---|--------------------------|
| TiO ₂ | Рутил | 90 | -800 | 10 | 1450 |
| CaTiO ₃ | Перовскит (с моноклинным смещением осей) | 150 | -1500 | 3 | 1500 |
| SrTiO ₃ | Перовскит (кубический) | 250 | -2500 | 3 | 1600 |
| BaZrO ₃ | То же | 38 | -350 | - | 1800 |
| ZrTiO ₄ | Перовскит (ромбический) | 40 | -100 | 5 | 1750 |
| BaSnO ₃ | Перовскит (кубический) | 22 | Отрицательный | - | 1700 |
| Mg ₂ TiO ₄ | Шпинель | 14 | +60 | 3 | 1450 |
| NiTiO ₃ | Ильменит | 18 | +30 | 4 | 1500 |
| CaZrO ₃ | Перовскит (с моноклинным смещением осей) | 25 | +50 | 3 | 1500 |
| SrZrO ₃ | Перовскит (кубический) | 30 | +100 | 5 | 1600 |
| CaSnO ₃ | Перовскит (моноклинный) | 14 | +110 | 5 | 1600 |

В табл. 47 и 48 приведены основные физические свойства минералов, образующих конденсаторную керамику.

Радиокерамические материалы рассматриваемого класса обычно слагаются взаимными твердыми растворами титанатов, цирконатов, станнатов; шихта в зависимости от технических требований изготавливается с различным соотношением компонентов. При обжиге вводятся незначительные количества добавок в количестве минерализаторов процесса обжига, стабилизаторов электрических и механических свойств материалов и изделий, а также для образования легкоплавкой связки. Для этих целей применяются бентонитовые глины, окислы бария и стронция, двуокись циркония и т. д.

Из конденсаторных материалов данного класса наибольшее применение получили бадделитовая, перовскит-цирконатная и перовскит-шпинелевая керамика.

Основной технологической особенностью керамики, содержащей двуокись титана, является необходимость в окислительном обжиге, так как в восстановительной атмосфере печи титан частично переходит в трехвалентное состояние, что резко сказывается на изменении минерального состава и физических свойств материала.

2. Сегнетоэлектрики, или материалы со сверхвысокой диэлектрической проницаемостью. Сегнетоэлектрики — это вещества, обладающие в определенном интервале температур спонтанной электрической поляризацией в отсутствие внешнего электрического поля.

Для сегнетоэлектриков характерна доменная структура, состоящая из областей с различными направлениями спонтанной кристаллизации. Им присуща относительная диэлектрическая проницаемость, достигающая значений в несколько десятков тысяч единиц.

Температура, при которой происходит переход в сегнетоэлектрическое состояние, носит название точки Кюри; в этой точке температурная зависимость ϵ' проходит через максимум.

Материалы данного типа широко применяются для изготовления конденсаторов с большой удельной емкостью. В технике используются также пьезоэлектрические свойства минералов, входящих в состав сегнетоэлектрических материалов, для измерения давлений, ускорений и вибраций.

Сегнетоэлектрики с прямоугольной петлей гистерезиса могут быть использованы для изготовления ячеек памяти в электронно-вычислительной технике.

Основными искусственными минералами — сегнетоэлектриками являются метатитанат бария (BaTiO_3), метатитанаты стронция и свинца (SrTiO_3 и PbTiO_3), метаниобат свинца (PbNb_2O_5) и, особенно, материалы на основе их твердых растворов. Последние легче могут быть получены различными технологическими приемами, причем электрические их свойства оказываются более стабильными.

Образование твердых растворов приводит к смещению точки Кюри, что в ряде случаев дает технические преимущества при конструировании пьезоаппаратуры и т. д. Существенным является метод регулирования электрических свойств твердых растворов путем введения малых добавок окислов к основной кристаллической фазе, например окислов циркония или висмута к титанату бария.

Второй класс сегнетоэлектрической керамики представлен кристаллами, образуемыми твердыми растворами титанатов стронция, кальция и бария. Точка Кюри для этих кристаллов находится в области средних температур (до 600°C).

Особый материал представляют сегнетоэлектрики на основе твердых растворов в системе титанат—титанат висмута; иногда эти кристаллы называют стронций-висмутовым титанатом.

В качестве пьезокерамического наибольшее распространение получил материал на основе BaTiO_3 с добавками окиси алюминия.

4. Керамические магнитные материалы. В течение последних двух десятилетий в самых разнообразных областях радиоэлектроники нашли широкое применение новые материалы—ферриты. Они используются в качестве постоянных магнитов, в радиотелевизионной аппаратуре, в логических схемах, в вычислительных машинах, в антенноволновой технике и т. д.

Простые ферриты, или моноферриты с общей химической формулой $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ могут быть синтезированы из окиси железа и окислов двухвалентных металлов Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . Ферриты, содержащие двухвалентные ионы с радиусом от 0,44 до 1,1 Å, кристаллизуются в кубической сингонии в структурном типе шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; если катионы имеют размеры, большие или меньшие указанного предела, то сингония будет гексагональной или ромбической.

Ферриты со структурой кубического типа получили название шпинелидов. В качестве материалов, обеспечивающих разнообразные электрические и магнитные свойства, используются твердые растворы простых ферритов, представленные никельцинковыми, марганец-цинковыми, магниемарганцевыми, медномарганцевыми и другими системами шпинелидов.

Кроме шпинелидов, используются ферриты со структурой граната, химический состав которых выражается формулой $3\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$, где Me—один из редкоземельных металлов: Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sm или Y, а также гексаферрит бария ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) и гексаферрит свинца, имеющие гексагональную кристаллическую решетку.

Некоторые ферриты с общей химической формулой $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, где Me—Ba, Sr и т. д., кристаллизуются в решетке типа перовскита.

Исходными веществами для производства ферритов служат окислы, соли, гидроокислы. При этом наиболее простой и распространенной является окисная технология. После тщательного перемешивания смесь окислов подвергается частичной ферритизации при температуре 800—1100°С, после чего шихта становится пригодной для оформления ее в изделия.

Более сложен способ получения ферритов, заключающийся в совместном осаждении солей или гидроокислов с последующим термическим их разложением. Возможно изготовление ферритов из солей типа шенитов (сульфатов), в кристаллической решетке которых уже до обжига в исходном гидрате сернокислой соли ионы металлов распределены равномерно и при термическом

разложении образуется твердый раствор окислов без диффузии ионов металлов; поэтому он в высокой степени однороден.

Ферриты, приготовленные любым из указанных выше способов, имеют поликристаллическую структуру. Состав кристаллитной фазы, размеры и состав межкристаллитной фазы, наличие и состав второй фазы, форма и размер кристаллитов, дефекты кристаллической решетки, наличие и распределение вакансий, распределение катионов по подрешеткам — оказывают решающее влияние на магнитные характеристики ферритов. В процессе их изготовления целый ряд факторов вносит свой вклад в формирование кристаллической структуры.

Большую роль играет качество исходного сырья, которое зависит от способа получения и определяется наличием микропримесей, дисперсностью и иными факторами.

Основным окислом, входящим во все ферриты, является окись железа Fe_2O_3 , существующая в двух модификациях: α и γ . Гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) имеет ромбоэдрическую структуру и ферромагнитными свойствами не обладает. Модификация $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ферромагнитна и имеет шпинельную структуру. Модификация используемой окиси железа оказывает значительное влияние на свойства ферритов.

Обжиг ферритов производится в муфельных печах при температуре 1250—1400° С в атмосфере воздуха или в специальных печах в вакууме либо в атмосфере азота, аргона, кислорода. В процессе синтеза образуются твердые растворы ферритов. При этом каждый кристаллит ферритового материала содержит все компоненты в одинаковых соотношениях.

Режим синтеза — температура изотермической выдержки, скорость подъема температуры в печи, скорость охлаждения, состав атмосферы — определяет условия формирования кристалликов.

Магнитные свойства некоторых ферритов во многом зависят от скорости охлаждения. Фазовый состав феррита, распределение катионов в подрешетках, валентность катионов будут определяться режимами охлаждения.

Так, например, в ферритах, содержащих марганец, соотношение ионов Mn различной валентности сказывается на свойствах материала. Для того чтобы при охлаждении предотвратить дальнейшее окисление Mn^{2+} в Mn^{3+} и сохранить феррит в метастабильном состоянии, т. е. с тем распределением катионов и вакансий, которое имеет место при высокой температуре, образцы подвергают закалке.

Двухвалентных ионов железа в феррите образуется тем больше, чем выше температура спекания, чем больше избыток окиси железа и ниже парциальное давление кислорода.

В промышленности используются, как правило, однофазные ферриты. Появление второй фазы в виде $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO , твердого раствора ZnO в NiO и других в межкристаллитных прослойках

зерен основной фазы может наблюдаться при определенных условиях. В некоторых случаях вторая немагнитная фаза даже вводится в феррит в виде мельчайших равномерных включений, чтобы задержать движение доменных стенок при перемагничивании ферритных образцов.

Рядом преимуществ по сравнению с поликристаллическими веществами обладают монокристаллы ферритов. Однако трудоемкость технологии выращивания монокристаллов еще не позволяет использовать их для массового выпуска ферритовых изделий. В настоящее время удается выращивать монокристаллы ферритов Mn, Co, Ni, Zn, Mg—Mn, Mn—Zn, Ni—Zn.

Технология изготовления монокристаллов основывается на кристаллизации их из расплава: в качестве последнего употребляют тетраборнокислый натрий или окись свинца. Монокристаллы выращиваются путем растворения маточного расплава. Выращивание монокристаллов производят также в установке типа Вернейля, где шихта непрерывно поступает через зону пламени на жаропрочную свечу, на которой происходит рост монокристаллов. В этом случае полученные монокристаллы отличаются высокой степенью чистоты и стабильностью физико-технических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Астреева О. М. Петрография вяжущих материалов. Госстройиздат, 1959.
2. Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. Изд-во АН СССР, 1961.
3. Белянкин Д. С., Торопов Н. А., Лапин В. В. Физико-химические системы силикатной технологии. Промстройиздат, 1954.
4. Белянкин Д. С., Иванов Б. В., Лапин В. В. Петрография технического камня. Изд-во АН СССР, 1952.
5. Бетехтин А. Г. Курс минералогии, Госгеолиздат, 1954.
6. Булак Л. Н., Никулина Л. Н. Кристаллооптический анализ. Изд. ЛТИ имени Ленсовета, 1967.
7. Булах А. Г. Методы термодинамики в минералогии. «Недра», 1968.
8. Гаврусевич Б. А. Основы общей геохимии. «Недра», 1968.
9. Григорьев Д. П. Основы конституции минералов. «Недра», 1966.
10. Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Изд. Львовского университета, 1961.
11. Жданов Г. С. Физика твердого тела. Изд. МГУ, 1961.
12. Инслей Г., Фрешетт В. Д. Микроскопия керамики и цемента. ИЛ, 1959.
13. Карякин Л. И. Петрография огнеупоров. Metallurgizdat, Харьков, 1962.
14. Керн Р., Вайсброд А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. «Мир», 1966.
15. Козлова О. Г. Рост кристаллов. Изд. МГУ, 1967.
16. Коллектив авторов. Современные методы минералогического исследования. Ч. I, «Наука», 1968; ч. II, 1969.
17. Костов И. Кристаллография. «Мир», 1965.
18. Лазаренко Е. К. Курс минералогии. «Высшая школа», 1963.
19. Ларионов А. К., Ананьев В. П. Основы минералогии, петрографии и геологии. «Высшая школа», 1969.
20. Лейтвейн Ф., Зоммер-Кулачевски М. Кристаллография, Сокращенный перев. с нем. «Высшая школа», 1968.
21. Малахов А. А. Краткий курс общей геологии. «Высшая школа», 1969.
22. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. «Наукова думка», Киев, 1966.
23. Попов Г. М., Шафрановский И. И. Кристаллография. «Высшая школа», 1964.
24. Татарский В. Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов. «Недра», 1965.
25. Торопов Н. А. Химия цементов. Госстройиздат, 1956.
26. Торопов Н. А., Барзаковский В. П. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. Изд-во АН СССР, 1963.
27. Торопов Н. А., Булак Л. Н. Лабораторный практикум по минералогии. Стройиздат, 1969.
28. Файф У. Введение в геохимию твердого тела. «Мир», 1967.
29. Шафрановский И. И. Кристаллы минералов. Изд. ЛГУ, 1957.
30. Юшко С. А., Юшко-Захарова О. Е., Лебедева С. И., Максимюк И. Е. Диагностические свойства рудных минералов. «Недра», 1969.

УКАЗАТЕЛЬ МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД

А

Авантюрин 270
 Авгит 299
 Агалит 307
 Агальматолит 308
 Агат 272
 Адуляр 319
 Азурит 338
 Аквамарин 294
 Акмит 300
 Актинолит 303
 Алаомозит 460
 Алебастр 345
 Алит 472
 Аллиты 398
 Аллофан 313
 Алмаз 244
 Алунд 262
 ✓ Алунит 344
 Альбит 322
 Альмандин 287
 Аляскит 378
 Амазонит 320
 Амазонский камень 320
 Амезит 314
 Аметист 269
 Амиант 304
 Амфиболит 421
 Амфиболы, группа 302
 Анатаз 273
 Анауксит 309
 Ангидрит 343
 Англезит 342
 Андалузит 289
 Андезин 321
 Андезит 370
 Андродит 287
 Анортит 323
 Анортозит 369
 Антигорит 314
 Антимонит 257
 Антофиллит 305
 Антрацит 412
 ✓ Апатит 330
 Аплит 374

Арагонит 333
 ✓ Аргентит 75
 Аргиллит 397
 Аркозы 393
 Арсенопирит 256
 Аспидные сланцы 398
 Асфальт 413
 Афвиллит 64

Б

Бадделеит 461, 470
 Базальт 369
 Баотит 84
 Барит 341
 Белит 472
 Бемит 279
 Бенитоит 84
 Бентонит 397, 400
 Берилл 294
 Биотит 306
 Битовнит 321
 Битуминозный сланец 413
 Бобовая руда 411
 ✓ Боксит 398
 Боллас 244
 Борацит 328
 Борт 244
 Брекчия 391
 Бронзит 297
 Брошантит 172
 Брукит 273
 Брусит 278
 Бура 328
 Бурый железняк 277
 Бурый уголь 412

В

Валуны 391
 Вермикулит 316
 Виллемит 467
 Висмутин 258
 Витерит 337
 Волластонит 301
 Волосатик 270

Вольфрамит 339
Воробьевит 294
Восточный аметист 262
— изумруд 262
— топаз 262
Вулканический туф 374
Вулканическое стекло 374
Вульфенит 117
Вюрцит 251

Г

Габбро 368
Галенит 252
Галит 348, 401
Галлуазит 311
Галька 391
Ганит 467
Гармотом 326
Геденбергит 298
Гейзерит 408
Гейландит 326
Геленит 294, 278
Гелиотроп 272
Гематит 263
Гетит 276
Гиацинт 288
Гиббсит 278
Гидраргиллит 278
Гидрорацит 329
Гидрогетит 277
Гидрогранаты 476
Гиперстен 298
Гипс 345
Глауберова соль 344
Глауконит 316
Глинистый железняк 411
Глинистые сланцы 397, 398
— известняки 407
Глины 395
Глыбы 391
Гнейс 419
Горная мука 408
— смола 413
Горный воск 413
— лен 315
— хрусталь 269
Гороховый камень 406
Гортонолит 285
Горшечный камень 307
Горючий сланец 398, 413
Гравий 391
Граната, группа 285
Гранит 372
Гранитоид 373
Гранодиорит 373
Граувакковые песчаники 393
Графит 245
Графитовый сланец 420
Грейзен 423

Грифельный сланец 398
Гроссуляр 287
Гюбнерит 339

Д

Девитрит 459
Десмин 326
Диабаз 370
Диаспор 275
Диатомит 408
Диккит 309, 311
Диопсид 298
Диоптаз 117
Диорит 370
Дистен 289
Доломит (горная порода) 406
Доломит (минерал) 335
Дравит 296
Дресва 391
Дунит 367

Ж

Железная слюдка 263
— сметана 263
Жировик 307

З

Зеленокаменные породы 371
Змеевик 314
Золото 247

И

Игольчатая железная руда 276
Известняк 403
Изумруд 294
Икряной камень 406
Ильменит 266
Инфузорная земля 408
Исландский шпат 332

К

Каменная соль 349, 401
Калиевая селитра 346
Кальцит 332
Каменный уголь 412
Каолин 396
Каолинит 309
Карбонадо 244
Карборунд 74
Карельский порфир 433
Карналлит 351
Карнегиит 59
Касситерит 274
Каустобиолиты 411
Кварц 269
Кварцевый диорит 373
— порфир 373
Кварцит 393, 422
Кварцитовый сланец 420

Кианит 289
Кизельгур 408
Кимберлит 367
Киноварь 257
Клевеландит 322
Клеофан 251
Клинохлор 314
Кнебелит 285
Конгломерат 391
Коралловая руда 257
Кордиерит 295
Корунд 261
Коусит 269
Кошачий глаз 270
Красный железняк 263
Кремень 272
Криолит 351
Кристобалит 273, 462
Купрошеелит 340

Л

Лабрадор 322
Лабрадорит 369
Лазурит 325
Латерит 399
Ледяной шпат 319
Лейкосапфир 262
Лейцит 325
Лепидомелан 378
Лептохлорит 314
Лёсс 394
Лигнит 412
Лимонит 277
Липарит 373
Литографский камень 406
Лунный камень 319
Ляпис-лазурь 325

М

Магнезиоферрит 478
Магнезит 334
Магнетит 265
Малахит 338
Марказит 254
Марматит 251
Мартит 263
Медная зелень 338
— синь 338
Медь 247
Меймечит 367
Мел 405
Мелилит 293, 478
Мельниковит 254
Мергелистый суглинок 394
Мергель 397, 407
Метагаллуазит 311
Метагерманат меди (синтетический)
84
Метаниобат свинца 121

Метатитанат бария 121
Миаскит 378
Мигматит 417
Микроклин 320
Миларит 84
Миллерит 79
Милонит 418
Мирабилит 344
Молибденит 258
Молочный кварц 270
Моноалюминат кальция 475
Монотермит 311
Монтчеллит 285
Монтмориллонит 312
Морион 269
Мрамор 421
Муллит 460, 465
Мусковит 306
Мыльный камень 307

Н

Наждак 262
Накрит 309, 311
Натровая селитра 347
Натровый камень 326
Натролит 326
Нефелин 324
Нефелиновый сиенит 378
Нефрит 303, 304
Нефть 413
Никелин 74
Нонтронит 312
Норит 369

О

Обсидиан 374
Обыкновенная роговая обманка 304
Овручский кварцит 433
Озокерит 413
Окерманит 294, 478
Оливин 285
Оливина, группа 284
Оливинит 366
Олигоклаз 321
Оникс 272
Опал 280
Опока 409
Орлец 301
Ортоклаз 319
Ортофир 371
Ортохлорит 314
Офит 314
Оямалит 158

П

Пагодит 308
Пегматит 195, 374
Пеннин 314

Перидот 285
Перидотит 367
Периклаз 264, 467, 469
Перовскит 267
Песок 392
Песчаник 393
Пехштейн 374
Пикотит 264
Пикрит 367
✓ Пирит 253
Пироксена, группа 297
Пироксенит 367
Пироксмангит 84
✓ Пиролозит 275
Пирониобат кадмия 121
Пироп 287
Пирофиллит 308
Пирротин 250
Плавиковый шпат 350
Плагиоклазы 321
Плазма 272
Платина 246
Платтнерит 75
Плеонаст 264
Полевые шпаты, группа 318
Полианит 75
Полировальный сланец 409
Полуопаз 280
Порфирит 371
Празем 270
Псевдоволластонит 463, 480
Пушчолан 374
Пятикальциевый алюминат 473

Р

Радиолярит 408
Ракушечник 405
Ратовкит 350
Раухтопаз 269
Репетекский гипс 345
Риолит 373
Роговик 417
Роговообманковый сланец 421
Родонит 301
Рубеллит 296
Рубин 262
Рубин-балэ 264
Рутил 273

С

Сагениит 273
Самосадочная соль 349, 401
Санидин 319
Санторнит 460
Сапфир 262
Сапфир-шпинель 264
Свинчак 252
Сегнетова соль 97, 121
Селенит 345

✓ Сера 245
Сердолик 271
Серицит 306
Серпентин 314
Серпентинит 422
Серпофит 314
Сидерит 336
Сиенит 371
Силлиманит 290
Сильвин 349
Ситаллы 456
Скарн 417
Сколечит 326
Слюды, группа 305
Слюдяной сланец 420
✓ Смитсонит 337
Смоляной камень 374
Содалит 326
Солнечный камень 319
Спессартин 287
Ставролит 39
Стеатит 307
СТИШОВИТ 269
Супесь 395
✓ Сфалерит 250
Сфен 291
Сферосидерит 336

Т

Тальк 307
Тальковый сланец 421
Тектонит 418
Тефроит 285
Тинкал 328
Титан-авгит 299
Титанит 291
Титаномагнетит 265
Топаз 291
Тортвейтит 84
Торф 412
Травертино 406
Трасс 374
Трахит 371
Тремолит 303
Трепел 409
Трехкальциевый алюминат 473
Тридимит 272, 462
Турмалин 296
Туф вулканический 400
— известковый 406
— кремнистый 408
Туфобрекчия 400
Тюрингит 314

У

Уваровит 287
Угли 412
Углистые сланцы 397
Уртит 378

Ф
Фаялит 285
Ферберит 339
Фибролит 290
Филлипсит 326
Филлит 420
Флогопит 307
Флюорит 350
Фойялит 378
Фолерит 309
Форстерит 285
Фосфорит 330, 331, 410
Фуксит 306

Х
Халцедон 271
✓ Халькозин 75
| Халькопирит 252
Хиазолит 290
Хибинит 378
Хлоритовый сланец 421
Хлориты, группа 314
Хризолит 285
Хризотил-асбест 314
Хромит 266

Ц
Целестин 342
Целит 472
Цельзиан 323
Цеоциты, группа 326

Церезит 413
Циркон 288
Цитрин 270
Цоизит 293

Ш
Шабазит 326
Шамуазит 314
Шеелит 340
Шерл 296
Шокшинский кварцит 433
Шпинель 264
Шпреуштейн 326
Шунгит 245

Щ
Щебень 391

Э
Эвдиалит 470
Эгирин 300
Эгирин-авгит 299
Элеолит 324
Энстатит 297
Эпидот 293
Эпицит 474
Эритроцинкит 251
Этtringит 474

Я
Яшма 410

О Г Л А В Л Е Н И Е

Стр.

| | |
|-------------|---|
| Предисловие | 3 |
| Введение | 5 |

Раздел первый

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

| | |
|--|-----|
| Глава первая. Геометрическая кристаллография | 7 |
| § 1. Пространственная решетка | — |
| § 2. Основные свойства кристаллических веществ | 10 |
| § 3. Законы геометрической кристаллографии | 12 |
| § 4. Симметрия кристаллов | 15 |
| § 5. Классы и сингонии кристаллов | 20 |
| § 6. Формы кристаллов | 25 |
| § 7. Определение символов граней кристаллов | 33 |
| § 8. Формы реальных кристаллических многогранников. Двойники | 36 |
| § 9. Эпитаксия | 39 |
| § 10. Стереографические проекции | 41 |
| Глава вторая. Кристаллохимия | 45 |
| § 11. Основные понятия о структуре кристаллов | — |
| § 12. Определение и подсчет количества атомов в элементарных ячейках | 49 |
| § 13. Элементы симметрии кристаллических решеток | 50 |
| § 14. Рентгеновские лучи и структура кристаллов | 54 |
| § 15. Типы химических связей | 62 |
| § 16. Плотнейшие шаровые упаковки | 68 |
| § 17. Главнейшие структурные типы кристаллов | 71 |
| § 18. Систематика кристаллохимических типов кристаллов по характеру физико-химических связей | 76 |
| § 19. Систематика структурных типов по координационным признакам | 78 |
| § 20. Кристаллохимия силикатов | 81 |
| § 21. Полиморфизм | 87 |
| § 22. Изоморфизм и твердые растворы | 91 |
| § 23. Твердые растворы второго рода. Дефектные решетки | 94 |
| § 24. Дефекты строения кристаллов | 95 |
| § 25. Возникновение и рост кристаллов | 97 |
| § 26. Зонарные кристаллы | 100 |
| § 27. Структура граней кристалла | 103 |
| § 28. Растворение и регенерация кристаллов | 104 |
| § 29. Факторы, влияющие на внешний облик кристаллов. Концентрационные потоки | 105 |
| | 501 |

| | Стр. |
|---|------------|
| Глава третья. Физическая кристаллография | 108 |
| § 30. Механические и тепловые свойства кристаллов | — |
| § 31. Магнитные свойства кристаллов | 117 |
| § 32. Электрические свойства кристаллов | 118 |
| § 33. Оптические свойства кристаллов | 122 |
| § 34. Исследование кристаллов в параллельном свете с выключенным анализатором | 134 |
| § 35. Исследование кристаллов при скрещенных николях в параллельном свете | 136 |
| § 36. Изучение кристаллов в сходящемся свете | 142 |
| § 37. Иммерсионный метод определения показателей преломления | 149 |
| § 38. Изучение кристаллов в отраженном свете под микроскопом | 151 |
| § 39. Новые методы, применяемые для изучения кристаллов | 154 |

Раздел второй

МИНЕРАЛОГИЯ

| | |
|---|------------|
| Глава четвертая. Характеристика минералов и их свойства | 158 |
| § 40. Общие сведения о минералах | — |
| § 41. Морфология и физические свойства минералов. Взаимосвязь между конституцией (химическим составом и структурой) минералов, их морфологическими особенностями и свойствами | 161 |
| § 42. Формы нахождения минералов в природе (морфология минералов) | 163 |
| § 43. Процессы изменения минеральных агрегатов | 172 |
| § 44. Физические свойства минералов | 173 |
| § 45. Основные понятия о строении Земли | 182 |
| § 46. Образование минералов в природе | 194 |
| § 47. Полигенезис и возрастные соотношения минералов | 204 |
| § 48. Парагенезис минералов | 205 |
| § 49. Типоморфные минералы и их типоморфные признаки | 203 |
| § 50. Псевдоморфозы и параморфозы | — |
| Глава пятая. Исследование минералов и их синтез | 209 |
| § 51. Методы определения минералов | — |
| § 52. Синтез минералов | 224 |
| Глава шестая. Описание минералов | 236 |
| § 53. Принципы классификации минералов | — |
| § 54. Систематика минералов | 242 |

Раздел третий

ПЕТРОГРАФИЯ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ИСТОРИЧЕСКОЙ ГЕОЛОГИИ

| | |
|---|------------|
| Глава седьмая. Горные породы | 353 |
| § 55. Понятие о горных породах | — |
| § 56. Магматические породы | 354 |
| § 57. Формы залегания магматических пород | 358 |
| § 58. Структура и текстура магматических пород | 362 |
| § 59. Описание магматических пород | 366 |
| § 60. Распространенность магматических пород | 379 |
| § 61. Ассоциации магматических пород | — |
| § 62. Причины разнообразия магматических пород | 380 |
| § 63. Осадочные породы | 382 |
| § 64. Химический и минеральный состав осадочных пород | 383 |

| | Стр. |
|--|------------|
| § 65. Формы залегания осадочных пород | 385 |
| § 66. Описание осадочных пород | 389 |
| § 67. Метаморфические породы | 413 |
| Глава восьмая. Основные понятия исторической геологии | 424 |
| § 68. Методы определения возраста минералов и горных пород | — |
| § 69. Стратиграфическое подразделение | 428 |
| § 70. Геологическая карта | 448 |

Раздел четвертый

ТЕХНИЧЕСКАЯ ПЕТРОГРАФИЯ

| | |
|--|--------------|
| Глава девятая. Технические силикатные материалы | 451 |
| § 71. Понятие о технических силикатных материалах | — |
| § 72. Каменное литье | 454 |
| § 73. Ситаллы — стеклокристаллические материалы | 456 |
| § 74. Промышленные стекла и образование в них камней | 457 |
| § 75. Динасовый огнеупор | 462 |
| § 76. Шамотный огнеупор | 465 |
| § 77. Магнезиальные огнеупоры | 467 |
| § 78. Циркониевые огнеупоры . . . | 470 |
| § 79. Портландцемент и глиноземистый цемент | 471 |
| § 80. Металлургические шлаки | 477 |
| § 81. Фарфор | 483 |
| § 82. Абразивный электрокорунд | 485 |
| § 83. Корундовая керамика . . . | 487 |
| § 84. Радиокерамические материалы | 488 |
| Литература | 495 |
| Указатель минералов и горных пород | . 496 |

Никита Александрович Торопов

Лидия Николаевна Булак

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

Стройиздат, Ленинградское отделение
Ленинград, пл. Островского, 6

Редактор издательства Я. В. Зарицкий
Технический редактор О. В. Сперанская
Корректоры И. И. Кудревич и Н. Г. Семина
Переплет художника В. П. Сысалова

Сдано в набор 14/IX 1971 г. Подписано к печати 26/II 1972 г. [М-22854. Формат бумаги 60×90^{1/16}. Еум. л. 15,75+0,38 вкл. № 2. Печ. л. 31,5+2 вкладки. Уч.-изд. л. 33,17
Изд. № 1179-Л. Тираж 10 000 экз. Заказ 1252. Цена 1 р. 45 к.

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2
им. Евг. Соколовой Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете
Министров СССР. Измайловский пр., 29