

Бетехтин А. Г.

**Курс
минералогии**

УДК 549(075.8)
ББК 26.31я73-1
Б54

Рецензенты:

На обложке — ...

Фото ...

Бетехтин А. Г.

Б54 Курс минералогии : учебное пособие / А. Г. Бетехтин. — М. : КДУ, 2007. — _____ с. : ил., табл.

ISBN 5-98227-.....-

Выдержавший три издания и переведенный на многие иностранные языки этот учебник был и остается одним из наиболее востребованных руководств по минералогии. Данное издание публикуется с минимальными изменениями и дополнениями, связанными с обновлением данных в связи с развитием минералогии и смежных наук. Уточнены сведения общего характера о минералах, расширены разделы, посвященные особенностям химизма и кристаллического строения минералов, их морфологии и методам исследований. Внесены уточнения в кристаллохимические формулы ряда минералов, приведены международные символы точечных и пространственных групп симметрии. Обновлен и дополнен список рекомендуемой литературы по всем разделам.

Для студентов геологических специальностей и всех интересующихся минералогией.

УДК 549(075.8)

ББК 26.31я73-1

ISBN 5-98227-.....-

© Бетехтин А. Г. (наследники), 2007
© Издательство «КДУ», 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	9
--------------------------	---

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

ВВЕДЕНИЕ	11
Минералогия и понятие о минерале	11
Важнейшие моменты в истории развития минералогии	14
Значение минералов и минералогических исследований в промышленности	28
ГЛАВА 1. ЗЕМНАЯ КОРА И ОСОБЕННОСТИ ЕЕ СОСТАВА	31
ГЛАВА 2. КОНСТИТУЦИЯ И СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ	40
2.1. Общие сведения	40
2.2. Химический состав и формулы минералов	53
2.3. Физические свойства минералов	68
Морфологические особенности кристаллов минералов	69
Прозрачность	77
Цвет минералов	79
Цвет черты	84
Блеск и показатель преломления	85
Спайность и излом	89
Твердость	92
Хрупкость, ковкость, упругость	94
Удельный вес	94
Магнитность	96
Радиоактивность	96
Прочие свойства минералов	99

ГЛАВА 3. О МЕТОДАХ ДЕТАЛЬНЫХ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ	100
ГЛАВА 4. ОБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ В ПРИРОДЕ	116
4.1. Общие положения	116
4.2. Геологические процессы минералообразования	134
Эндогенные процессы минералообразования	135
Экзогенные процессы минералообразования	143
Региональный метаморфизм и связанные с ним процессы минералообразования	147

ОПИСАТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА МИНЕРАЛОВ	151
РАЗДЕЛ I. САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	158
1. Группа золота	161
2. Группа железа–платины	170
3. Группа осмия–рутения (осмистого иридия)	175
4. Группа полуметаллов	178
5. Группа серы	181
6. Группа углерода	185
РАЗДЕЛ II. СУЛЬФИДЫ, СУЛЬФОСОЛИ И ИМ ПОДОБНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	192
Класс 1. Простые сернистые и им подобные соединения	196
1. Группа халькозина	196
2. Группа галенита	201
3. Группа сфалерита	204
4. Семейство пирротина	212
5. Группа халькопирита	219
6. Группа ковеллина	226
7. Группа аурипигмента	228
8. Группа антимонита	232
9. Группа молибденита	237
10. Группа пирита	240
11. Группа скуттерудита	256

Класс 2. Сульфосоли	258
1. Группа тетраэдрита (блеклые руды)	262
2. Группа энаргита	266
3. Группа бурнонита	267
4. Группа прустита	269
5. Сульфосоли свинца	272
РАЗДЕЛ III. ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ГАЛОГЕНИДЫ И ГАЛОГЕНОСОЛИ)	274
Класс 1. Фториды	277
Класс 2. Хлориды, бромиды и иодиды	281
1. Группа галита	283
2. Группа кераргирита	289
РАЗДЕЛ IV. ОКИСЛЫ (ОКСИДЫ)	291
Класс 1. Простые и сложные окислы	297
1. Группа льда	298
2. Группа куприта	301
3. Семейство цинкита	303
4. Семейство корунда–ильменита	304
5. Группа браунита	313
6. Семейство шпинелидов	314
7. Группа рутила	327
8. Группа колумбита–танталита	337
9. Группа перовскита	342
10. Группа пирохлора	345
11. Группа уранинита	350
12. Семейство кремнезема	354
Класс 2. Гидроокислы или окислы, содержащие гидроксил	369
1. Группа брусита	369
2. Группа гиббсита	370
3. Группа ленидокрокита–гётита	374
4. Группа псиломелана	383
РАЗДЕЛ V. КИСЛОРОДНЫЕ СОЛИ (ОКСИСОЛИ)	386
Класс 1. Нитраты	392
Класс 2. Карбонаты	394
Безводные карбонаты	395
1. Семейство кальцита	395
2. Группа малахита	419
Водные карбонаты	421

Класс 3. Сульфаты	423
1. Группа барита	424
2. Ангидрит и гипс	431
3. Сульфаты щелочных металлов	438
4. Водные сульфаты двухвалентных металлов	441
5. Группа алунита	445
6. Группа квасцов	447
Класс 4. Хроматы	448
Класс 5. Молибдаты и вольфраматы	450
1. Группа вольфрамита	450
2. Группа шеелита	453
3. Водные молибдаты и вольфраматы	457
Класс 6. Фосфаты, арсенаты и ванадаты	457
Безводные фосфаты, арсенаты и ванадаты	460
1. Группа монацита	460
2. Группа апатита	462
3. Группа амблигонита–триплита	470
Водные фосфаты, арсенаты и ванадаты	471
1. Группа вивианита	471
2. Группа скородита	474
3. Группа урановых слюдок	475
4. Группа бирюзы	480
Класс 7. Бораты	481
Безводные бораты	484
Водные бораты	486
Класс 8. Силикаты и алюмосиликаты	489
Подкласс А. Силикаты с изолированными тетраэдрами SiO_4 в кристаллических структурах	502
1. Группа циркона	503
2. Группа оливина	507
3. Группа виллемита	512
4. Группа топаза	514
5. Группа кианита	516
6. Группа ставролита	521
7. Группа граната	523
8. Группа титанита	528

Подкласс Б. Силикаты с изолированными группами тетраэдров SiO_4 в кристаллических структурах	531
а. Силикаты с изолированными группами Si_2O_7	531
б. Силикаты с кольцевыми анионными радикалами	542
Подкласс В. Силикаты с непрерывными цепочками или лентами тетраэдров SiO_4 в кристаллических структурах	554
1. Силикаты с одинарными анионными цепочками	557
2. Силикаты со сдвоенными анионными цепочками	566
3. Силикаты с одинарными цепочками	573
4. Силикаты с разветвленными цепочками кремнекислородных тетраэдров	576
Подкласс Г. Силикаты с непрерывными слоями тетраэдров SiO_4 в кристаллических структурах	577
1. Группа талька–пирофиллита	580
2. Группа слюд	584
3. Группа хрупких слюд	597
4. Группа хлоритов	598
5. Группа серпентина–каолинита	604
6. Группа аллофана	619
7. Гидрослюды и им подобные минералы	621
10. Группа пренита	630
Подкласс Д. Силикаты с непрерывными трехмерными каркасами из тетраэдров $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ в кристаллических структурах	633
1. Группа полевых шпатов	635
2. Группа скаполита	649
3. Группа лейцита	652
4. Группа нефелина	656
5. Группа содалита	658
6. Группа канкринита	662
7. Группа гельвина	664
8. Группа цеолитов	665

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА 1. МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЗЕМНОЙ КОРЫ	673
ГЛАВА 2. АССОЦИАЦИИ МИНЕРАЛОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ	678
ГЛАВНЕЙШАЯ ЛИТЕРАТУРА ПО МИНЕРАЛОГИИ	704
1. Учебники, учебные и справочные пособия	704
2. Периодические издания	706
3. Сборники и монографии	707
СПИСОК НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫХ МИНЕРАЛОВ ПО ГЛАВНЕЙШИМ МЕТАЛЛАМ (ЭЛЕМЕНТАМ)	709

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс минералогии академика Анатолия Георгиевича Бетехтина, первое издание которого появилось в 1951 г., неоднократно переиздавался (вплоть до 1961 г.) и входил в число основных руководств по преподаванию минералогии в вузах СССР. Он был переведен на ряд иностранных языков (немецкий, китайский, румынский, польский и др.) и являлся не только учебником, но и хорошим справочником для научных работников и производственников, описывающим многие виды полезных ископаемых.

В настоящем переиздании учебника редакторы старались максимально сохранить авторский стиль и основное содержание книги. *Общая часть* была существенно дополнена в соответствии с современными представлениями минералогии. Во *«Введении»* уточнены основные понятия минералогии и расширен раздел по истории этой науки. В *главу I* внесены изменения, касающиеся численности минеральных видов различных элементов, а также внутреннего строения Земли. *Глава II* значительно дополнена сведениями о таких особенностях конституции минералов, как изоморфизм, полиморфизм и политипия. Более подробно освещены вопросы кристалломорфологии минералов. *Глава III*, посвященная методам минералогических исследований, дополнена сведениями об электронно-зондовом анализе и различных видах спектроскопии.

Вводный раздел *«Описательной части»*, дающий представление о классификации минералов, сопровождается сведениями о современных правилах выделения минеральных видов и номенклатуре минералов. Собственно авторская классификация практически не претерпела изменений. Некоторые выделенные в ней группы, содержащие расширенные наборы минеральных видов, рассматриваются как семейства. Ряд минералов, таких как астрофиллит, пренит, датолит, благодаря наличию в настоящее время уточненных сведений о структуре заняли новое место в классификации. Заново описана структура минералов группы турмалина. В характеристиках некоторых минералов уточнены пространственные группы и химические формулы, указаны названия конечных членов изоморфных рядов. Для многих минералов дополнены сведения об их размещении в месторождениях на территории России. В *«Заключительную*

часть» значительные дополнения не вносились. Во всех частях книги ряд иллюстраций, приводившихся в предыдущих изданиях, заменен на новые.

Редакторы настоящего переиздания *Курса минералогии* надеются, что книга будет не только полезна студентам, аспирантам, преподавателям вузов, геологам-производственникам, но и достойна памяти Анатолия Георгиевича Бетехтина.

*Б. Пирогов,
Б. Шкурский*

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

ВВЕДЕНИЕ

МИНЕРАЛОГИЯ И ПОНЯТИЕ О МИНЕРАЛЕ

Минералогия принадлежит к числу геологических наук. Название этой науки в буквальном смысле означает *учение о минералах*, которое объемлет все вопросы о минералах, включая и их происхождение. Термин «*минерал*» происходит от старинного слова «*минера*» (лат. *minera* — руда, ископаемое). Это указывает, что его появление связано с развитием горного промысла.

Интуитивно минералы можно определить как составные части горных пород и руд, отличающиеся друг от друга по химическому составу и физическим свойствам (цвету, блеску, твердости и т. д.). Например, биотитовый гранит как горная порода состоит из трех главных минералов различного состава: светлоокрашенного полевого шпата, серого кварца и черной слюды (биотита). Сплошная руда магнитного железняка сложена почти мономинеральным агрегатом, состоящим из кристаллических зерен магнетита.

На протяжении всей истории минералогии вопрос об определении содержания понятия «*минерал*» часто дискутировался, так что круг объектов этой науки неоднократно менялся и его границы нельзя считать окончательно установленными.

В настоящее время большинство объектов минералогии отвечает следующему определению: *минерал* — *однородное природное твердое тело, находящееся или бывшее в кристаллическом состоянии*. Таким образом, определенное понятие минерала отвечает *минеральному индивиду* — естественно ограниченному телу — и охватывает все разнообразие реальных единичных объектов минералогии, встречающихся в природе. В число минералов обычно не включаются высокомолекулярные органические образования типа битумов, не отвечающие в большинстве случаев требованиям кристалличности и однородности. Некоторые из солеподобных органических соединений тем не менее рассматриваются в числе

минералов, равно как и единичные аморфные образования, традиционно изучавшиеся минералогами, например, опал и аллофан. Газы, жидкости и вулканические стекла минералами не считаются.

С генетической точки зрения минералы представляют собой *природные химические соединения и простые вещества*, являющиеся естественными продуктами различных физико-химических процессов, совершающихся в земной коре и прилегающих к ней оболочках (включая и продукты жизнедеятельности организмов)¹. К минералам относят и космогенные объекты, отвечающие вышеприведенным требованиям однородности и кристалличности.

Как показывают наблюдения над условиями нахождения минералов в природе, а также экспериментальные исследования, каждый минерал возникает в определенном интервале физико-химических условий (давления, температуры и концентрации химических компонентов в системе). При этом отдельные минералы сохраняются неизменными до тех пор, пока не будут превзойдены пределы их устойчивого состояния при воздействии внешней среды (например, при процессах окисления или восстановления, при падении или повышении температуры или давления и др.). Поэтому в историческом ходе развития геохимических процессов многие минералы подвергаются изменению, разрушению или замещению другими минералами, устойчивыми во вновь создающихся условиях.

Рассматривая минералы как части природных физико-химических систем, можно определить их, в полном соответствии с понятиями химической термодинамики, как *природные твердые фазы (в понимании Дж. Гиббса)*. Необходимо только отметить, что некоторые минералы могут существовать в природе и за пределами своих полей устойчивости, сохраняясь в метастабильном состоянии долгое время (например, алмаз).

Весьма значительное количество известных в настоящее время минералов имеет важное практическое значение как минеральное сырье (при условии, конечно, если скопления их в определенных участках, называемых месторождениями полезных ископаемых, обладают промышленным содержанием и запасами, достаточными для обеспечения предприятия по разработке месторождения). Одни минералы (рудные) содержат в своем составе те или иные ценные для промышленности металлы (железо, марганец, медь, свинец, цинк, олово, вольфрам, молибден и др.), извлекаемые при металлургической обработке руд. Другие минералы (такие как

¹ Разнообразнейшие синтетические продукты, т. е. искусственно получаемые в лабораториях и в заводских условиях химические соединения не могут называться минералами. Искусственными, или синтетическими, минералами условно называют лишь те искусственные соединения, которые по своему составу и кристаллическому строению отвечают природным.

алмаз, хризотил-асбест, кварц, полевые шпаты, слюды, гипс, сода, мирабилит и др.), благодаря их ценным физическим или химическим свойствам, применяются для тех или иных целей в сыром виде (без переработки) или используются для получения необходимых в промышленности синтетических соединений, строительных материалов и пр.

Таким образом, *минералогия как наука о природных химических соединениях* (минералах) *изучает во взаимной связи их состав, кристаллическое строение, свойства, условия образования и практическое значение.* В соответствии с этим и задачи данной науки должны быть тесно связаны, с одной стороны, с достижениями смежных с нею наук (физики, химии, кристаллохимии и др.), а с другой — с запросами практики поисково-разведочного дела.

Главнейшими задачами минералогии в настоящее время являются:

- 1) всестороннее изучение и более глубокое познание *физических и химических свойств минералов во взаимной связи с их химическим составом и кристаллическим строением* с целью практического использования их в различных отраслях промышленности и выявления новых видов минерального сырья;
- 2) изучение *закономерностей сочетания минералов и последовательности образования минеральных комплексов в рудах и горных породах* с целью выяснения условий возникновения минералов и истории процессов минералообразования (генезиса), а также использования этих закономерностей при поисках и разведках различных месторождений полезных ископаемых.

Минералогические исследования при решении этих задач опираются на законы точных наук: физики, химии, кристаллографии, кристаллохимии, коллоидной химии и физической химии. Данные минералогии, в свою очередь, используются в таких науках, как геохимия, петрография, учение о месторождениях полезных ископаемых, а также в поисково-разведочном деле и в ряде технических наук (металлургия, обогащение руд и др.).

Представления о природе минералов, а соответственно, и содержание минералогии складывались исторически и менялись по мере развития знаний в области геологии и естествознания в целом. Рассмотрим главнейшие события в истории естествознания, повлиявшие на развитие минералогии как науки.

ВАЖНЕЙШИЕ МОМЕНТЫ В ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ МИНЕРАЛОГИИ

Период зарождения минералогии. Интерес к минералам как к полезным ископаемым зародился в глубокой древности, еще задолго до начала исторического (письменного) периода. Расширение минералогических знаний тесно связано с историей развития материальной культуры, в которой весьма существенную роль играл горный промысел, особенно в бронзовый и железный века. Судя по археологическим данным, к числу наиболее древних культурных народов, занимавшихся горным промыслом, принадлежали китайцы, вавилоняне, египтяне, греки и другие народы.

Кроме самородных металлов — меди, золота, серебра — люди в глубокой древности знали и умели находить руды, богатые соединениями меди, олова и железа. Они постепенно научились добывать эти руды, выплавлять из них металлы и изготавливать вначале украшения, затем оружие, столь необходимое в постоянной борьбе за жизнь, и, наконец, орудия труда. В те времена, помимо металлов, знали и собирали различные цветные камни, изумлявшие своей красотой и порождавшие суеверия.

Несомненно, что древние обитатели практическим путем узнали некоторые свойства отдельных полезных ископаемых. Знали они также эмпирические закономерности распространения и залегания руд и пользовались ими при поисках и разработках новых месторождений. Существуют исторические свидетельства о том, что в Египте горно-добычные работы активно проводились уже в эпоху Рамзеса II (рис. 1). Древние горные выработки во многих местах сохранились до наших дней. Разумеется, научных представлений о происхождении руд и минералов тогда еще не могло быть.

Первые литературные упоминания о неорганических природных телах и попытку их классифицировать мы находим у греческого ученого и философа *Аристотеля* (384–322 гг. до н. э.). Минеральные образования, подобные металлам, он относил к группе «металлоидов». Его ученик *Теофраст* (371–286 гг. до н. э.) вопросам минералогии посвятил специальный трактат «О камнях», где уже в практическом разрезе описывает



Рис. 1. Изображение древних золотых рудников Вади-Мийа (Египет) на Туринском папирусе

16 минеральных видов, главным образом драгоценных камней. Позднее римский натуралист *Плиний Старший*, погибший в 79 г. при извержении Везувия, написал четыре трактата, в которых собрал все, что было известно в то время о минералах, включая и фантастические предания.

В период раннего Средневековья явный подъем научного творчества происходил в арабских странах Востока, воспринявших древнегреческую и древнеиндийскую культуры. При этом, как выяснилось, огромное влияние на развитие арабской науки оказали ученые, вышедшие из народов Средней Азии (Узбекистана), находившихся в то время в подчинении у Багдадского халифата. В области минералогии выдающимся естествоиспытателем в начале XI в. был великий ученый, математик и астроном *Бируни* (972–1048), уроженец Хорезма (Узбекистан). В своей работе о драгоценных камнях он дает замечательные для своего времени описания минералов и, что особенно важно, впервые в истории минералогии при определении минеральных видов применяет такие физические константы, как относительную твердость и удельный вес. Другим представителем выдающихся ученых того времени является *Авиценна — Ибн Сина* (980–1037), уроженец Бухары. В своем «Трактате о камнях» он дал классификацию известных в то время минералов, разделив их на четыре класса: 1) камни и земли, 2) горючие или сернистые ископаемые; 3) соли и 4) металлы.

Естествознание в Средневековой Европе также находилось под влиянием античных авторов. В так называемых лапидариях (от лат. *lapis* — камень), представлявших единственную минералогическую литературу того времени, приводились главным образом фантастические описания магических свойств камней.

Таким образом, минералогия как наука за первый, огромный по времени этап ее развития, закончившийся в Средние века, находилась еще в эмбриональном состоянии. Минералами в основном назывались руды. Классификация их была весьма примитивна. Представления о химических элементах, как и о самой химии, еще не существовало. Следовательно, не могло быть и представления о химической природе минералов. Химия появилась лишь в конце Средних веков в виде алхимии, увлечение которой продолжалось вплоть до XVIII в. Изучением минералов в эту эпоху и занимались в основном алхимики, среди которых необходимо упомянуть германца *Альберта Магнуса* (ок. 1193–1280), первооткрывателя мышьяка и автора трактатов «О металлах» и «О ядах».

Начальный период развития минералогии как науки. Примерно со второй половины XV в., начиная с эпохи Возрождения, и особенно в XVIII и XIX вв., в условиях бурного роста торгового капитала естествознание вступает в фазу мощного развития. Уровень развития ряда наук, особенно математики, физики, химии, биологии, геологии, стал резко повышаться. Естествоиспытатели начали накапливать научные факты, изучать закономерности в явлениях природы и сознательно проводить научные эксперименты.

Уже в XVI в. в европейской литературе появился ряд важных работ по минералогии. Так, итальянец *В. Бирингуччио* (ум. в 1538) и яхимовский лекарь *Георгий Агрикола (Бауэр)* (1490–1555) в Чехословакии независимо друг от друга дали весьма содержательные по тому времени сводки минералогических знаний, накопленных в горной практике при разработке рудных месторождений Саксонии, Чехии (Рудные горы), Италии и других стран Европы.

Отрешившись от алхимии, Агрикола сделал много точных наблюдений в области условий нахождения различных минералов в рудных месторождениях. В результате своих работ он создал классификацию минералов, которая в общем виде хотя и немногим отличается от приведенной выше классификации Авиценны, но проработана гораздо глубже. Минеральные образования Агрикола делил на горючие ископаемые, земли, соли, драгоценные камни, металлы и минеральные смеси. Важно отметить, что им подробно описаны диагностические признаки минералов: цвет, прозрачность, блеск, вкус, запах, вес, твердость и др. Однако данные химического состава минералов у него еще отсутствуют. В своих работах он касается и вопросов генезиса рудных месторождений. Труды Агриколы оказали большое влияние на минералогические исследования ряда поколений.

В XVII в. в Западной Европе основания будущего развития минералогии были заложены при исследовании кристаллов, большая часть из которых была представлена природными минеральными индивидами. Среди ученых, внесших существенный вклад в изучение физических свойств кристаллов и высказывавших нередко гениальные прозрения об их внутреннем строении, можно назвать имена *И. Кеплера*, *Н. Стенона*, *И. Ньютона*, *Р. Гука* и *Х. Гюйгенса*.

В нашей стране явный прогресс в развитии горной промышленности, а вместе с ней и познаний в области полезных ископаемых наметился в период феодальной монархии, главным образом со времени Ивана IV (XVI в.). В этот период потребности в минеральном сырье стали значительно возрастать в связи с усилением мощи Московской Руси, особенно после ликвидации угрозы со стороны татарских полчищ за Уралом — в Сибири. Однако резкий перелом в развитии горного дела наступил в петровское время, в начале XVIII в. При этом огромную роль сыграли уральские минеральные богатства, до тех пор лежавшие втуне. В самом начале 1700-х гг. Петром I на Урал были посланы тульские кузнецы, в том числе братья Демидовы. Их усилиями с помощью местных рудознатцев в ряде мест были открыты месторождения железных и медных руд. Некоторые из них разрабатываются и в настоящее время (рис. 2). На Среднем Урале были созданы десятки железоделательных заводов (Каменский, Невьянский, Нижне-Тагильский и др.). Этим было положено прочное начало горнозаводского дела на Урале, занявшем в дальнейшем ведущее положение в нашей промышленности.



Рис. 2. Карьер Нижне-Тагильского медного рудника в XIX в.

Начало развития отечественной минералогии связано с именем гениального русского ученого *М. В. Ломоносова* (1711–1765). Этот исключительно одаренный и всесторонне образованный человек, сын простого крестьянина из Архангельской губернии не только стоял несравнимо выше ученых-немцев, работавших в Академии, но намного опередил и лучшие умы Европы. Исходя из своей «корпускулярной философии» он высказал теорию строения кристаллического вещества, развил кинетическую теорию газов, механическую теорию теплоты, в чем почти на 100 лет обогнал своих современников. Как талантливый химик, он применил количественный анализ химических процессов, установил роль воздуха в горении органических веществ и задолго до Лавуазье сформулировал закон сохранения вещества.

Непосредственно вопросами минералогии *М. В. Ломоносов* занялся во второй половине своей научной деятельности. Еще в 1742 г. он приступил к изучению минералов и составлению каталога минералогического музея Академии наук. Незадолго перед смертью он предпринял составление исключительно важной по замыслу «Общей системы Российской минералогии». В 1761 г. Ломоносов представил в Сенат проект собирания минералов — «разных песков, разных камней, разных глин, смотря по их цветам» — по всей стране с отправкой их для изучения в Петербург. В 1763 г. им было составлено обращение к содержателям заводов, «дабы для сочинения оной Российской минералогии они постарались прислать разные руды промышленных у себя металлов». К сожалению, неожиданная смерть не позволила ученому осуществить свою идею.

Будучи пламенным патриотом своей Родины, Ломоносов на русском языке издавал написанные им геологические труды («Слово о рождении металлов от трясения Земли», «О слоях земных» и др.), где даются многочисленные практические указания по поискам руд. Следует заметить, что Ломоносов был тесно связан с горнопромышленными предприятиями, на развитие которых оказал большое влияние.

В Западной Европе в это время господствующую роль играла Швеция с ее широко развитыми горной промышленностью и металлургией. К середине XVIII в. здесь выдвинулась целая группа шведских минералогов. Из них упомянем о Линнее и Кронштедте, являвшихся современниками М. В. Ломоносова. *К. Линней* (1707–1778), автор известного труда «Система природы», сделал попытку применить к минералам двойную номенклатуру (род и вид), подобную той, которая им была предложена в систематике растений и животных. Заслуживая *А. Кронштедта* (1702–1765) является то, что он исключил из области минералогии ископаемые организмы. Много внимания этот ученый уделял также разработке метода паяльной трубки и изучению химического состава минералов.

В конце XVIII в. во всех главных странах Европы с развитием промышленного капитала происходит новый мощный подъем во всех областях культуры и науки. Благодаря ряду крупнейших изобретений этого периода техника переживает настоящий переворот. В связи с успехами химии и физики в развитии минералогии наблюдается новый, более ярко выраженный прогресс.

В богатой различными металлическими полезными ископаемыми Саксонии в связи с развитием горной промышленности в течение XVIII в. непрерывно продолжались и минералогические исследования. Была создана Фрайбергская школа минералогов во главе с *А. Г. Вернером* (1750–1817) и позднее *И. А. Брейтгауптом* (1781–1873), оказавшая свое влияние на развитие минералогии в ряде сопредельных стран.

Сам Вернер принципиально нового в минералогию внес очень мало. В заслугу ему ставят лишь то, что он и его ученики, использовав все достижения предшественников и современников, уделили много внимания детальному описанию минералов, их внешним признакам, включая и данные кристаллографии, начало которой положили современники Вернера — французские ученые *Роме де-Лиль* (1736–1790) и *Р. Ж. Гаюи* (1743–1822).

Дальнейший прогресс минералогии на Западе связан с окончательным оформлением химии как науки в первой половине XIX в. Важным вкладом в химию, обеспечившим возможность правильной систематики минералов, было введение понятий кислот и оснований шведским ученым *И. Я. Берцелиусом* (1779–1848). Его ученик *Э. Митчерлих* (1794–1863) совершил два открытия, имевших огромное значение для развития минералогии: в 1819 г. он, опытным путем получив смешан-

ные кристаллы, обнаружил явление изоморфизма, а в 1821 г. установил полиморфизм — возможность существования веществ с одинаковым составом, но различной структурой. Усилия кристаллографов тех лет дать объяснение внутреннего строения кристаллов привели к разработке концепции кристаллической решетки, над созданием которой работали англичанин *У. Волластон* (1766–1828), французы *Г. Делафос* (1796–1878) и *О. Браве* (1811–1863).

В России за это время развитие минералогических знаний шло самостоятельными путями и вскоре достигло столь высокого уровня, что обратило на себя внимание всей Западной Европы. Огромную роль в этом сыграли организованные Академией наук во второй половине XVIII в. грандиозные путешествия ученых по разным провинциям нашей обширной страны, главным образом по Уралу и Сибири. Эти экспедиции были вызваны потребностями бурно развивавшейся в то время отечественной промышленности. В печати появились фундаментальные описания географии, этнографии, фауны, флоры и минеральных богатств Российской империи.

В 1773 г. в Петербурге было основано одно из старейших в мире учебных заведений — Высшее горное училище (ныне Горный институт), многие из воспитанников которого стали выдающимися учеными, профессорами и академиками, внесшими крупный вклад в развитие минералогии. С большими успехами в открытии минеральных богатств связано также учреждение научных обществ — Вольного экономического общества в 1765 г. и Минералогического общества в 1817 г., оказавших огромное влияние на распространение минералогических знаний в России.

Немалую роль в открытии минеральных месторождений сыграли местные энтузиасты — простые крестьяне и горные деятели. В конце XVIII и в первой половине XIX вв. их усилиями были выявлены многочисленные месторождения драгоценных цветных камней (турмалинов, топаза, горного хрусталя, изумруда, малахита и др.), месторождения золота, платины, впервые открытые на Урале, месторождения железа, меди, свинца, серебра и т. д. Все эти открытия, особенно новых минералов, посылавшихся на международные выставки, получили широкое признание за границей и вошли как крупный вклад в историю мировой науки.

Среди русских минералогов в это время выдвинулись такие замечательные ученые-естествоиспытатели, как В. М. Севергин и Д. И. Соколов.

В. М. Севергин (1765–1826), являясь последователем и продолжателем трудов М. В. Ломоносова, вел непримиримую борьбу со всякого рода схоластикой в минералогии, особенно свойственной последователям немецкой школы Вернера. Крупной заслугой В. М. Севергина является то, что он осуществил идею Ломоносова о создании «Общей системы Российской минералогии», обобщив громадный материал, собранный академическими экспедициями. В 1809 г. Севергин выпустил в свет два тома «Опыта минералогического землеописания Государства Российского».

Сведения по отдельным минералам он стремился привести «в такой систематический порядок, по коему бы, так сказать, единым взглядом обозреть можно было все то, что доселе в разных странах пространной Империи Российской открыто было». Среди многочисленных работ Севергина особого внимания заслуживают: «Первые основания минералогии, или естественной истории ископаемых тел» (1798), «Пробирное искусство, или Руководство к химическому испытанию металлических руд» (1801), «Подробный словарь минералогический» (1807), «Новая система минералов, основанная на наружных отличительных признаках» (1816). Эти работы сыграли огромную роль в деле популяризации и распространения минералогических сведений в нашей стране. Многие введенные этим ученым термины прочно укоренились в минералогической и химической литературе. Севергин, будучи также образованнейшим химиком, при изучении минералов обращал внимание не только на внешние физические их свойства, но и на химические признаки.

Д. И. Соколов (1788–1852), почетный член Академии наук, пользовался исключительной популярностью как талантливый профессор, читавший в течение 33 лет минералогии и другие курсы геологии в Петербургском горном корпусе (ныне Горном институте), основанном еще в 1773 г. Одним из первых преподавателей геологии он был и в Петербургском университете, открывшемся в 1819 г. Он воспитал многочисленных выдающихся деятелей практической геологии, работавших в горных предприятиях, и целую плеяду ученых, занявших кафедры в ряде университетов. Написанное им двухтомное «Руководство к минералогии» (1832) являлось образцовым пособием для учащихся. «Всего более я старался о том, — писал он в предисловии к руководству, — чтобы в сочиненной мной минералогии заключались сколь возможные полные и верные сведения о русских месторождениях минералов, кои в иностранных минералогиях показываются всегда кратко и ошибочно». Д. И. Соколову наряду с В. М. Севергиным принадлежит также большая заслуга в популяризации минералогических знаний путем публичных лекций, всегда привлекавших обширный круг слушателей.

Примерно в середине XIX в. минералогия окончательно начала оформляться как наука о минералах. Большое значение имело введение в 1858 г. англичанином Г. Сорби в практику минералогических и петрографических исследований поляризационного микроскопа, что позволило использовать для диагностики минералов кристаллооптические константы. Ряд названий горных пород, считавшихся до тех пор минералами, после микроскопических исследований был изъят из минералогической номенклатуры. Минералы все больше и больше стали привлекать внимание исследователей как *кристаллические индивиды*, обладающие определенными свойствами. Вместо прежних многословных рассуждений о минералах последователей школы Вернера стали появляться точные опи-

сания кристаллографических форм, физических и химических особенностей с полными химическими анализами минералов. В России этот период совпал с периодом разложения крепостнического строя, оказавшегося тормозом для развивавшегося на основе внедрявшейся машинной техники и крупного производства капитализма. Сильно возросшие требования промышленности создали благоприятную почву для развития наук, в том числе и минералогии.

Ярким представителем русских минералогов этого времени был акад. *Н. И. Кокшаров* (1818–1892). Его имя связано с расцветом русской минералогии, широко признанной и за границей. Кокшаровым была проделана огромная работа по точному изучению и систематизации минералов наших месторождений. Его многочисленные, до сих пор непревзойденные по точности описания и измерения кристаллов, главным образом на уральском материале, прочно вошли во все учебники и справочники по минералогии. Результаты многолетних исследований выразились в создании оригинального одиннадцатитомного труда «Материалы для минералогии России» (1852–1892). На протяжении всей своей деятельности ученый теснейшим образом был связан с Минералогическим обществом, деятельность которого в тот период достигла стадии расцвета. Признание научных достижений *Н. И. Кокшарова* за границей выразилось в избрании его членом десяти иностранных академий.

Другим выдающимся исследователем минералов того времени был современник *Н. И. Кокшарова* акад. *П. В. Еремеев* (1830–1899), долгое время преподававший минералогию в Горном институте. Как и Кокшаров, он принимал самое активное участие в изучении всех поступающих в Минералогическое общество новинок. Своими многочисленными исследованиями физиографии минералов, особенно двойников и псевдоморфоз, он внес крупный вклад в развитие отечественной минералогии.

По мере накопления полных химических анализов минералов, проводившихся многими исследователями (акад. *Т. Е. Ловиц* (1757–1804), *Н. Вокелен* (1763–1829), *Р. Ф. Герман* (1805–1879), *С. Теннант* (1761–1826), *Г. Розе* (1795–1864), *Г. И. Гесс* (1802–1850) и др.), внимание ученых стал привлекать вопрос о систематике минералов на химической основе. Но рациональная классификация минералов оказалась возможной только после появления *периодической системы химических элементов*, созданной гениальным русским ученым *Д. И. Менделеевым* (1834–1907). Огромное значение периодического закона подчеркивается тем, что он лег в основу многих величайших достижений современности в области естественных наук.

Современный период развития минералогии. В конце XIX и начале XX вв. мощный рост капиталистического производства (и прежде всего металлопромышленности) обусловил широкое развитие техники и потребовал весьма значительного использования минерального сырья. Это, конечно, не могло не отразиться и на развитии наук, в том числе кристаллографии, минералогии, а также физики, химии, физической химии и др.

Крупнейшими достижениями русской науки в области кристаллографии мы обязаны гениальному русскому ученому акад. *Е. С. Федорову* (1853–1919). Путем строгого математического анализа он подошел к *теории строения кристаллов* и в 1890 г. опубликовал классический труд мирового значения «Симметрия правильных систем фигур», в котором дал вывод единственно возможных 230 пространственных групп симметрии. Годом позже (1891) немецкий математик *А. Шенфлис* (1853–1928) опубликовал вывод тех же пространственных групп, позднее внося в него поправки в соответствии с указаниями *Е. С. Федорова*. Таким образом, приоритет в этом отношении принадлежит нашему ученому, чего не отрицал и сам Шенфлис.

Другое крупнейшее достижение *Е. С. Федорова* относится к области микроскопического изучения минералов. Им создан универсальный оптический метод исследования кристаллических зерен в тонких шлифах с помощью специально сконструированного им столика, получившего название «федоровского».

Открытие *Д. И. Менделеевым* закона периодичности и создание периодической системы химических элементов сыграло исключительную роль в развитии минералогии.

Мысль о том, что минералы представляют собой *продукты химических реакций*, совершающихся в земной коре, наиболее ярко отражена в многочисленных трудах крупнейшего русского естествоиспытателя профессора Московского университета акад. *В. И. Вернадского* (1863–1945). Он учился у таких корифеев русской науки, как *Д. И. Менделеев*, *Н. А. Меншуткин*, *В. В. Докучаев*, *А. П. Карпинский*, и по праву считается реформатором отечественной минералогии. Рассматривая минералогия как «химию земной коры», Вернадский создал новое направление в области минералогических исследований. Много внимания он уделял вопросам химической конституции минералов в свете новейших достижений мировой науки, вопросам парагенезиса минералов и изучению условий существования минералов в природе в историческом аспекте. В 1891 г. Вернадский доказал опытом положение о том, что в алюмосиликатах может иметь место замена четырехвалентного кремния трехвалентным алюминием, играющим роль кислотной функции. Спустя 30 лет это положение не только было полностью подтверждено рентгенометрическими исследованиями полевых шпатов, но и помогло в изучении структур других алюмосиликатов.

Минералогия *В. И. Вернадского* внесла свежую струю в развитие минералогических знаний в нашей стране, опередив в этом отношении зарубежные страны. Как результат огромного кропотливого труда в период 1908–1914 гг. появился первый том его классической монографии по минералогии России «Опыт описательной минералогии», посвященный классу самородных элементов. К сожалению, этот труд, так же как и «История минералов в земной коре», остался незаконченным при жизни ученого.

Обладая большой эрудицией и превосходным знанием литературного наследия, Вернадский дал ряд интереснейших обобщений, послуживших основой для созданной им новой области знания — *геохимии*. Первые попытки обобщения по химическим процессам в земной коре делались еще в середине прошлого столетия *К. Бишофом* (1792–1870) и *Эли де Бомоном* (1798–1874). Кроме В. И. Вернадского своим современным развитием геохимия обязана *В. М. Гольдшмидту* (1888–1947) и особенно советскому ученому акад. А. Е. Ферсману.

В 1895 г. *В. Рентген* (1845–1923), изучая катодные лучи, открыл X-лучи (называемые теперь рентгеновскими лучами), положившие начало развитию новой методики исследования минерального вещества. По инициативе немецкого кристаллохимика *П. Грота* (1843–1927), активно переписывавшегося с Е. С. Федоровым, были подготовлены эксперименты с применением рентгеновских лучей для проверки гипотезы о решетчатом строении кристаллов. Открытие в 1912 г. немецким физиком *М. Лауэ* (1879–1960) явлений дифракции рентгеновских лучей при прохождении их через кристалл и дальнейшие исследования в этом направлении русского ученого *Г. В. Вульфа* (1863–1925), английских ученых *У. Г. Брэгга* (1862–1942) и *У. Л. Брэгга* (1890–1972) (отца и сына), американца *Л. Полинга* (1901–1994) и др. позволили тесно связать внутреннее кристаллическое строение минералов с их химическим составом и физическими свойствами. Исследования в этой области доказали правильность догадок Ньютона, Ломоносова и Браве о кристаллическом строении и подтвердили теоретический вывод 230 законов расположения атомов внутри кристаллов, впервые сделанный Е. С. Федоровым (1890). Федоровское учение о симметрии целиком легло в основу современного рентгеноструктурного анализа кристаллов. В результате этих достижений зародилась новая отрасль научного знания — *кристаллохимия* — наука о законах пространственного расположения и взаимного влияния атомов или ионов в кристаллах и о закономерностях связи кристаллической структуры минералов с их физическими и химическими свойствами.

Весьма важны достижения в области физической химии, в частности в учении о фазах (в физико-химическом смысле слова) и о равновесиях физико-химических систем. В этой области исследований мировая наука многим обязана американцу Дж. В. Гиббсу и норвежцу В. М. Гольдшмидту, давшим правило фаз, а также нашему выдающемуся ученому — акад. *Н. С. Курнакову* (1860–1941), создателю физико-химического анализа сплавов и других сложных тел с применением геометрических методов изображения соотношений между составом и свойствами изучаемых веществ. С его именем связано также создание термического анализа минералов.

Наряду с изучением природных объектов велись и экспериментальные исследования по синтезу соединений, встречающихся в природе. Искусственным получением минералов занимались еще в XVIII в.,

но систематические опыты по синтезу минералов начали проводиться лишь в середине XIX в. (Г. Добре, *Ф. Фуке* и др.). Больших успехов в этой области достиг наш русский ученый *К. Д. Хрущев*. В начале XX в. исследования по синтезу главным образом порообразующих минералов начали осуществляться в США усилиями *Н. Боуэна*, *О. Тамтла* и др.

Таким образом, конец XIX и начало XX вв. ознаменовались рядом крупных достижений главным образом в области кристаллографии, физики и физической химии.

Дальнейшее развитие минералогии в XX в. не сводилось только к накоплению фактических сведений о кристаллической структуре и свойствах новых минералов. Постепенно наращивалась методическая основа для все более точных и локальных исследований состава и реальной структуры минералов с учетом неоднородностей их строения. Применение электронной микроскопии и дифракции электронов позволило существенно уточнить сведения о природе глинистых минералов и других слоистых силикатов. В начале второй половины XX в., с изобретением французским ученым *Р. Кастеном* рентгеновского микронного анализатора, был подготовлен очередной качественный скачок в методике минералогических исследований. Применение микронного анализа, способного дать сведения о химическом составе выделений микронного масштаба, привело к резкому возрастанию числа вновь открываемых минералов; некоторые же образования, ранее считавшиеся однородными, были выведены из числа минеральных видов (дискредитированы), будучи квалифицированы как смеси. Минералогия наших дней, используя прецизионные методы исследования, изучает превращения минералов, восстанавливает их термическую историю, используя данные об их тонкой структуре. Исследования последних лет имеют иногда своими объектами столь малые частицы минерального вещества, что можно говорить о возникновении новой отрасли геологического знания — наноминералогии.

Развитие минералогии в Советском Союзе. В развитии отечественной минералогии, как и во всех других науках, резкий перелом наступил после 1917 г. Широко развернувшиеся геологические исследования и поисково-разведочные работы в самых различных районах Союза необычайно обогатили наши знания, особенно в области региональной минералогии. За сравнительно короткий срок была проделана огромная работа по систематическому изучению не только старых районов, но и целого ряда новых обширных областей Союза, вовсе не охваченных или слабо затронутых предыдущими исследованиями. Некоторые из них оказались исключительно интересными в минералогическом и других отношениях. Без детальных минералогических исследований было бы немыслимо открытие весьма многочисленных месторождений полезных ископаемых, явившихся сырьевой базой для мощного развития самых различных отраслей нашего народного хозяйства.

Каждому минералогу приходилось иметь дело с непосредственным приложением своих знаний к конкретной практической работе, которая, в свою очередь, требовала углубленного изучения природных явлений, а в связи с этим и расширения теоретических знаний. При этом лучшие прогрессивные традиции русской науки предшествующего периода, отраженные в трудах Н. И. Кокшарова, Е. С. Федорова, В. И. Вернадского и др., получили дальнейшее развитие.

На смену прежним, часто формальным описаниям минералов пришли целеустремленные исследования минеральных веществ. Минералогов перестала интересовать одна лишь эстетическая сторона природных минеральных тел и хорошо образованных кристаллов. Главное внимание начали уделять изучению особенностей состава и различных тонких свойств минеральных веществ — свойств, которые могут быть так или иначе использованы для научных и практических целей. В вопросах, связанных с условиями образования минералов вместо стремления к гипотетическим, часто ничем не доказанным выкладкам, исследователей стало интересовать реальное положение вещей в природе. Начали разрабатываться научные методы анализа парагенезиса минералов с применением законов физической химии. Всемирно признанные достижения в этом направлении принадлежат акад. *Д. С. Коржинскому* (1899–1985) и его ученикам.

Большую роль в открытии и освоении минеральных богатств сыграли экспедиционные исследования, проводившиеся Академией наук СССР в ряде районов нашей страны под непосредственным руководством выдающегося ученого *А. Е. Ферсмана* (1883–1945), талантливого ученика и продолжателя дела В. И. Вернадского. Необычайно многогранная деятельность этого ученого, обладавшего неиссякаемой энергией, наиболее плодотворно проявилась в советское время. Он изучил сотни самых различных месторождений на Урале, в Средней Азии, Сибири и зарубежных странах, но главное внимание уделял неисследованным районам Кольского полуострова, освоение которых неразрывно связано с его именем. Из многочисленных его трудов особое значение для советской минералогии имеет монография «Пегматиты», в которой обобщены результаты обширных многолетних исследований. Впоследствии Ферсман перешел к вопросам геохимии, которой посвятил многие (и притом) главные свои работы. Нельзя не отметить еще одной стороны его необычайно многогранной деятельности, а именно популяризации минералогии и геохимии главным образом среди учащихся и молодежи. Своей популярно изложенной «Занимательной минералогией», многократно переиздававшейся, он сумел возбудить интерес к изучению природных богатств среди широкого круга населения нашей страны.

Большая заслуга в изучении минеральных богатств и подготовке кадров принадлежит также *А. К. Болдыреву* (1883–1946), ближайшему ученику акад. Е. С. Федорова. Его подробный «Курс описательной минералогии» (в трех выпусках) и два издания курса минералогии для высших

учебных заведений, составленного под его руководством коллективом преподавателей Ленинградского горного института, оказали огромное влияние на распространение минералогических знаний в нашей стране.

Исключительной популярностью среди советских геологов пользовалось также имя выдающегося минералога и ревностного исследователя рудных месторождений акад. *С. С. Смирнова* (1895–1947), посвятившего всю свою энергию и знания созданию минерально-сырьевой базы нашей Родины и своим примером вдохновлявшего коллективы многочисленных геолого-разведочных партий и научно-исследовательских институтов. Из его трудов в области минералогии наибольшей известностью пользуется классическая монография «Зона окисления сульфидных месторождений». *С. С. Смирнов* еще в начале своей практической деятельности глубоко оценил всю важность точных познаний минералогии окисленных руд в приповерхностной зоне рудных месторождений, с которыми геологу в первую очередь приходится иметь дело при поисках и предварительной разведке.

Крупные достижения в области изучения минералогии месторождений полезных ископаемых принадлежат и другим советским ученым. Во многом наши исследователи шли самостоятельными путями и по результатам своих работ значительно опережали своих зарубежных коллег.

Усовершенствование методик исследования, обусловленное достижениями вспомогательных точных наук, позволило более углубленно подходить к изучению минеральных объектов и нередко выявлять новые, ранее неизвестные полезные свойства минералов, которые так или иначе могут быть использованы для практических целей. Все это поднимает описательную минералогия как необходимое звено в цепи минералогических исследований на новую, более высокую ступень. Следует помнить, что скрупулезное описание новых фактов и явлений, наблюдаемых в природе, их анализ в свете законов точных наук всегда будут представлять собой бесспорный вклад в науку. Касаясь темы достоверности и точности опытных данных, а также глубины их интерпретации, которые столь необходимы при минералогических исследованиях, нельзя не упомянуть имя *И. Д. Борнеман-Старынкевич* (1890–1988), которая была и остается в памяти всех отечественных минералогов, с одной стороны, виртуозным химиком-аналитиком, а с другой — примером высочайшей требовательности ко всему ходу и результатам минералогических исследований.

К сожалению, вплоть до окончания Великой Отечественной войны исследования кристаллической структуры минералов в СССР практически не проводились в связи с тем, что рано умерший в 1925 г. *Г. В. Вульф*, являвшийся в России пионером рентгеноструктурных исследований, не оставил учеников. Несмотря на такой значительный перерыв, приблизительно с 1950 г. представители возрожденной отечественной школы рентгеноструктурного анализа, возглавляемой акад. *Н. В. Беловым* (1891–1982), достигли поразительных успехов в области расшифровки кристаллических

структур минералов, значительно опередив в этом отношении иностранных ученых и сохраняя первенство до середины 1970-х гг. Необходимо отметить, что Н. В. Белову принадлежит разработка общей теории кристаллических структур, основанной на принципе плотнейшей упаковки атомов или ионов. На основе этой теории за короткий срок удалось расшифровать целый ряд довольно сложных кристаллических структур минералов, причем установлены новые структурные типы. Важность этих необычайно трудоемких исследований заключается не только в том, что с помощью их уточняются химические конституции минералов, но также в том, что они позволяют установить взаимосвязь свойств минералов с составом и кристаллической структурой и, следовательно, дают ключ к рациональной классификации минералов.

Существенный вклад в изучение связи структуры и свойств минералов, а также в разработку новых способов их классификации внесли *А. С. Поваренных* (1915–1993) и *А. А. Годовиков* (1927–1995). Обширные исследования по региональной и генетической минералогии, минералогической номенклатуре и систематике минералов проведены *Е. К. Лазаренко* (1912–1979). Исследования форм реальных кристаллов минералов, проводившиеся *И. И. Шафрановским* (1907–1994), послужили основанием для создания новой дисциплины — минералогической кристаллографии. Новый подход к минеральным индивидам и агрегатам, как к зарождающимся и развивающимся телам, позволили *Д. П. Григорьеву* (1909–2003) и *А. Г. Жабину* (род. 1934), по аналогии с биологическими науками, развить онтогенетическое направление в минералогии. В последней четверти XX в. усилиями таких ученых, как *А. И. Гинзбург* (1917–1984), *Н. П. Юшкин* (род. 1936) и многих других, углубленное развитие получило учение о типоморфизме минералов.

Существенно продвинулись методы геотермобарометрии, основанные на использовании минеральных равновесий и коэффициентов распределения элементов-примесей в сосуществующих минералах. Большой вклад в становление этого направления внесен *Л. Л. Перчуком* (род. 1933).

Советскими учеными были открыты и изучены сотни новых минералов. Рекордсменами по числу открытых минералов являются *А. П. Хомяков* (род. 1933) и *Е. И. Семенов* (род. 1927).

Минералогия в настоящее время прочно легла в основу ряда геологических дисциплин и прежде всего тех, объектами изучения которых являются горные породы (петрография) и руды (минераграфия), т. е. те минеральные агрегаты, которые как самостоятельные составные части слагают земную кору. Подводя итог, мы должны признать, что начиная со времен М. В. Ломоносова русская минералогия развивалась самобытно. Достижения наших ученых занимают почетное место в истории развития этой науки вообще. Русскими и советскими учеными сделан бесспорный и весьма существенный вклад в мировую науку. Основы современ-

ной отечественной минералогии были заложены плеядой крупнейших русских минералогов, начиная с М. В. Ломоносова и В. М. Севергина до Е. С. Федорова, В. И. Вернадского и других выдающихся ученых нашего времени.

ЗНАЧЕНИЕ МИНЕРАЛОВ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Нет ни одной отрасли промышленности, где бы не применялись те или иные полезные ископаемые либо непосредственно в сыром виде, либо в виде продуктов соответствующей переработки. Всем известно колоссальное значение в жизни человека железа, добываемого из богатых этим элементом руд путем металлургической переработки последних на различные сорта чугунов и сталей. Железо — главный нерв промышленности. Оно является основой металлургии, машиностроения, судостроения, железных дорог, мостов, железобетонных сооружений, оснащения рудников, изготовления товаров широкого потребления и т. д. В свою очередь металлургия одного только железа поглощает около 40 % добываемого твердого минерального топлива в виде каменных углей, перерабатываемых на кокс.

В развитии цветной металлургии, электропромышленности, судостроения, самолетостроения, машиностроения и других отраслей промышленности крупную роль играют так называемые цветные металлы, добываемые из руд меди, цинка, свинца, алюминия, никеля, кобальта. Исключительное оборонное значение имеют так называемые редкие металлы: вольфрам, молибден, а также титан, ванадий, кобальт и др.

Развитие сельского хозяйства тесно связано с использованием минеральных удобрений: калиевых минералов (калийные соли), минералов, содержащих фосфор (апатит, фосфориты), азота (селитра) и пр. Химическая промышленность в значительной мере базируется на минеральном сырье. Так, для сернокислотного производства используются богатые серой колчеданы (пирит); многочисленные минералы употребляются для приготовления химических препаратов (самородная сера, селитра, плавленый шпат, минералы бора, калия, натрия, магния, ртути и др.); в резиновом производстве используются сера, тальк, барит; для производства кислотоупорных и огнеупорных материалов — асбест, кварц, графит и др.; в красильном деле и в изготовлении эмали и глазури — галенит, сфалерит, барит, минералы титана, меди, железа, мышьяка, ртути, кобальта, бора, криолит, ортоклаз, циркон; в писчебумажном производстве — тальк, каолин, сера, квасцы, магнезит и т. д.

Каменная и поваренная соли служат необходимой составной частью пищи человека. Ряд минералов и продуктов их химической переработки применяется в виде лекарств (мирабилит — глауберова соль, соли висмута и бария). В медицине и в ряде отраслей промышленности применяют

ся радиоактивные вещества, добываемые из радиоактивных минералов, или искусственно получаемые изотопы ряда химических элементов.

Большую роль в жизни человека играют и поделочные камни. Помимо драгоценных камней, идущих большей частью на украшения и художественные изделия, многие цветные камни используются для облицовки стен. Лучшие сооружения нашей Родины украшаются розовым родонитом, разноцветной яшмой, мрамором, кварцитами. Кварц, исландский шпат, слюда, турмалин, флюорит идут для изготовления оптических приборов. Из агата, корунда, циркона и других твердых минералов изготавливаются подшипники для часов и других точных приборов. Алмаз (карбонадо), корунд, гранат, кварц употребляются в качестве абразивных материалов при шлифовании и полировании предметов. Мягкие и жирные минералы (талек, графит) применяются в качестве наполнителей, для смазки трущихся частей механизмов и т. п.

Разрешение проблемы освобождения колоссальной внутриядерной энергии, получаемой в котлах-реакторах из урана, предоставило возможность промышленного использования ее в мирных целях. Как известно, в Советском Союзе еще в 1954 г. была построена первая в мире электростанция, работающая на атомном топливе.

Из приведенного далеко не полного перечня применения минералов и получаемых из них продуктов переработки видно, насколько велико значение минерального сырья в народном хозяйстве.

В период индустриализации в СССР в сжатые сроки решалась задача создания мощной минерально-сырьевой базы. При осуществлении этих работ были открыты многочисленные новые месторождения, содержащие важные в промышленном отношении полезные ископаемые. Значительно увеличились запасы руд черных, цветных и редких металлов: железа, марганца, хрома, меди, свинца, цинка, олова, вольфрама, молибдена, никеля и др. В результате СССР полностью освободился от импорта металлов и минеральных продуктов.

С распадом СССР в отношении освоенных запасов ряда полезных ископаемых, таких как хром, марганец, ртуть и сурьма, российская добывающая промышленность начала испытывать дефицит. Это ставит новые задачи перед отечественными геологами. На их обязанности лежит не только отыскание новых месторождений и увеличение запасов дефицитных полезных ископаемых в новых промышленных районах, но и участие в освоении открытых минеральных богатств. При этом особое значение приобретает вопрос о *комплексном использовании* минерального сырья, т. е. об извлечении наряду с главными полезными ископаемыми всех других ценных компонентов сырья. А этого нельзя сделать без детальных минералогических исследований руд и без учета особенностей технологии обрабатываемого сырья.

Знание минералогии имеет большое значение при проведении разведочных и особенно поисковых работ. Для успешного их выполнения прежде

всего необходимо *уметь точно определять минералы, знать условия их нахождения в природе, закономерности их сочетания друг с другом* и т. д. Известно немало примеров, когда поисковики, не сумев правильно определить те или иные минералы, пропускали важные для промышленности месторождения. При поисках месторождений, выходящих на земную поверхность, важно знать также особенности минералогии зон окисления рудных месторождений и научиться определять по ним состав первичных руд, залегающих ниже уровня грунтовых вод.

Кроме того, ряд физических свойств минералов (магнитность, электропроводность, удельный вес и др.) имеет большое значение для разработки геофизических методов поисков и разведки месторождений полезных ископаемых (магнитометрических, электроразведочных, гравиметрических и др.).

Изучение качественной характеристики руд эксплуатируемых месторождений является одной из главнейших задач рудничных геологов. Не зная минералогии, решать эту задачу невозможно. Рудничный геолог, ежедневно наблюдая за поведением руд в забоях горных выработок, лучше чем кто-либо другой познает закономерности пространственного изменения в минеральном составе руд, что имеет весьма важное значение и в организации эксплуатационных работ.

Во многих случаях добываемые руды до плавки или технологической переработки подвергаются механическому обогащению на специальных фабриках, т. е. отделению полезных ископаемых от пустой породы или разделению руды на различные по составу концентраты. Обогащение с предварительным дроблением и измельчением руд производится на специальных устройствах, причем используются различные свойства минералов: удельный вес, магнитность, электропроводность, отношение к флотационным реагентам и др. Большое значение имеют также размеры зерен минералов, слагающих руды, и характер срастания их между собой. В решении всех этих вопросов большую роль играют специальные минералогические исследования, производимые обычно в минераграфических лабораториях научно-исследовательских институтов по обогащению руд. Однако любой геолог, владеющий методикой минералогических исследований, при целенаправленном изучении минерального состава и строения руд может прийти к правильным выводам о том, как те или иные руды будут вести себя при обогащении, предсказать, какие потери компонентов могут иметь место при том или ином способе обогащения и чем они вызываются. Эти вопросы являются предметом технологической минералогии — одного из важнейших прикладных разделов науки о минералах.

Таким образом, минералогическое изучение месторождений полезных ископаемых имеет весьма важное значение не только для поисков и разведки их, но и для горнодобывающей и горнообрабатывающей отраслей промышленности.

Глава 1

ЗЕМНАЯ КОРА И ОСОБЕННОСТИ ЕЕ СОСТАВА

Строение земного шара. Главным объектом геологических, в том числе и минералогических исследований является *земная кора*, под которой подразумевается самая верхняя оболочка земного шара, доступная непосредственному наблюдению.

Наши фактические знания о строении и химическом составе земной коры основываются почти исключительно на наблюдениях над самыми поверхностными частями нашей планеты.

Горообразующие процессы, совершившиеся в различные геологические эпохи и приводившие к образованию высоких горных хребтов, подняли из глубины самые различные породы, не образующиеся вблизи поверхности Земли. Наиболее глубинные по происхождению горные породы из доступных прямому изучению — мантийные ксенолиты, обнаруживаемые в трубках взрыва, — являются объектом пристального внимания исследователей. Их изучение дает возможность, как показывают геологические наблюдения и подсчеты, получить более или менее реальное представление о составе и строении земного шара только до глубины 100–150 км (радиус же его превышает 6300 км).

О строении и составе глубоких недр земного шара можно судить лишь на основании косвенных данных. Как показывает сопоставление плотностей всего земного шара (5,527) и земной коры (2,7–2,8), внутренние части нашей планеты должны обладать значительно большей плотностью, чем поверхностные. Различные данные (геофизические наблюдения, данные сравнения Земли с другими космическими телами, состав метеоритов и пр.) дают основания предполагать, что это обстоятельство обусловлено не только увеличением с глубиной давления, но и изменением состава внутренних частей нашей планеты.

Согласно современным моделям, построенным на основании геофизических данных, в строении Земли выделяется несколько концентрических оболочек (геосфер, рис. 3), различающихся по физическим свойствам и составу (табл. 1).

Состав земной коры. Впервые состав твердой части земной коры в весовых процентах подсчитал американский исследователь *Ф. Кларк* в 1889 г. Большая работа по уточнению полученных цифр была проделана В. И. Вернадским, А. Е. Ферсманом, И. и В. Ноддаками, Г. Гевеши, В. М. Гольдшмидтом и А. П. Виноградовым. Последний подсчитал средний

Таблица 1

Характеристики геосфер Земли

Оболочка	Индекс	Нижняя граница, км	Плотность	Компонентный состав
Кора	A	10–30	2,80–2,85	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, CaO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O
Верхняя мантия	B	350–400	2,9–3,5	SiO ₂ , MgO, FeO, CaO, Al ₂ O ₃
Переходная зона	C	770	3,8–4,2	SiO ₂ , MgO, FeO, CaO, Al ₂ O ₃
Нижняя мантия	D	2875	4,5–5,6	SiO ₂ , MgO, FeO, Fe, MgS, FeS
Внешнее ядро	E	4711	9,8–12,2	FeO, Fe, FeS, Si, Ni, H, C
Переходная зона	F	5160	12,2–12,5	Fe, FeS, Ni, H, C
Внутреннее ядро	G	6371	12,7–14,0	Fe, Ni, H, C

химический состав лишь литосферы (без учета гидросферы и атмосферы).

По предложению акад. Ферсмана средние цифры содержаний отдельных элементов земной коры стали называть «числами Кларка», или просто кларками. Он же предложил выражать эти величины не только в весовых процентах, но и в атомных.

Из более чем ста химических элементов, приведенных в периодической таблице элементов Менделеева (табл. 2), лишь немногие пользуются широким распространением в земной коре. Такие элементы в таблице располагаются преимущественно в верхней ее части, т. е. относятся к числу элементов с малыми порядковыми номерами.

Наиболее распространенными элементами являются: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H и C. На долю всех остальных элементов, встречающихся

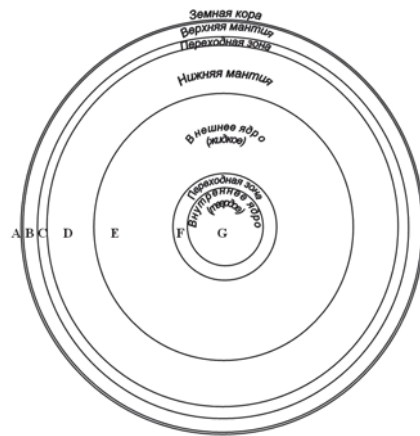


Рис. 3. Схема внутреннего строения Земли (мощность земной коры отражена вне масштаба)

в земной коре, приходится всего лишь несколько десятых процента (по весу). Подавляющее большинство этих элементов в земной коре присутствует почти исключительно в виде химических соединений. К числу элементов, встречающихся в самородном виде, относятся очень немногие. Те и другие возникают в результате химических реакций, которые протекают в земной коре при различных геологических процессах, приводящих к образованию самых разнообразных по составу массивов горных пород и месторождений полезных ископаемых.

Если главнейшие элементы расположить в порядке их процентного (весового) содержания в земной коре на группы по декадам¹, то получится такая картина (табл. 3).

Из таблицы 3 видно, что подавляющая масса минералов земной коры должна представлять соединения элементов первых двух декад, на долю которых в весовом выражении приходится основная масса. В самом деле, в земной коре чрезвычайно широко распространены кислородные соединения кремния, алюминия, железа, а также щелочноземельных и щелочных металлов — кальция, магния, натрия и калия. К их числу относятся главным образом окислы и кислородные соли (преимущественно силикаты, алюмосиликаты, карбонаты, сульфаты и др.), входящие в состав различных горных пород, слагающих земную кору.

Кларки тяжелых металлов, играющих большую роль в промышленности, в подавляющем большинстве выражаются ничтожными величинами и попадают в последние столбцы элементов, разбитых на декады по степени распространения (табл. 4).

Некоторые особенности распределения тяжелых металлов в земной коре. Многие из указанных редких в земной коре элементов под влиянием совершающихся в природе геохимических процессов нередко образуют исключительно богатые скопления минерального вещества, носящие название рудных месторождений. Если бы не существовало процессов, приводящих к образованию таких месторождений, которые имело бы смысл разрабатывать с целью извлечения ценных для промышленности металлов, то можно с уверенностью сказать, что не было бы и столь мощного развития техники и культуры, какое наблюдается в настоящее время.

Тогда многие металлы, извлеченные из пород в лабораторных условиях, являлись бы исключительно дорогими. Весьма характерно, что кларки таких металлов, как ванадий, цезий, галлий и др., во много раз выше кларков ртути, висмута, серебра, золота и др. Но, несмотря на их весьма ценные свойства, они не распространены в человеческом быту, так как их месторождения с промышленными концентрациями в природе крайне редки.

Природные соединения тяжелых металлов представляют собой в основном сравнительно простые соединения. Часть этих элементов (Fe, Mn,

¹ От греческого слова *дека* — десять.

Таблица 2

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

s-элементы		p-элементы		d-элементы		f-элементы					
Группы элементов											
Периоды	ряды	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	1	1 Водород H 1,0079							2 Гелий He 4,0026		
2	2	3 Литий Li 6,941	4 Бериллий Be 9,01218	5 Бор B 10,81	6 Углерод C 12,011	7 Азот N 14,0067	8 Кислород O 15,9994	9 Фтор F 18,9984	10 Неон Ne 20,179		
3	3	11 Натрий Na 22,98977	12 Магний Mg 24,305	13 Алюминий Al 26,98154	14 Кремний Si 28,0855	15 Фосфор P 30,97376	16 Сера S 32,06	17 Хлор Cl 35,453	18 Аргон Ar 39,948		
4	4	19 Калий K 39,0983	20 Кальций Ca 40,08	21 Скандий Sc 44,9559	22 Титан Ti 47,88	23 Ванадий V 50,9415	24 Хром Cr 51,996	25 Марганец Mn 54,9380	26 Железо Fe 55,847	27 Кобальт Co 58,9332	28 Никель Ni 58,69
5	5	29 Медь Cu 63,546	30 Цинк Zn 65,38	31 Галлий Ga 69,72	32 Германий Ge 72,59	33 Мышьяк As 74,9216	34 Селен Se 78,96	35 Бром Br 79,904	36 Криптон Kr 83,80		
5	6	37 Рубидий Rb 85,4678	38 Стронций Sr 87,62	39 Иттрий Y 88,9059	40 Цирконий Zr 91,22	41 Ниобий Nb 92,9064	42 Молибден Mo 95,94	43 Технеций Tc [98]	44 Рутений Ru 101,07	45 Родий Rh 102,9055	46 Палладий Pd 106,42
7	7	47 Серебро Ag 107,868	48 Кадмий Cd 112,41	49 Индий In 114,82	50 Олово Sn 118,69	51 Сурьма Sb 121,75	52 Теллур Te 127,60	53 Иод I 126,9045	54 Ксенон Xe 131,2954		

6	8	55 Цезий Cs 132,9054	56 Барий Ba 137,33	57* Лантан La 138,9055	72 Гафний Hf 178,49	73 Тантал Ta 180,9479	74 Вольфрам W 183,85	75 Рений Re 186,207	76 Осмий Os 190,2	77 Иридий Ir 192,22	78 Платина Pt 195,08
	9	79 Золото Au 196,9665	80 Ртуть Hg 200,59	81 Таллий Tl 204,383	82 Свинец Pb 207,2	83 Висмут Bi 208,9804	84 Полоний Po [209]	85 Астат At [210]			86 Радон Rn [222]
7	10	87 Франций Fr [223]	88 Радий Ra 226,0254	89** Актиний Ac 227,0278	104 Резерфордий Rf [261]	105 Дубний Db [262]	106 Слбгоргий Sg [263]	107 Борий Bh [262]	108 Хассий Hs [265]	109 Майтнерий Mt [266]	110 Уун [?]

* Лантаноиды

58 Церий Ce 140,12	59 Прозеодим Pr 140,9077	60 Неодим Nd 144,24	61 Прометий Pm [145]	62 Самарий Sm 150,36	63 Европий Eu 151,96	64 Гадолиний Gd 157,25	65 Тербий Tb 158,9254	66 Диспрозий Dy 162,50	67 Гольмий Ho 164,9304	68 Эрбий Er 167,26	69 Тулий Tm 168,9342	70 Иттербий Yb 173,04	71 Лютеций Lu 174,967
------------------------------------	--	-------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--	---------------------------------------	--	--	------------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------

** Актиноиды

90 Торий Th 232,0381	91 Протактиний Pa 231,0359	92 Уран U 238,0389	93 Нептуний Np 237,0482	94 Плутоний Pu [244]	95 Америций Am [243]	96 Кюрий Cm [247]	97 Берклий Bk [247]	98 Калифорний Cf [251]	99 Эйнштейний Es [252]	100 Фермий Fm [257]	101 Менделевий Md [258]	102 Нобелий No [255]	103 Лоуренсий Lr [260]
--------------------------------------	--	------------------------------------	---	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	--	--	-------------------------------------	---	--------------------------------------	--

Средний химический состав литосферы в вес. %
(по А. П. Виноградову, 1949, с уточнениями)*

I	O – 47,0 Si – 27,5	V	Ni – 0,008 Zn – 0,0068 Li – 0,0065 Ce – 0,0045 Sn – 0,004 Co – 0,003 Y – 0,0028 La – 0,0018 As – 0,0018 Ga – 0,0015 Pb – 0,0013 Nb – 0,001	VII	Cd – (5×10^{-5}) Sb – (4×10^{-5}) Cs – (4×10^{-5}) I – 3×10^{-5} Bi – (2×10^{-5}) In – (2×10^{-5}) Ag – (1×10^{-5})
II	Al – 8,6 Fe – 5,0 Ca – 3,5 Mg – 2,26 Na – 2,5 K – 2,13			VIII	Se – 7×10^{-6} Hg – 7×10^{-6} Os – 5×10^{-6} Pd – 1×10^{-6}
III	Ti – 0,60 H – (0,15)				
IV	Mn – 0,09 S – 0,09 P – 0,08 F – 0,06 Cu – 0,05 Ba – 0,05 C – (0,02) Cl – 0,018 Sr – 0,04 Cr – 0,02 Zr – 0,016 V – 0,015 Rb – 0,011 N – (0,01)	VI	Th – 8×10^{-4} Ge – 7×10^{-4} Be – 7×10^{-4} Sc – 6×10^{-4} Mo – 3×10^{-4} B – 3×10^{-4} U – 3×10^{-4} Tl – 3×10^{-4} Hf – $2,4 \times 10^{-4}$ Ta – 2×10^{-4} Br – $1,6 \times 10^{-4}$ W – 1×10^{-4}	IX	Au – 5×10^{-7} Pt – 5×10^{-7} Ru – (5×10^{-7}) Te – (3×10^{-7}) Ir – 1×10^{-7} Rh – 1×10^{-7} Re – 1×10^{-7}
				XI	Ra – 1×10^{-10} Pa – (1×10^{-10})

* В таблице приведены не все элементы из группы редких земель, а также благородные газы, количественные определения которых ненадежны. Данные для первых восьми элементов, а также для серы исправлены согласно последним указаниям А. П. Виноградова.

Sn, Cr, W, Nb, Ta, Th, U) преимущественно распространена в виде кислородных соединений, но зато многие другие элементы (Fe, Ni, Co, Zn, Cu, Pb, Hg, Mo, Bi, As, Sb, Ag и др.) встречаются главным образом в виде скопленений сернистых, мышьяковистых и сурьмянистых соединений. Железо совмещает в себе свойства сидерофильных, литофильных и халькофильных элементов, обладая заметным средством как к кислороду, так и к сере.

Таблица 4

Распространенность главных металлов в земной коре

Декады	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX–XI
Металлы	Al, Fe Mg, Ca	Ti	Mn, Cr, V, Cu	Ni, Zn, Sn, Co, Y, La, Pb, Ce, Nb	Th, Cs, Be, As, Mo, U Tl, Ta, W	Cd, Sb, Bi, Ag, In	Hg, Os, Pd	Au, Pt, Ru, Ir, Rh, Re, Ra

На диаграмме (рис. 4) по оси абсцисс расположены порядковые номера химических элементов, а по оси ординат — логарифмы их атомных кларков. Можно видеть, что с увеличением порядкового номера кривые кларков как четных, так и нечетных элементов в общем обнаруживают тенденцию к понижению. Это означает, что для большинства химических элементов имеет место обратно пропорциональная зависимость их среднего содержания в земной коре от порядкового номера, хотя встречаются и исключения (например, для Li, Be, B и др.).

Если сравнить распространенность химических элементов в земной коре в атомных кларках с числами минералов, в которые они входят, то, как указал П. П. Пилипенко, между ними, за небольшим исключением, устанавливается некоторая прямая (симбатная) зависимость. Это имеет место преимущественно для элементов, обладающих малыми атомными весами¹.

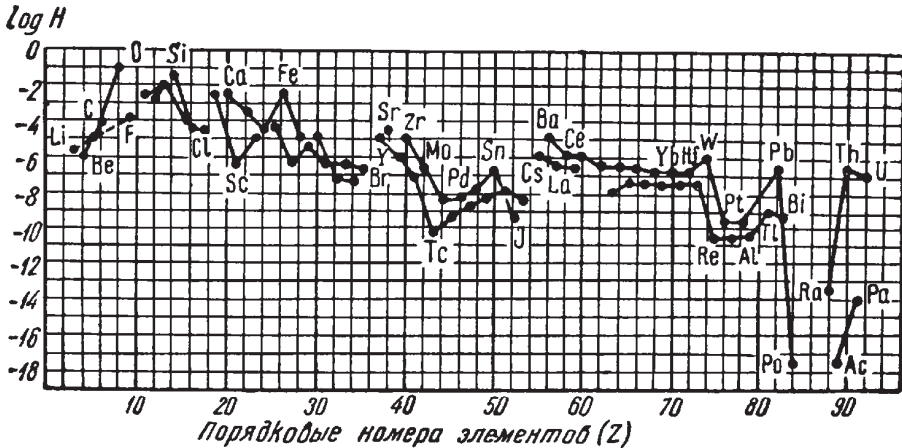


Рис. 4. Распространенность элементов в верхней части литосферы. На диаграмме даны логарифмы атомных кларков (H) как функция порядкового номера (Z), причем кислород принят за единицу

¹ В число минералов не включены лишь разновидности, в которые данный элемент входит в виде изоморфной примеси.

Взаимосвязь числа минералов легких элементов и их атомных кларков

Элемент	Атомный кларк	Число минералов	Элемент	Атомный кларк	Число минералов
O	53,39	3550	Fe	1,31	1170
H	17,25	2581	K	1,05	439
Si	16,11	1327	C	0,51	361
Al	4,80	978	Ti	0,22	281
Na	1,82	782	Cl	0,10	288
Mg	1,72	695	S	0,05	923
Ca	1,41	1174	F	0,07	335

Некоторые из легких элементов играют особую роль в минералах, являясь типичными анионами или анионообразователями. Среди таких элементов прежде всего можно отметить кислород, а также водород (как компонент гидроксильного иона), серу, углерод и некоторые другие. Так как подавляющее большинство минералов является полярными соединениями, в составе каждого из них должны присутствовать элементы, играющие роль катионов и анионов. Типичных анионов и анионообразователей среди элементов Периодической системы гораздо меньше, чем катионообразующих элементов, поскольку металлы составляют около $\frac{3}{4}$ всех элементов. По этой причине каждый из немногих элементов-анионообразователей будет представлен в относительно большем числе минералов по сравнению с элементами, атомы которых играют роль катионов. Этим объясняется столь значительное количество минералов — кислородных соединений, а также водосодержащих минералов и сульфидов. Для большинства распространенных элементов-металлов (главным образом легких и средних атомных весов) число минеральных видов проявляет устойчивую пропорциональность их атомным кларкам.

Для многих тяжелых металлов подобная зависимость не устанавливается. Так, теллур, атомный кларк которого в земной коре примерно в 40 раз меньше, чем кларк селена, в природных условиях образует около 150 самостоятельных минералов, в то время как для селена их известно всего около 100, и то главным образом в ассоциации с серой. Для цинка с атомным кларком в 17 раз большим по сравнению с кларком свинца мы имеем около 250 минералов, тогда как для свинца — около 450, и т. д.

Указанные различия, несомненно, вызываются химическими свойствами самих элементов, обусловленными строением их ионов и определяемыми положением этих элементов в Периодической системе Менделеева.

леева. Для элементов с одинаковыми свойствами, аналогичным строением и размерами ионов, но с различными концентрациями в данном растворе или расплаве естественно ожидать, что при кристаллизации элементы с меньшей концентрацией будут входить в кристаллические структуры, образуемые господствующими элементами, как бы растворяясь в них. Если же данный элемент в окружающей среде не находит аналогичных себе по размерам и строению ионов других элементов, то в каком бы количестве он ни присутствовал в растворе при кристаллизации, он должен образовывать самостоятельное соединение. Весьма показательным является то, что двухвалентный марганец в главной своей массе входит в состав минералов в виде изоморфной примеси к двухвалентным железу и кальцию, но зато четырехвалентный марганец всегда образует явно индивидуализированные соединения. Этим же объясняется то, что такие элементы, как рубидий, скандий, гафний, индий, рений и др., обладающие низкими атомными кларками, в природе образуют лишь несколько самостоятельных минералов, преимущественно же находятся в рассеянном состоянии, присутствуя в виде изоморфной примеси к другим элементам. В значительной мере это относится и к таким более распространенным элементам, как селен, ванадий, цезий, кадмий и др. Наоборот, элементы с очень низкими атомными кларками — теллур, золото, группа платиновых металлов, висмут и др. — сравнительно часто устанавливаются в виде самостоятельных минералов.

Глава 2

КОНСТИТУЦИЯ И СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

2.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Когда мы осматриваем минералы в музейных витринах или лотках со специально подобранными образцами, нас невольно поражает то разнообразие внешних признаков, по которым они отличаются друг от друга.

Одни минералы кажутся прозрачными (горный хрусталь, каменная соль), другие — мутными, полупрозрачными или совершенно не пропускающими свет (магнетит, графит).

Замечательной особенностью многих природных соединений является их окраска. Для ряда минералов она постоянна и весьма характерна. Например, киноварь (сернистая ртуть) всегда обладает карминно-красным цветом, для малахита характерна ярко-зеленая окраска, кубические кристаллики пирита легко узнаются по металлически-золотистому цвету и т. д. Наряду с этим окраска большого количества минералов изменчива. Таковы, например, разновидности кварца: бесцветные (прозрачные), молочно-белые, желтовато-бурые, почти черные, фиолетовые, розовые.

Блеск — также весьма характерный признак многих минералов. В одних случаях он очень похож на блеск металлов (галенит, пирит, арсенопирит), в других — на блеск стекла (кварц), перламутра (мусковит). Немало и таких минералов, которые даже в свежем изломе выглядят матовыми, т. е. не имеют блеска.

Часто минералы встречаются в кристаллах, иногда очень крупных, иногда чрезвычайно мелких, устанавливаемых лишь с помощью лупы или микроскопа. Для ряда минералов кристаллические формы весьма типичны, например, для пирита — кубические кристаллы, для гранатов — ромбические додекаэдры, для берилла — шестигранные призмы. Однако в большинстве случаев минеральные массы наблюдаются в виде сплошных зернистых агрегатов, в которых отдельные зерна не обладают кристаллографическими очертаниями. Многие минеральные вещества распространены также в виде «натечных» масс, иногда причудливой формы, ничего общего не имеющих с кристаллами. Таковы, например, почковидные массы малахита, сталактитоподобные образования лимонита (гидроокислов железа).

Минералы различаются и по другим физическим свойствам. Одни из них настолько тверды, что легко оставляют царапины на стекле (кварц,

гранат, пирит); другие сами царапаются обломками стекла или острием ножа (кальцит, малахит); третьи обладают настолько низкой твердостью, что легко чертятся ногтем (гипс, графит). Одни минералы при раскалывании легко расщепляются по определенным плоскостям, образуя обломки правильной формы, похожие на кристаллы (каменная соль, галенит, кальцит); другие дают в изломе кривые, «раковистые» поверхности (кварц). Широко варьируют и такие свойства, как удельный вес, плавкость и др.

Столь же различны и химические свойства минералов. Одни легко растворяются в воде (каменная соль), другие растворимы лишь в кислотах (кальцит), третьи устойчивы даже по отношению к крепким кислотам (кварц). Большинство минералов хорошо сохраняется в воздушной среде. Однако известен ряд природных соединений, легко подвергающихся окислению или разложению при действии кислорода, углекислоты и влаги, содержащихся в воздухе. Давно установлено также, что некоторые минералы под воздействием света постепенно меняют свою окраску.

Все эти свойства минералов, как мы теперь все больше и больше убеждаемся, *находятся в причинной зависимости от особенностей химического состава и кристаллической структуры вещества — от конституции минерала*, что, в свою очередь, обусловлено размерами атомов или ионов (участвующих в составе минерала), строением их электронных оболочек (особенно наружных) и свойствами, которые определяются положением химических элементов в системе Д. И. Менделеева. Поэтому многое из того, что раньше казалось загадочным, теперь, в свете современных достижений точных наук, становится все более и более понятным. Эти достижения способствуют не только правильному пониманию природных явлений, но и помогают нам в практическом использовании свойств минералов.

Конституция минерала представляет собой единство его химического состава и кристаллической структуры. Понятие «конституция» описывает, можно сказать, сущность минерала; она является его собственным, внутренним свойством, в отличие от прочих свойств и признаков, являющихся откликами на внешние воздействия, проявляющихся и формирующихся во взаимодействии со средой. Именно конституция минерала определяет его видовую принадлежность, диагностические же свойства (признаки) минералов, являющиеся функцией его состава и структуры, служат для установления видовой принадлежности. Поэтому все современные определения понятия минерального вида и классификации минералов основаны не на признаках минералов, а на их конституции. Ниже мы рассмотрим основы конституции минералов более подробно.

В связи с этим вспомним некоторые важнейшие для нас положения физики, химии и кристаллохимии.

Агрегатное состояние минералов. Любое вещество неорганической природы в зависимости от температуры и давления может находиться в любом агрегатном состоянии, а при изменении этих факторов переходит

из одного состояния в другое. Минералы, являясь кристаллическими телами по определению, относятся к веществу, находящемуся в конденсированном состоянии, более точно — к твердым телам. Лишь малая часть объектов минералогии принадлежит к числу аморфных тел.

Пределы устойчивости каждого агрегатного состояния находятся в самых различных температурных интервалах в зависимости от природы вещества. При атмосферном давлении в условиях комнатной температуры большинство минералов находится в твердом состоянии и плавится при высоких температурах, тогда как ртуть, подобно воде, в этих условиях существует в жидком виде и минералом считаться не может. Однако нетрудно представить себе природные условия, которые позволяют ртути, а тем более воде находиться в кристаллическом состоянии и быть минералами.

Абсолютное большинство минералов представлено *кристаллическими веществами*, т. е. веществами, обладающими кристаллической структурой. Каждое кристаллическое вещество имеет определенную температуру плавления, при которой изменение агрегатного состояния вещества происходит с поглощением тепла, что ясно сказывается на поведении кривых нагревания (рис. 5а). На некотором интервале времени сообщаемое системе тепло расходуется на процесс плавления (кривая выполаживается).

Кристаллизация охлаждаемого гомогенного жидкого вещества должна происходить при той же температуре, что и плавление твердого тела того же состава, но обычно она наступает *при некотором переохлаждении жидкости*, что всегда необходимо иметь в виду.

Твердые химически однородные вещества, характеризующиеся беспорядочной структурой, т. е. отсутствием закономерного расположения атомов, носят название *аморфных* (стеклообразных) тел. Они принадлежат

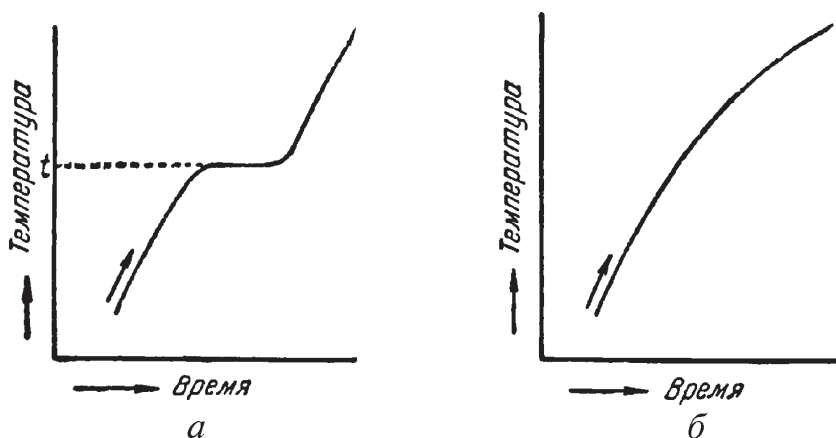


Рис. 5. Кривые нагревания кристаллического (а) и аморфного (б) веществ

к числу изотропных веществ, т. е. обладающих по всем направлениям одинаковыми физическими свойствами. Характерной особенностью аморфных веществ, в отличие от кристаллических, является также *постепенный переход* одного агрегатного состояния в другое по плавной кривой (рис. 5б) подобно сургучу, который при нагревании постепенно становится гибким, затем вязким и, наконец, капельно-жидким. Аморфные вещества, такие как стекла, можно считать переохлажденными жидкостями.

Аморфные вещества часто получаются при затвердевании расплавленных вязких масс, особенно когда охлаждение расплава происходит очень быстро. Примером может служить образование лешательерита — аморфного кварцевого стекла — при ударе молнии в кварцевые кристаллические породы. Переход аморфных веществ в кристаллические массы может произойти лишь при продолжительном выдерживании их в размягченном состоянии при температуре, близкой к точке плавления.

О кристаллическом строении вещества. Кристаллическое состояние определяется наличием в конденсированном теле ближнего и дальнего порядка в расположении атомов, что можно кратко выразить термином «решетчатое строение». Необходимо помнить, что ни кристалл, ни кристаллическая структура сами по себе не тождественны решетке, которая является скорее геометрическим образом, описывающим параллельно-переносную (трансляционную) симметрию трехмерно-регулярной атомной постройки. Вероятно, наиболее корректным использованием понятия кристаллической решетки в отношении кристалла является образное выражение акад. Н. В. Белова: «Кристалл находится в состоянии решетки».

Полная симметрия любой кристаллической структуры описывается одной из 230 пространственных (федоровских) групп симметрии, которые предопределяют одну из 32 групп симметрии (точечные группы, или виды симметрии) естественных многогранников, которые могут образовываться при кристаллизации вещества с данной структурой.

Надежными признаками кристаллического состояния веществ, кроме характера кривых плавления, являются анизотропия физических свойств кристаллических индивидов и дифракция рентгеновских лучей, которая может наблюдаться даже в отношении поликристаллических масс, в том числе и порошка.

Напомним, что строение кристаллического вещества определяется: 1) относительным числом структурных единиц (атомов, ионов, молекул), удерживаемых в пространстве в упорядоченном состоянии электростатическими силами; 2) соотношением размеров структурных единиц, с чем связаны плотность упаковки и координационное число (т. е. число ближайших анионов, окружающих данный катион); 3) их химическими связями, что также играет существенную роль в пространственном расположении атомов или ионов с образованием различных типов структур; 4) термодинамическими параметрами (температура и давление), при которых вещество существует.

Силы связей, которыми структурные единицы в кристаллах удерживаются в равновесии, в различных типах химических соединений неодинаковы по своей природе. Для подавляющего большинства неорганических кристаллических веществ типична ионная связь, характеризующаяся тем, что силы связи обусловлены электростатическим притяжением противоположно заряженных ионов (например, Na^{1+} и Cl^{1-} в кристаллической структуре NaCl). Для многих кристаллических веществ устанавливается направленная *ковалентная* (гомополярная) связь, выражающаяся в том, что тесно сближенные атомы для образования устойчивых наружных электронных оболочек одну или несколько пар электронов используют совместно (например, в структуре алмаза каждый атом, прочно связанный с четырьмя окружающими атомами, образует четыре ковалентные связи). В кристаллических структурах металлов распространена *металлическая* связь, обусловленная тем, что «избыточные» в наружной электронной оболочке атомов электроны не теряются, а образуют общий «электронный газ» вокруг положительно заряженного остова структурных единиц. В молекулярных структурах структурные единицы, представленные электрически нейтральными молекулами, удерживаются слабыми *вандербальсовскими* (остаточными) связями (таковы многие органические соединения, а также самородная сера, окись сурьмы и др.). Кроме того, существуют кристаллические вещества, в которых одновременно устанавливаются разные типы связей с преобладанием одной из них. Особенности связи структурных единиц обусловлены многие свойства минералов (оптические, механические, электропроводность, теплопроводность и др.).

В ионных соединениях анионы как относительно крупные структурные единицы занимают главное пространство, а в кристаллических структурах и при плотной упаковке, естественно, стремятся к правильному расположению в пространстве по закону кубической (трехслойной) или гексагональной (двухслойной) плотнейших упаковок. Катионы же ввиду их меньших размеров размещаются в промежутках между анионами — в тетраэдрических и октаэдрических «пустотах» в зависимости от их относительных размеров. Как известно, число октаэдрических пустот в средах с плотнейшей упаковкой равно числу анионов, а число меньших по размерам тетраэдрических пустот в два раза больше. Однако не все эти пустоты обязательно заполняются катионами, причем заполнение может происходить разными способами: рядами, слоями, кольцами, зигзагообразно и т. п. Тетраэдрической и октаэдрической формой пустот в значительной мере обусловлен тот факт, что координационными числами катионов являются по большей части 4 и 6.

Теория плотнейших упаковок для неорганических соединений подробно разработана Н. В. Беловым и весьма плодотворно применена к расшифровке сложных кристаллических структур многих минералов с выявлением важнейших структурных деталей, обуславливающих те или

иные свойства кристаллических веществ. Однако следует иметь в виду, что в зависимости от размеров катионов существуют и менее плотные упаковки (с «раздвинутыми» анионами) и такие, которые не могут быть причислены к плотнейшим (например, полевые шпаты).

Кристаллизация вещества, как известно, является экзотермическим процессом, т. е. совершается с выделением тепла. Энергии кристаллических веществ ионных соединений, не содержащих сильно поляризующих или поляризуемых ионов, как показал А. Ф. Капустинский, увеличиваются с увеличением числа структурных единиц (ионов) и их степеней окисления, а также и с уменьшением их размеров (радиусов ионов). Энергией кристаллического вещества обусловлены такие свойства, как растворимость, летучесть, температура плавления, до некоторой степени твердость и другие свойства, характеризующие устойчивость соединения.

Полиморфизм и политипия. Полиморфизмом (от греч. *поли* — много, *морфэ* — форма) называют способность данного кристаллического вещества при изменении внешних факторов (главным образом температуры) претерпевать одно или несколько видоизменений кристаллической структуры, а в связи с этим и изменений физических свойств. Такие превращения называются полиморфными переходами; они являются фазовыми переходами в твердом состоянии.

Наиболее ярким примером в этом отношении является диморфизм природного углерода, кристаллизующегося в зависимости от условий либо в виде алмаза (кубическая сингония), либо в виде графита (гексагональная сингония), очень сильно отличающихся друг от друга по физическим свойствам несмотря на тождество состава. При нагревании без доступа кислорода кристаллическая структура алмаза при атмосферном давлении перестраивается в более устойчивую (стабильную) в этих условиях структуру графита. Обратный переход графита в алмаз при атмосферном давлении не устанавливается. Для получения алмаза из графита необходимы давления не менее 25 Кбар. Переход алмаза в графит в поверхностных условиях энергетически обусловлен тем, что алмаз при атмосферном давлении не является устойчивой (то есть стабильной, энергетически выгодной) модификацией ни при каких температурах, однако при умеренных температурах является метастабильным — сохраняется как бы в закаленном состоянии. Переход его в графит энергетически выгоден, но не может начаться при низких температурах по причине большой энергии активации, требующейся для разрушения связей в алмазе. Разогревание обеспечивает эту энергию и переход осуществляется.

Для многих полиморфных переходов, требующих существенной структурной перестройки (переходы первого рода), часто наблюдается подобная задержка превращения; особенно это характерно для переходов, протекающих на фоне падения температуры. Задержка фазовых переходов первого рода может наблюдаться не только при смене полиморфных

модификаций, но даже и при изменении агрегатного состояния вещества — при затвердевании расплава. Длительное существование аморфных тел является одним из примеров метастабильных (закаленных) состояний, когда быстрое охлаждение не позволяет жидкостям кристаллизоваться и они сохраняются в виде стекол.

Иногда полиморфное превращение сопровождается очень незначительным изменением кристаллической структуры вещества (переходы второго рода), и потому без тонких исследований не удастся заметить каких-либо существенных изменений в физических свойствах минерала. Таковы, например, превращения так называемого β-кварца и α-кварца и обратно. Однако изучение оптических свойств (рис. 6) однозначно показывает скачкообразное изменение в точке перехода (около 573 °С) таких свойств, как показатели преломления, двупреломление и вращение плоскости оптической поляризации. Полиморфные переходы второго рода обычно не испытывают задержки, за исключением так называемых непрерывных переходов типа порядок-беспорядок, которые будут рассмотрены ниже при обсуждении изоморфизма.

Устойчивые в тех или иных определенных физико-химических условиях разности данного кристаллического вещества называются *полиморфными модификациями*, каждая из которых характеризуется определенной, ей свойственной кристаллической структурой. Таких полиморфных модификаций у какого-либо конкретного вещества может быть две, три или более (например, для серы установлено шесть модификаций, из которых в природе встречаются только три; для SiO₂ — девять модификаций и т. д.). Каждая полиморфная модификация является устойчивой при тех значениях термодинамических параметров (главным образом *P* и *T*), при которых она обла-

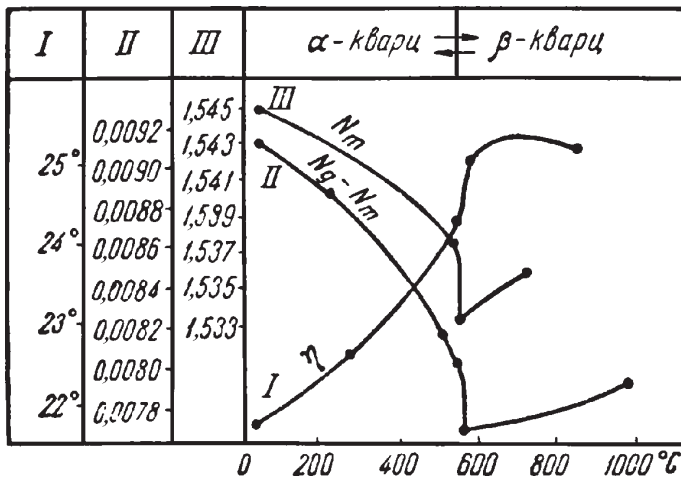


Рис. 6. Изменение свойств кварца при нагревании. I — вращение плоскости поляризации; II — величина двупреломления; III — показатель преломления *N_m* (для линии *D* спектра)

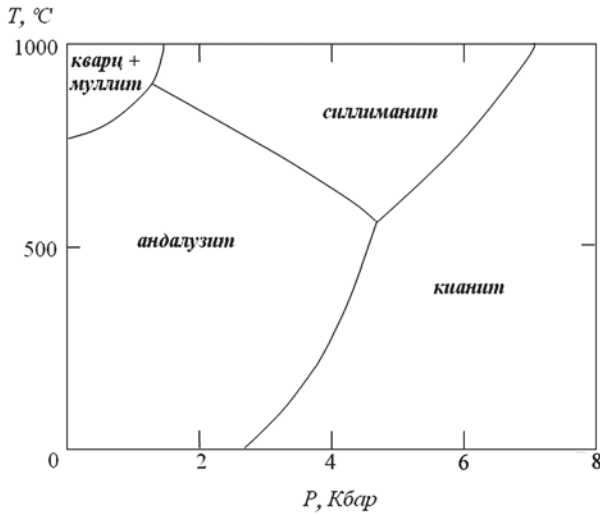


Рис. 7. Полиморфы Al_2SiO_5 на диаграмме состояния однокомпонентной системы

дает минимальным значением свободной энергии Гиббса (термодинамического потенциала G) среди всех других возможных модификаций. Если достигнуты такие значения термодинамических параметров, при которых две или более модификаций имеют равные значения свободной энергии, то при этих условиях две или несколько модификаций находятся в равновесии. Если термодинамические параметры изменяются и проходят через значения, при которых существует равновесие двух модификаций, то одна из них сменяется другой — происходит полиморфный переход. Следовательно, каждая полиморфная модификация характеризуется определенным полем устойчивости на P - T -диаграмме состояния (рис. 7).

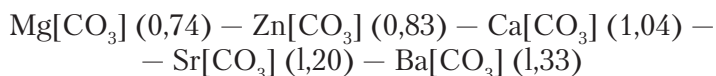
Различные полиморфные модификации обычно обозначаются приставками к названию минерала греческих букв α , β , γ и т. д. (например: α -кварц, устойчивый при температурах ниже 573°C ; β -кварц, устойчивый при температурах выше 573°C , и др.). В порядке наименования модификаций в литературе нет единообразия: одни придерживаются обозначения различных модификаций буквами α , β ... в порядке повышения или понижения температуры превращения; другие порядок обозначений применяют по степени распространенности или в порядке открытия. Более рациональным следует считать первый порядок обозначения.

Явления полиморфизма весьма широко распространены среди природных соединений. К сожалению, они еще не достаточно изучены. Полиморфные модификации различных минералов могут быть устойчивы в самых различных диапазонах изменения внешних факторов (температуры, давления и др.). Одни обладают широким полем устойчивости при весьма значительных колебаниях температуры и давления (ильменит, графит), другие, наоборот, претерпевают полиморфные превращения в узких пределах изменения внешних факторов (сера).

Понижение температуры при перестройке кристаллической структуры, как правило, приводит к модификации, характеризующейся более высоким координационным числом катиона (например, для нашатыря NH_4Cl — 8 вместо 6 при $T = 184^\circ\text{C}$), что сопровождается уменьшением объема, а следовательно, увеличением плотности (удельного веса) и связанного с нею показателя преломления. Симметрия низкотемпературных модификаций для одного и того же вещества обычно ниже по сравнению с высокотемпературными. Понижение давления, наоборот, должно благоприятствовать уменьшению координационного числа, а стало быть и обуславливать понижение температуры превращения, в том числе и температуры плавления для огромного большинства веществ, плавящихся с увеличением объема (лед, висмут и сурьма являются исключением из этого правила).

Рост давления приводит к полиморфным переходам с повышением плотности, следовательно, координационное число будет повышаться. В этом отношении действие давления аналогично эффекту понижения температуры, однако симметрия высокобарических модификаций обычно не ниже, а выше симметрии низкобарических. Кроме того, для некоторых соединений большое значение имеет химизм среды: так, сильно щелочные среды при образовании глиноземсодержащих силикатов приводят к уменьшению координационного числа Al (от 6 до 4).

Для данного типа химических соединений (например, карбонатов) переход от одной кристаллической структуры к другой, как показал В. М. Гольдшмидт, связан с явлением морфотропии, т. е. с преобразованием формы. Морфотропия является не процессом, который происходит во времени, а закономерностью, наблюдаемой в ряду однотипных соединений при фиксированных термодинамических параметрах. Например, в ряду карбонатов $\text{Me}[\text{CO}_3]$ (в скобках — радиусы катионов):



устанавливается, что карбонаты, располагающиеся до $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ (содержащие меньшие по размерам катионы), кристаллизуются в тригональной сингонии, а после $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ (с большими размерами катионов) — в ромбической сингонии. Следовательно, существует критическое значение отношения $r_K : r_A$, определяющее границу устойчивости двух различных структурных типов. В самом соединении $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ отношение r_K к r_A таково, что в зависимости от внешних факторов может образоваться либо кальцит (тригон. с.), либо арагонит (ромбич. с.). Кальцит по сравнению с арагонитом обладает меньшим удельным весом и меньшим показателем преломления. Иначе говоря, карбонат кальция, находящийся на границе морфотропного превращения, является диморфным. Действительно, малые изменения давления и температуры по-разному влияют на величину

ны радиусов катиона и аниона, так что карбонат кальция принимает структуру, отвечающую возникающему отношению r_K к r_A . Такое существенное сходство полиморфизма с морфотропией позволило В. М. Гольдшмидту называть полиморфизм *автоморфотропией*.

Если данная модификация кристаллического вещества, допустим α , обладает свойством при изменении внешних условий (например, температуры) переходить в другую — β -модификацию, а при восстановлении прежних условий превращается обратно в α -модификацию, то такие полиморфные превращения называются *энантиотропными* (от греч. *энантиос* — противоположный, *тропос* — перемена, преобразование). Пример: превращение ромбической α -серы в моноклинную β -серу и обратно. Если же обратный переход не может совершаться, то такой вид превращения носит название *монотропного*. Примером может служить монотропное (необратимое) превращение ромбического арагонита ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$) в тригональный кальцит (при нагревании). Необратимость этого перехода связана с тем, что высокобарический арагонит при нормальном давлении является метастабильным; нагревание вызывает его переход к стабильной модификации и дальнейшее изменение температуры не может превратить его снова в арагонит. Однако если в числе варьируемых параметров, кроме температуры, окажется и давление, переходы в арагонит и обратно станут легкоосуществимыми.

В природе нередко наблюдается одновременное существование в одних и тех же физико-химических условиях двух модификаций даже рядом друг с другом (например, пирита и марказита, кальцита и арагонита и др.). Очевидно, переход одной из модификаций в стабильную, т. е. устойчивую, в силу каких-то причин задержался, и вещество в таком случае находится в *метастабильном* состоянии, подобно тому как существуют переохлажденные жидкости.

Необходимо отметить, что метастабильные при данных значениях термодинамических параметров вещества могут не только сохраняться в течение достаточно больших промежутков времени, но даже и возникать за счет еще менее энергетически выгодных фаз. Это явление называется метастабильным зарождением и ростом. Так, при выпадении карбоната кальция из водных растворов при температуре ниже 30°C сначала появляется метастабильный арагонит, который в дальнейшем переходит в кальцит, а иногда может и сохраниться. Такое, казалось бы, парадоксальное поведение карбоната кальция легко объясняется в свете правила ступенчатых переходов Оствальда: переход от наименее стабильной при данных условиях модификации к наиболее стабильной происходит постепенно, через состояния, промежуточные по величине энергии связи. Очевидно, пересыщение водных растворов относительно растворенных компонентов может быть таким сильным, что ставшая нестабильной растворенная форма карбоната кальция по энергии связи отстоит от стабильного кальцита дальше, чем нестабильный

арагонит. В такой ситуации переход карбоната из раствора в твердое состояние осуществляется через промежуточную фазу — арагонит.

Следует подчеркнуть, что устойчивая модификация по сравнению с неустойчивой обладает: 1) меньшей упругостью пара; 2) меньшей растворимостью и 3) более высокой температурой плавления. Отметим также, что продукты полиморфных переходов, несмотря на изменение объема, нередко сохраняют внешнюю форму кристаллов ранее существовавшей модификации. Подобные продукты замещения называются *параморфозами*, примером которых являются октаэдрической формы выделения графита, представляющие параморфозы последнего по алмазу.

К числу явлений, сходных с полиморфизмом, относится особый случай структурного разнообразия веществ одинакового состава, называемый *политипией*. Различные политипные модификации характерны для веществ со структурой, построенной из одинаковых слоеподобных фрагментов, характер взаимного наложения которых может быть различным за счет, например, различных взаимных разворотов или сдвигов слоев. Различные политипы характеризуются определенной периодичностью в направлении, перпендикулярном к плоскости слоев; зачастую они различаются и симметрией. Политипные модификации обозначаются обычно символами Рамсделла, содержащими стоящие впереди цифры, обозначающие число слоев в периоде и латинских букв (*Tk, M, O, Q, R, T, H* и *C* для модификаций с ячейками, обладающими триклинной, моноклинной, (орто-)ромбической, тетрагональной, ромбоэдрической, тригональной, гексагональной и кубической симметрией соответственно). После буквенного обозначения может находиться подстрочный числовой индекс, если среди политипных модификаций определенной слоистости есть несколько различных с одинаковой симметрией. Для полностью неупорядоченных последовательностей слоев употребляется буквенное обозначение *D* (от англ. *disorder* — беспорядок).

Политипия широко распространена среди кристаллических веществ. Так, для самородного серебра, кроме обычной трехслойной кубической модификации *3C* в природе известны двух- и четырехслойная модификации *2H* и *4H* гексагональной сингонии; у лепидолита могут встречаться две двухслойные моноклинные модификации, обозначаемые $2M_1$ и $2M_2$. Особенно богаты политипами, как показал лабораторный синтез, сульфид цинка ZnS (более 150) и карбид кремния SiC (128). Среди синтетических политипов SiC имеется модификация *594R*, параметр ячейки вдоль оси *C* этой модификации составляет около 1500 Е. Два из политипов SiC известны в природе: *3C* и *2H*. Сульфид цинка ZnS встречается в природе в виде трех политипных модификаций: *3C* — сфалерит, и вюртциты *2H* и *15R*. Из природных соединений политипия свойственна также хлоритам (восемь политипов), хегбомиту (семь политипов), слюдам (19 политипов), сульфиду кадмия и молибдениту (по два политипа).

Так как различные политипы одного вещества построены из одинаковых слоев, координационные числа атомов в них не отличаются, что приводит обычно к ничтожным различиям по энергии связи между различными политипами. Благодаря такой близости различных политипов по энергии для них невозможно, за малыми исключениями, выделить индивидуальные поля устойчивости на P – T -диаграммах, следовательно, при одних и тех же условиях могут сосуществовать несколько политипных модификаций. Таким образом, в отличие от полиморфизма в обычных его проявлениях, вариации температуры и давления не могут быть признаны главными факторами, определяющими устойчивость различных политипных модификаций. Причины образования тех или иных политипов остаются пока до конца не выясненными. Считается, что на это влияют микропримеси и динамические особенности роста кристаллов. Такой индифферентизм политипных модификаций по отношению к изменению главных термодинамических параметров требует рассматривать политипы особняком от прочих полиморфов, для которых поля устойчивости вполне определены. Лишь кубические модификации для большинства политипных веществ, являясь наиболее высокосимметричными, тяготеют к максимальным температурам, сменяя все прочие политипы, так что область стабильного существования первых можно указать, хотя и трудно четко ограничить со стороны низких температур.

Явления разрушения кристаллических структур. Главнейшими особенностями кристаллических структур минералов являются закономерное расположение и строго уравновешенное состояние слагающих их структурных единиц. Однако достаточно создать такие условия, при которых внутренние связи структурных единиц будут поколеблены, как из кристаллического вещества с упорядоченной пространственной структурой мы получим аморфную массу, не обладающую кристаллическим строением.

Прекрасным примером в этом отношении является разновидность минерала брусита — ферробрусит: $(\text{Mg,Fe})[\text{OH}]_2$, содержащий в виде изоморфной примеси до 36 % (по весу) закиси железа. В свежем состоянии этот минерал, будучи извлечен из глубоких горизонтов шахт, совершенно бесцветен, прозрачен и обладает стеклянным блеском. В течение нескольких дней его кристаллики на воздухе постепенно меняют свой цвет, становясь золотисто-желтыми, затем бурными и, наконец, непрозрачными темно-коричневыми, сохраняя внешнюю кристаллическую форму¹. Химический анализ показывает, что почти все двухвалентное железо при этом переходит в трехвалентное (т. е. происходит окисление), а рентгенометрическое исследование не устанавливает признаков кристаллического строения. Очевидно, окисление железа нарушило внутренние связи в кристаллической структуре, что и привело к дезорганизации строения вещества.

¹ Брусит, не содержащий железа, в аналогичных условиях вполне устойчив.

То, что происходит с ферробруситом в окислительной обстановке при комнатной температуре и атмосферном давлении, для других минералов может иметь место при повышенных температурах и давлениях, как это уже установлено для ряда случаев.

Весьма интересные явления изучены в минералах, содержащих редкоземельные и радиоактивные элементы (ортит, фергюсонит, эшинит и др.). В них также очень часто, но не всегда, устанавливается превращение кристаллического вещества в аморфное, которое, как предполагают, обязано действию α -лучей при радиоактивном распаде¹. Эти измененные стеклообразные минералы, не относящиеся к кубической сингонии, оптически изотропны и не обнаруживают дифракции рентгеновских лучей, т. е. ведут себя как аморфные тела. При этом происходит частичная гидратация вещества. Такие тела Бреггер назвал *метамиктными*.

В подтверждение явлений распада кристаллических сред можно привести и ряд других аналогичных примеров, иллюстрирующих образование аморфных или коллоидных масс. Однако нельзя думать, что эти новообразования являются устойчивой формой существования вещества. Известно немало примеров вторичной перегруппировки вещества с образованием новых кристаллических тел, устойчивых при изменившихся условиях. Так, известны «кристаллы ильменита» ($\text{Fe}\cdot\text{TiO}_3$), которые при микроскопическом изучении оказываются состоящими из смеси двух минералов: гематита (Fe_2O_3) и рутила (TiO_2). По-видимому, после момента образования ильменита в какой-то период жизни минерала, под влиянием изменившегося режима кислорода, создались резко окислительные условия, приведшие к переходу Fe^{2+} в Fe^{3+} с одновременным распадом кристаллической структуры, а затем к постепенной перегруппировке вещества с образованием смеси устойчивых минералов. Точно так же, например, наблюдались случаи образования на месте тиллита (PbSnS_2), галенита (PbS) и касситерита

¹ По В. М. Гольдшмидту, для достижения аморфного состояния в этих случаях недостаточно одной радиоактивности минерала, а необходимы также следующие два условия:

1) первоначально возникающее кристаллическое вещество должно обладать слабой существенно ионной структурой, допускающей перегруппировку или гидролиз; такие решетки образуются преимущественно при соединении слабых оснований со слабыми ангидридами;

2) структура должна содержать один или несколько сортов ионов, способных легко перезаряжаться (например, ионы редких земель) или даже превращаться в нейтральные атомы (например, образование атомарного фтора в флюорите под влиянием радиоактивного излучения со стороны).

Сам процесс распада В. М. Гольдшмидт представляет как перегруппировку вещества. Например, соединение YNbO_4 превращается в тонкодисперсную смесь (твердый псевдораствор) окислов: Y_2O_3 и Nb_2O_5 . При такой концепции понятно, почему не наблюдается превращений в аморфное вещество простых соединений, так ThO_2 (торианит), или солей сильных кислот со слабыми основаниями, например $(\text{Ce, La, ...})\text{PO}_4$ (монацит).

(SnO_2) в теснейшем проращении друг с другом, но при сохранении реликтового (т. е. прежнего) пластинчато-зернистого строения агрегата, характерного для тиллита. Очевидно, в связи с увеличившейся в какой-то момент концентрацией кислорода в данной среде олово, обладая большим сродством с кислородом, обособилось из первоначально гомогенной минеральной массы в виде окисла, а свинец перешел в форму самостоятельного сернистого соединения.

Минералы, находящиеся в метамиктном состоянии, как метастабильные фазы, имеют некоторый запас потенциальной энергии по сравнению с устойчивой модификацией. Эта энергия связана со смещением атомов из равновесных положений, произошедшим при столкновении с осколками деления; при низких температурах амплитуды тепловых движений атомов не достаточны для их возвращения в положения, которые были характерны для структуры до начала метамиктного распада. Нагревание метамиктных минералов чаще всего позволяет вывести их из метастабильного состояния с восстановлением первоначального кристаллического состояния. Нередко восстановление структуры происходит за столь короткое время, что бурно выделяющийся избыток энергии, отвечающий теплоте плавления, приводит к почти мгновенному самопроизвольному разогреву минерала до высокой температуры, сопровождаемому растрескиванием и интенсивным свечением (так называемая *рекалесценция*).

2.2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ФОРМУЛЫ МИНЕРАЛОВ

Выше мы уже упоминали о том, что подавляющее большинство встречающихся в природе минералов представлено химическими соединениями. Среди последних различают: а) *соединения постоянного состава* (дальтониды) и б) *соединения переменного состава*.

Соединения постоянного состава. Все химические соединения постоянного состава, как известно, строго подчиняются закону кратных отношений (закон Дальтона) и закону валентных паев, связывающему отношения компонентов данного соединения с отношениями их в других типах соединений. Эти законы находятся в полном соответствии с Периодической системой элементов Д. И. Менделеева, законами кристаллохимии и учением о симметрии в кристаллических средах.

Характерно, что эти соединения отличаются целым рядом особых физических свойств, отчетливо выступающих на физико-химических диаграммах плавкости, растворимости, электропроводности, твердости, удельного веса, показателей преломления и пр.

Необходимо отметить, что реальные минералы в отношении своего химизма практически никогда не могут рассматриваться в качестве соединений постоянного состава, поскольку содержат то или иное изменяющееся от индивида к индивиду количество примесей (минеральные индивиды

также можно считать химически однородными лишь в первом приближении). Причина такого положения дел заключается, во-первых, в одном из качеств природных минералообразующих систем, которое определяется законом В. И. Вернадского о «всюдности химических элементов». Второй причиной является чрезвычайная энергетическая выгодность наличия примесей в кристаллической структуре по сравнению с чистым веществом. Дело в том, что добавление малого количества примеси (не механической, а в атомной форме) вызывает резкое повышение так называемой *конфигурационной энтропии* соединения по сравнению с нулевым значением этого параметра для чистого вещества, что оказывает стабилизирующее воздействие на кристаллическую структуру, тем большее, чем выше температура. Всякое введение посторонних частиц в структуру, конечно, стремится дестабилизировать ее, вызывая в ней напряжения, но для малых количеств примеси энтропийный положительный эффект всегда превышает потери, затрачиваемые на «содержание» примеси. Поэтому ни одно природное соединение без особых причин не может «отказаться» от присутствия хотя бы небольших порций посторонних атомов в структуре, тем более, когда состав минералообразующей системы обеспечивает широкий выбор наиболее подходящих примесных атомов.

Лишь отдельные индивиды минералов, формирующиеся в специфических условиях природной дистилляции, приближаются к соединениям постоянного состава. Тем не менее в качестве идеализации многие минералы полезно условно рассматривать как соединения постоянного состава. Такое абстрагирование от реального состава позволяет использовать понятие *минерального вида* и характеризовать индивиды минералов, относящиеся к определенному минеральному виду, единообразными и относительно простыми химическими формулами, отражающими устойчивые особенности их, вообще говоря, непостоянного состава.

К числу бинарных химических соединений относятся: простые оксиды (Cu_2O , MgO , Fe_2O_3 , SiO_2 и др.), сульфиды (NiS , FeS_2 , Sb_2S_3 и др.), галогениды (NaCl , AgBr , CaF_2 и др.) и т. д. Соединения, состоящие из атомов трех элементов, называются тернарными; таковы различные кислородные соли ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$, $\text{Ca}[\text{SO}_4]$, $\text{Y}[\text{PO}_4]$, $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ и др.). Существуют, конечно, и соединения более сложного состава.

Химический состав химических соединений может изображаться двояким способом: 1) в виде эмпирических формул; 2) в виде конституционных или структурных формул.

Эмпирическими формулами выражают состав минералов либо в виде символов элементов, входящих в соединение, начиная с наиболее низковалентных катионов и заканчивая наиболее низковалентными анионами (например, $\text{Ba}[\text{SO}_4]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и т. д.), либо в виде ряда простейших составляющих соединений ($\text{BaO} \cdot \text{SO}_3$, $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ и т. д.). Последний вид формул хотя и не отвечает современным

представлениям о природе химических соединений, однако имеет то преимущество, что позволяет легче запомнить состав минералов и в удобной форме записывать уравнения реакций с их участием.

Существенные поправки в начертание формул более сложных соединений вносят данные кристаллохимии, основывающиеся на рентгеноструктурном изучении минералов. Так как большинство неорганических кристаллических веществ характеризуется ионными связями структурных единиц, то в сложных формулах химических соединений важно отражать эти структурные элементы (катионы и анионные комплексы), устанавливаемые в различных типах кристаллических структур. Анионные комплексы обычно отделяются от катионов квадратными скобками, гидроксильная группа — круглыми, например, $\text{Ca}[\text{CO}_3]$, $\text{Ba}[\text{SO}_4]$, $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ и т. п. Нередко в подобных формулах дополнительно отражается топология анионных комплексов, для чего после скобок располагаются в виде верхних индексов несколько знаков ∞ ; их количество соответствует числу измерений, в которых простирается анионная группировка. Так, наличие цепочечного (одномерного) кремнекислородного радикала в структуре минерала группы пироксенов — диопсида — передается в его формуле следующим образом: $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]^\infty$. Присутствие слоевых (двумерных) радикалов в структуре талька отражается в его формуле так: $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^\infty(\text{OH})_2$.

Во многих случаях по таким кристаллохимическим формулам мы можем заранее догадываться о тех или иных физических свойствах соединения. Известно, например, что оптические свойства (в частности, двупреломление) часто зависят от формы анионного комплекса и его ориентировки. Наличие в кристаллической структуре параллельно ориентированных анионов плоской формы $[\text{CO}_3]^{2-}$ или $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ обуславливает высокое двупреломление (сильно выраженную оптическую анизотропию при отрицательном оптическом знаке). Если же анион представлен группой изометрической формы $[\text{SO}_4]^{2-}$ или каркасом $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^{1-}$, развитым в пространстве более или менее равномерно, то такие минералы обычно обладают низким двупреломлением. Форма комплексных анионов нередко отражается и на облике кристаллов: слюды, характеризующиеся непрерывно вытянутыми в двух направлениях анионными листами, зачастую характеризуются пластинчатыми формами кристаллов, а пироксены, в которых анионы представлены непрерывно вытянутыми в одном направлении цепочками, обладают призматическим обликом кристаллов и т. д.

Помимо бинарных и тернарных химических соединений, в природе распространены и более сложные соединения, например, двойные соли. Двойными солями называются такие соединения постоянного состава, которые состоят как бы из двух простых солей, присутствующих в кратных отношениях. В большинстве случаев эти соли являются двойными

по катионам, реже — по анионам или одновременно по катионам и анионам. В качестве примеров могут быть приведены следующие: $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$, $\text{K}_3\text{Na}[\text{SO}_4]_2$ и т. д.

При сравнении формул двойных солей выясняется, что входящие в их состав катионы, благодаря значительной разнице их ионных радиусов, не могут изоморфно замещать друг друга: Ca^{2+} (1,04 Е) и Mg^{2+} (0,74 Е), K^{1+} (1,33 Е) и Na^{1+} (0,98 Е) и т. д. Поэтому неудивительно, что от составляющих их простых солей двойные соли отличаются некоторыми особенностями кристаллических структур и физическими свойствами.

Соединения переменного состава (твердые растворы, смешанные кристаллы, изоморфные смеси). Кроме химических соединений постоянного состава, получаемых обычно в лабораториях с использованием чистых исходных компонентов, существует огромное множество таких соединений, состав которых не является постоянным, а колеблется то в узких, то в более широких пределах, причем эти колебания состава не могут быть объяснены наличием каких-либо механических примесей посторонних веществ. Наоборот, колеблющийся состав соединений с кристаллохимической точки зрения находит объяснение в растворимости составных компонентов в данном соединении. Такие химические образования получили название соединений переменного состава.

Среди минералов соединения переменного состава составляют большинство. Существование веществ (фаз) переменного состава кажется вполне естественным, если речь идет о жидких растворах, состав которых определяется соотношением количеств растворенного вещества и растворителя. Таким образом, состав раствора колеблется в пределах от чистого растворителя до насыщенного раствора; он может быть любым из непрерывного множества возможных составов в пределах, зависящих от температуры и давления. Способность кристаллических веществ различного состава образовывать непрерывно меняющиеся по составу соединения одинаковой кристаллической структуры основана на *изоморфизме*, т. е. свойстве атомов различных элементов заменять друг друга в твердых химических соединениях.

Понятие изоморфизма приложимо как к атомам различных элементов, способным выполнять в структуре кристаллов одинаковую кристаллохимическую функцию, статистически размещаясь в позициях одного типа, так и к кристаллам чистых веществ, которые могут образовывать промежуточные произвольные по составу соединения — *твердые растворы* — благодаря изоморфизму составляющих их атомов. Изоморфизм, подобно морфотропии, не должен восприниматься как процесс или обменная реакция, хотя соединение переменного состава и удобно описывать как продукт реакции замещения или растворения в твердом состоянии. На самом деле твердые растворы в природе в подавляющем большинстве случаев сразу образуются с максимальным допустимым при

данных условиях количеством изоморфных примесей, так что дальнейшие процессы могут протекать лишь в сторону распада раствора и избавления от примесей на фоне падения температуры. Исключение составляют минералы, находящиеся в условиях нарастающей температуры при прогрессивном метаморфизме.

Область возможных составов твердых растворов, допустимых при фиксированных значениях термодинамических параметров, вместе с составами чистых компонентов образует так называемый изоморфный ряд. Со стороны крайних членов изоморфных рядов, представляющих чистые компоненты, область допустимых составов всегда имеет непрерывный характер, в областях же промежуточных составов может наблюдаться область несмесимости; в таких случаях говорят о существовании разрыва смесимости в ряду твердых растворов. При отсутствии области несмесимости изоморфизм называется *совершенным*, в противном случае речь идет об ограниченной смесимости и изоморфизм этого типа называется *несовершенным*.

В физической химии давно уже было установлено, что степень смесимости компонентов зависит от внешних факторов, главным образом от температуры: в условиях высоких температур изоморфное замещение компонентов происходит в гораздо более широких пределах, чем при низких температурах. Следовательно, при повышении температуры изоморфизм в некоторых рядах может из несовершенного сделаться совершенным. Тем не менее некоторые компоненты имеют настолько низкую смесимость в твердом состоянии, что повышение температуры не может сделать крайне ограниченный, несовершенный изоморфизм в таких системах совершенным — один или оба чистых компонента плавятся или разлагаются гораздо раньше, чем исчезнет разрыв смесимости.

В минералогии на зависимость изоморфизма от термодинамических условий впервые обратил внимание В. И. Вернадский в 1910 г. Он указал на существование более широких изоморфных рядов химических элементов для области глубинных магматических образований (высокие P и T) по сравнению с областью метаморфических пород в литосфере (высокое P и средняя T) и с областью выветривания (низкие P и T).

В настоящее время представления об изоморфизме на основе достижений кристаллохимии сильно расширились. Явление изоморфизма имеет несколько взаимосвязанных аспектов, определяющих его многообразие.

Во-первых, можно рассматривать изоморфизм в отношении структурного состояния крайних членов изоморфного ряда. Как предполагалось во время, следовавшее непосредственно после открытия явления изоморфизма, для осуществления изоморфной смесимости в широких пределах необходима изоструктурность чистых компонентов, т. е. крайние члены изоморфных рядов должны обладать близкими структурами — относиться к одному структурному типу. Такое требование и отображено в самом термине *изоморфизм*, означающем по-гречески — равенство формы.

Позже выяснилось, что изоморфная смесимость может наблюдаться и между веществами с различными структурными типами. Подобное явление получило название — *изодиморфизм*. Примером системы с изодиморфизмом является непрерывный ряд от кубического Ir до гексагонального Os. Смена структурного типа твердого раствора, которую можно рассматривать в качестве морфотропного перехода, осуществляется «скачком» при составе приблизительно ($\text{Ir}_{0,75}\text{Os}_{0,25}$).

Дальнейшие различия в характере изоморфных замещений могут быть обнаружены при анализе общего числа атомов (или других структурных единиц) в крайних членах изоморфного ряда и в твердом растворе.

Наиболее простым и интуитивно ясным является замещение типа «атом на атом» или «молекула на молекулу» («радикал на радикал» в случае изоморфизма по анионной части). Такое замещение происходит с сохранением общего числа атомов (молекул) в системе, а так как при изоморфизме должна сохраняться электронейтральность, то это требует равенства валентностей, точнее, зарядов замещающих друг друга структурных единиц. *Изовалентный изоморфизм*, характеризующийся заменой в кристаллической структуре ионов одинаковой валентности, широко проявляется при условии, если свойства и размеры взаимно замещающих ионов близки друг к другу (разность ионных радиусов не превышает 15 % от меньшего радиуса, согласно правилу Гольдшмидта). Таковы, например, двухвалентные катионы (в скобках указаны размеры ионных радиусов): $\text{Mg}^{2+}(0,74)$, $\text{Fe}^{2+}(0,80)$, $\text{Ni}^{2+}(0,74)$, $\text{Zn}^{2+}(0,83)$, $\text{Mn}^{2+}(0,91)$ и др.; трехвалентные катионы: $\text{Fe}^{3+}(0,64)$, $\text{Cr}^{3+}(0,64)$, $\text{Al}^{3+}(0,57)$ и др. То же самое относится и к анионам, участвующим в строении кристаллических веществ: $\text{S}^{2-}(1,82)$, $\text{Se}^{2-}(1,93)$ и др. Из простейших соединений, характеризующихся совершенным изоморфизмом, приведем следующие ряды: $\text{MgCO}_3 - \text{FeCO}_3$, $\text{CuS} - \text{CuSe}$ и др.

Гетеровалентный изоморфизм отличается тем, что в кристаллических структурах происходит замена одного иона примерно равновеликим ионом иной валентности, однако при условии компенсации зарядов в какой-либо другой паре ионов, участвующих в кристаллическом строении данного вещества, но существенно отличающихся по своим размерам от предыдущих. Таков, например, известный изоморфизм в ряду плагиоклазов: $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Здесь $\text{Na}^{1+}(0,98)$ заменяется большим по валентности $\text{Ca}^{2+}(1,04)$ при одновременной замене одного иона $\text{Si}^{4+}(0,39)$ на меньший по валентности $\text{Al}^{3+}(0,57)$. Гетеровалентный изоморфизм в плагиоклазах может быть описан следующей схемой: $\text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Na}^+\text{Si}^{4+}$. В некоторых рутилах (TiO_2) наблюдается одновременное присутствие примеси Nb^{5+} или Ta^{5+} с Fe^{3+} (ильменорутил или стрюверит соответственно); гетеровалентное замещение происходит в них по следующей схеме: $\text{Me}^{5+}\text{Fe}^{3+} \rightarrow 2\text{Ti}^{4+}$. Таким образом, общий электростатический баланс соединения сохраняется. Описанные случаи гете-

ровалентного изоморфизма также относятся к изоморфизму с сохранением числа атомов в системе.

При гетеровалентном изоморфизме кроме компенсации заряда решающую роль играют все же размеры заменяющих друг друга структурных единиц — катионов или анионов (они должны быть более или менее равновеликими).

Однако число структурных единиц при замещении не обязательно должно сохраняться. Например, в слюдах на месте трех двухвалентных катионов Mg (в шестерной координации) могут располагаться два трехвалентных катиона Al (3Mg замещаются на 2Al). Третье место остается вакантным. В схемы подобных замещений вводится символ незанятой позиции, называемой вакансией — ?. Для описанного замещения в слюдах схема изоморфизма такова: $?2Al^{3+} \rightarrow 3Mg^{2+}$.

Если рассматривать слюды с подобными изоморфными замещениями в направлении от магнезиальных членов ряда к глиноземистым, мы увидим, что общее число атомов уменьшается. Такой изоморфизм называется изоморфизмом вычитания, или дефектным изоморфизмом. С другой стороны, можно рассматривать слюды этого ряда и в обратном направлении, тогда речь будет идти об изоморфизме заполнения (или внедрения), так как в этом случае мы будем переходить к структурам со все большей степенью заполнения вакансий катионами Mg^{2+} . Ясно, что изоморфизм с участием вакансий приобретает характер вычитания или заполнения в зависимости от способа рассмотрения изоморфного ряда. Определенность здесь может возникнуть, лишь если один из крайних членов подобного твердого раствора вообще не существует в чистом виде. В таком случае мы вынуждены говорить о дефектной (или заполненной) структуре как о некоторой химической модификации, отклоняющейся по составу от стехиометрического состава чистого крайнего члена в направлении недостижимого (гипотетического) соединения. Для большинства же систем с изоморфной смесимостью любого типа, в которых оба крайних члена существуют, особенно при совершенном изоморфизме, допустимо в схемах изоморфных замещений применять двустороннюю стрелку вместо односторонней.

Из вышесказанного ясно, что системы с изоморфными замещениями могут быть и более чем двухкомпонентными. В случае таких систем речь уже идет не о рядах, а о полях и целых областях изоморфной смесимости, как это характерно, например, для полевых шпатов (рис. 8) при высоких температурах, когда смешению подвергаются плагиоклазы и калиевые полевые шпаты.

Как мы знаем, ионные радиусы в вертикальных группах Периодической системы элементов возрастают с увеличением порядкового номера и уменьшаются в горизонтальном направлении с увеличением номера группы (т. е. с увеличением валентности). На этом основании А. Е. Ферсманом выведен закон диагональных рядов изоморфных ионов в Периодической

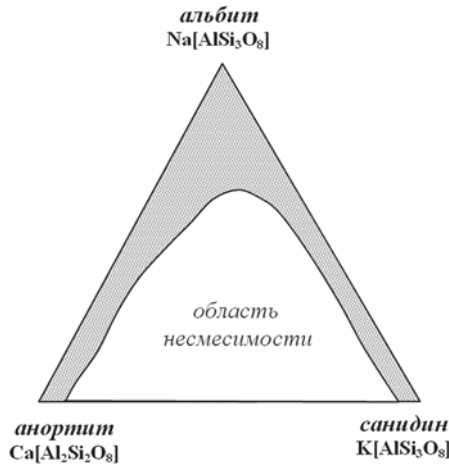
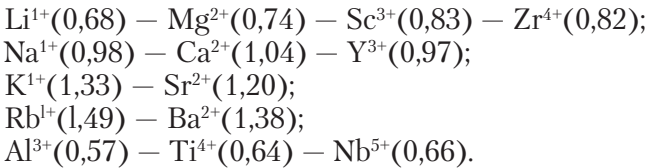


Рис. 8. Поле составов твердых растворов высокотемпературных полевых шпатов (выделено крапом)

системе элементов, справедливый для левой ее части. Намечаются следующие гетеровалентные ряды изоморфизма ионов (в скобках показаны ионные радиусы в ангстремах):



Действительно, в природных соединениях мы нередко наблюдаем, что литиевые минералы, например, содержат изоморфные примеси магния, магниевые минералы — примеси скандия, натриевые — примеси кальция, кальциевые — примеси иттрия и т. д.

Кроме того, в комплексных анионах ион $[\text{SiO}_4]^{4-}$ может заменяться ионами $[\text{AlO}_4]^{5-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$ и $[\text{SO}_4]^{2-}$, имеющими одинаковые или близкие размеры. На приведенных примерах мы не раз будем останавливаться при описании минералов.

Исследования А. Е. Ферсмана и В. М. Гольдшмидта показали, что влияние размерных характеристик атомов на возможность и пределы изоморфных замещений оказывается несимметричным в отношении больших и меньших ионов и связано также с их зарядами (валентностью). Это выражено *правилом полярности изоморфизма*: высокозарядные малые ионы легче (в большем количестве) входят в структуру, чем ионы большего радиуса и с меньшим зарядом.

В настоящее время, во многом благодаря исследованиям акад. В. С. Урсова, можно считать установленными основные закономерности изоморфиз-

ма, многие из которых получили объяснение в рамках энергетической кристаллохимии. Так, выяснено, что весьма существенным фактором изоморфных замещений является близость электронных характеристик замещающих друг друга атомов, наиболее просто выражаемая через такие их параметры, как электроотрицательность. Помимо размерного фактора, учитываемого правилом Гольдшмидта об отличии в радиусах ионов не более 15 %, для обеспечения изоморфной смесимости требуется и близость величин их электроотрицательности. Кроме того, для сложных по составу соединений, в которых влияние геометрических параметров замещающих друг друга атомов, благодаря малости доли занимаемого ими общего объема в структуре, слабо сказывается на параметрах решетки, требования не более 15 % различия радиусов могут быть существенно смягчены. Установлен также характер влияния повышенного давления на изоморфизм: пределы изоморфной смесимости в целом сужаются, однако энергетически выгодным может являться вхождение катиона в структуру минерала, если оно приведет к увеличению координационного числа атомов примеси. Этот эффект иллюстрируется высокой глиноземистостью пироксенов и амфиболов глубоко метаморфизованных пород за счет повышенных содержаний четырехкоординированного алюминия.

Среди природных соединений переменного состава с генетической и кристаллохимической точки зрения важно различать два типа: 1) истинные твердые растворы; 2) микронеоднородные минералы (в том числе твердые псевдоразтворы, многие из которых представляют собой продукты распада твердых растворов).

Истинные твердые растворы, или, как их иначе называют, изоморфные смеси, представляют собой совершенно однородные по кристаллической структуре смеси в любых пропорциях двух или нескольких веществ, не образующих химических соединений промежуточного состава. Примерами могут служить твердые растворы золота и серебра, оливины, закаленные плагиоклазы вулканического происхождения и т. д.

Физические и химические свойства твердых растворов являются аддитивными (от лат. *addo* — прибавляю), т. е. постепенно и закономерно изменяющимися при увеличении содержания второго компонента. Такковы, например, изменения температуры плавления, удельного веса, показателей преломления, отражательной способности, электропроводности и т. д. Изменения всех этих свойств на диаграммах выражаются в виде практически прямых линий (для удельных весов и параметров решетки) или плавно изгибающихся кривых (температур плавления, оптических свойств и др.). Эти кривые для изоморфных рядов настолько характерны, что по совокупности изученных свойств какого-либо минерального вида переменного состава по ним можно определить состав конкретного индивида, измерив значения его свойств и не прибегая к химическому анализу. Например, нетрудно определить таким путем по специальным

диаграммам состав оливина, изучив его оптические свойства в шлифах под микроскопом.

В химических формулах твердых растворов изоморфные атомы или ионы ставят в круглые скобки, отделяя друг от друга запятыми и располагая в убывающем порядке содержания: (Au,Ag), (Zn,Fe)S, (Zn,Fe)CO₃, (Fe,Mn)WO₄ и т. д. Если в двойной соли один из компонентов содержит изоморфные примеси, то формула изображается в следующем виде: Ca(Mg,Fe)[CO₃]₂.

Приведенные выше формулы твердых растворов, выражающие химизм минералов переменного состава в обобщенном виде, содержат информацию о соотношении изоморфных атомов лишь в порядковой форме (больше — меньше). Химический состав конкретных минеральных индивидов, оцениваемый по результатам их химического анализа, выражается в так называемых эмпирических формулах, например, состав одного из клинопироксенов Хибинского массива описывается следующей эмпирической формулой: (Na_{0,88}Ca_{0,10}K_{0,02})_{1,00}(Fe³⁺_{0,88}Mg_{0,05}Al_{0,03}Fe²⁺_{0,02}Ti⁴⁺_{0,02})_{1,00}[(Si_{1,95}Al_{0,05})_{2,00}O₆].

Микронеоднородными минералами считаются такие минеральные индивиды, неоднородность которых устанавливается лишь при микроскопических исследованиях. Внешне кристаллы подобных минералов могут казаться однородными, однако при микроскопических, а иногда — лишь при электронно-микроскопических исследованиях такие минералы обнаруживают неоднородное строение. Неоднородности могут быть представлены как минеральными включениями различного масштаба, так и многофазными включениями, представляющими фрагменты минералообразующей среды (расплавные, газовой-жидкие включения).

Во многих случаях неоднородность минералов является *первичной*, формируясь непосредственно в процессе их образования в результате захвата посторонних минеральных частиц и отдельных порций минералообразующей среды через поверхность растущего кристалла. В целом ряде случаев минеральные микровключения занимают ориентированное положение относительно кристалла-хозяина. Иногда такие включения возникают при захвате ориентированно выросших (эпитаксических) микроиндивидов других минералов (например, тончайшие пластины ильменита или слюды, ориентированные параллельно граням базопинакоида кристаллов корунда). Если ориентированно выросшие минералы впоследствии оказываются заключенными внутри кристалла-хозяина, образующиеся вросстки называются эндотаксическими. Нередко микроиндивиды постороннего минерала, имеющие закономерную ориентировку относительно кристалла-хозяина, росли одновременно с ним (топотаксия).

Интересный пример неоднородности представляют *синтаксические сростания* структурно родственных минералов, образующих отдельные блоки, представленные в различных объемных отношениях. Подобное явление на ультрамикроскопическом уровне наблюдается в минералах,

представленных монокристаллами, в строении которых участвуют различные по составу и строению, но хорошо сочетающиеся между собой регулярно расположенные структурные блоки, присутствующие в кратных отношениях. Минералы, построенные таким образом, называются *полисомами* и образуют дискретные ряды — полисоматические серии, например, минералы серии бастнезит-паризит. Если полисоматические структуры сложены плоскими блоками (подобно политипам — слоями, но различными по составу), возникают так называемые смешаннослойные образования, к которым, как показали электронно-микроскопические исследования, относятся многие глинистые минералы, ранее считавшиеся однородными.

Всевозможные примеси и дефекты в кристаллах минералов, обладая сами по себе микроскопическими размерами, могут неравномерно распределяться в минералах, делая их неоднородными и для невооруженного взгляда. Как изоморфные, так и механические примеси нередко в различных количествах захватываются растущим кристаллом на различных этапах его роста, что приводит к *зональному* распределению окраски; подобные зоны могут наблюдаться и макроскопически, формируя ритмично-полосчатую зональность. Если примеси неодинаковым образом поступают в минеральный индивид через различные элементы ограничения растущего кристалла (вершины, ребра, различные грани), распределение примесей может иметь *секториальный* характер.

Весьма распространены в реальных минеральных индивидах и случаи *вторичной* неоднородности, по большей части возникающей в процессе низкотемпературной эволюции минералов, представлявших при своем возникновении истинные твердые растворы. Так как большинство минеральных индивидов после своего образования претерпевают охлаждение, пределы изоморфной смесимости сужаются, и твердый раствор начинает испытывать превращения, сводящиеся часто к *распаду* (экссольюции) с выделением избыточных компонентов в виде новых минеральных фаз. Например, в экспериментально изученной системе NaCl — KCl эти соединения при высоких температурах образуют непрерывный ряд твердых растворов. Однако при постепенном охлаждении до комнатной температуры в закристаллизовавшейся массе возникают мельчайшие закономерно сросшиеся тельца NaCl и KCl. Количественные их соотношения зависят от исходного состава твердого раствора.

Теоретический состав минеральных фаз, которые должны образоваться при распаде твердого раствора, определяется на диаграмме «состав — температура» (рис. 9) положением кривой *равновесного сольвуса* (бинодали). В большинстве случаев образующиеся фазы зарождаются при более низких температурах, чем те, которые задаются равновесным сольвусом. Зарождение индивидов новой фазы в твердом теле требует дополнительной энергии на преодоление упругих деформаций при согласовании

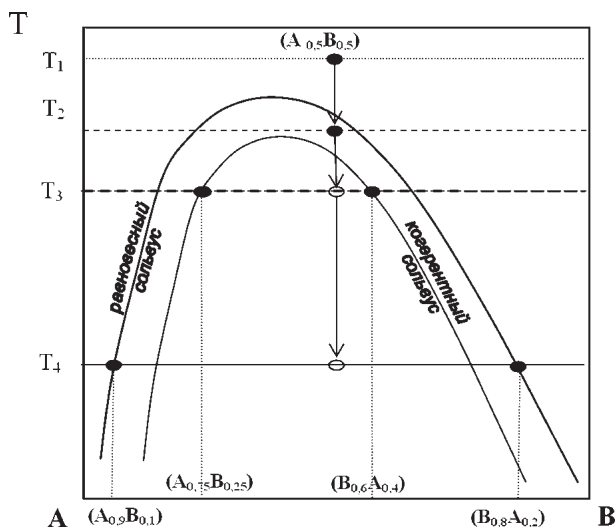


Рис. 9. Эволюция охлаждающегося твердого раствора состава $(A_{0.5}B_{0.5})$ на субсолидусной диаграмме «состав — температура» двухкомпонентной системы $A-B$. При температуре $T = T_1$ твердый раствор стабилен. После пересечения кривой равновесного сольвуса твердый раствор находится в метастабильном состоянии ($T = T_2$). Далее зародившиеся при пересечении когерентного сольвуса микроворстки, обогащенные компонентом A , достигают при $T = T_3$ состава $(A_{0.75}B_{0.25})$ и находятся в преобладающей по объему матрице состава $(B_{0.6}A_{0.4})$. При дальнейшем охлаждении когерентность нарушается и при $T = T_3$ фазы в сростании характеризуются составами $(A_{0.9}B_{0.1})$ и $(B_{0.8}A_{0.2})$ с небольшим преобладанием последней

поверхностей выделяющейся фазы и кристалла-матрицы, что достигается переохлаждением по сравнению с температурой теоретического «насыщения»; реальный состав выделяющейся фазы и кристалла-матрицы определяется линией *когерентного сольвуса*. При длительном глубоком переохлаждении структура распада делается более грубой и когерентность может нарушиться, после чего состав сосуществующих фаз достигает величин, задаваемых равновесным сольвусом (см. рис. 9).

Кроме распадового «сценария» поведения твердого раствора, на фоне снижения температуры возможны процессы *упорядочения* структуры, при которых изоморфные атомы разных элементов, имевшие в структуре твердого раствора статистическое (случайное) распределение в позициях одного типа, начинают перераспределяться в этих позициях, избегая соседства с себе подобными. Перераспределение изоморфных атомов, осуществляемое путем диффузии на малые расстояния, приводит к образованию закономерных конфигураций, так что ранее симметрически эквивалентные позиции, занимавшиеся ионами разных элементов в случайном порядке, становятся неравноценными и как бы расщепляются на два или более типов (рис. 10). Процессы упорядочения представляют собой весьма специфичные непрерывные полиморфные переходы (обычно второго рода), практически всегда приводящие к понижению симметрии

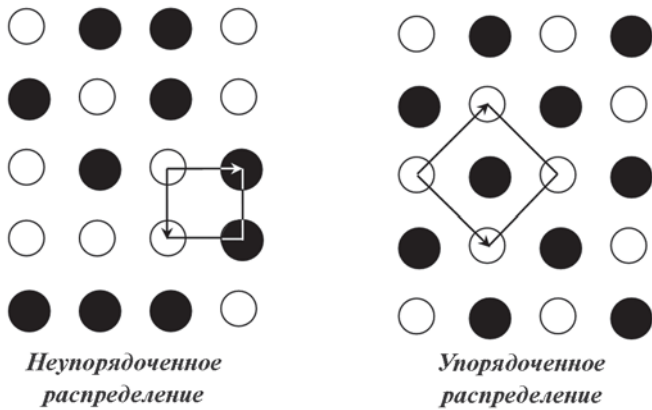


Рис. 10. Неупорядоченное (статистическое) и упорядоченное распределение атомов двух сортов. При упорядочении элементарная ячейка изменяет ориентацию и увеличивает площадь вдвое

и кратному увеличению элементарной ячейки (появляется сверхструктура). В некоторых случаях процессы распада и упорядочения совмещаются. Так, например, твердые растворы высокотемпературных щелочных полевых шпатов при постепенном охлаждении испытывают распад с выделением натрового компонента в виде пертитовых вростков альбита, тогда как обогащенная калием матрица, испытывая упорядочение Si и Al по тетраэдрическим позициям, постепенно превращается из моноклинного ортоклаза в триклинный микроклин.

Выделение новообразованных минеральных фаз из твердых растворов может начинаться с появления чрезвычайно мелкодисперсных, обычно — ориентированных включений, в результате чего образуются твердые аналоги коллоидных растворов — кристаллозоли (черный железистый сфалерит, пигментированный мельчайшими частицами пирротина). В дальнейшем новообразования испытывают тенденцию к укрупнению, они растут, подобно обычным кристаллам, выпадающим из пересыщенных жидких растворов, с той лишь разницей, что транспортировка компонентов к ним осуществляется на несколько порядков медленнее, так как диффузия в твердом теле затруднена.

Процессы зарождения и укрупнения новообразованных фаз, хорошо протекающие при постепенном падении температуры (в эндогенной обстановке), могут быть приостановлены или существенно замедлены глубоким и резким охлаждением (например, при вулканизме), которое замедляет процессы диффузии и роста вновь образующихся фаз, так что твердый раствор очень долго потом сохраняется в метастабильном состоянии (например, санидины и анортоклазы из вулканических пород).

Микроиндивиды новообразованных минералов могут в ряде случаев не только не достигнуть крупных размеров, но и, напротив, уменьшиться

или вовсе раствориться заново; более того, похожая участь иногда постигает и первичные включения. Подобные явления «рассасывания» механических примесей возможны, если кристалл минерала-хозяина подвергнется длительному нагреву, например, в условиях прогрессивного метаморфизма.

Следует отметить и вариант возникновения неоднородностей в минералах в процессе внешне обусловленных химических реакций, в частности, как результат разложения химического соединения в связи с изменениями в окружающей среде (например, в оловосодержащем сфалерите — $(\text{Zn}, \text{Sn})\text{S}$ — в окислительной обстановке возникают мельчайшие включения оксида олова — SnO_2). Особенно часто включения посторонних минералов, как остатков от замещения (реликтов), наблюдаются в кристаллах, образующихся метасоматическим путем в метаморфических породах.

Вполне понятно, что данные химического анализа таких минералов не будут точно укладываться в химические формулы со стехиометрическими отношениями компонентов. С другой стороны, неоднородности в минералах несут с собой бесценную информацию об условиях формирования и последующих изменений минерала, представляя собой одно из важнейших проявлений *типоморфизма*.

Водные соединения. Предварительно необходимо сделать следующее важное замечание. К числу водных соединений следует относить только такие, которые в своем составе содержат электрически нейтральные молекулы воды. Раньше под видом водных соединений рассматривали также минералы, содержащие гидроксильные анионы $[\text{OH}]^{1-}$. Однако между молекулой H_2O и отрицательно заряженным ионом $[\text{OH}]^{1-}$ существует, естественно, принципиальная разница, весьма существенно сказывающаяся на физических и химических свойствах минералов. Гидроксил как ион способен заменять в соединениях такие анионы, как F^{1-} , Cl^{1-} и прочно удерживается в кристаллических структурах. Молекула H_2O этим свойством не обладает и, будучи слабо связана в структуре, легко удаляется при нагревании. То, что гидроксил при прокаливании минералов, его содержащих, покидая кристаллическую решетку, способен превращаться в пары воды, отнюдь не может служить основанием для отождествления его с молекулой H_2O . Поэтому весьма важно в химических формулах минералов раздельно указывать присутствие в них гидроксила и воды. С этой точки зрения, например, малахит — $\text{Cu}_2[\text{CO}_3][\text{OH}]_2$ — является не водным, а основным безводным карбонатом меди, хотя при химическом анализе гидроксил определяется в виде H_2O . То же относится к минералам, представляющим собой кислые соли, в которых в числе катионов находится водород или катион H_3O^+ (оксоний).

В зависимости от того, каким способом удерживается вода в минералах, различают: 1) кристаллизационную, или связанную, воду, входящую в кристаллические структуры минералов; 2) свободную воду, не участвующую в строении самого кристаллического вещества.

Связанная вода в кристаллической структуре участвует в виде молекул H_2O , занимающих в ней строго определенные места. Количество молекул воды находится в простых отношениях к другим компонентам соединения. В качестве примеров можно привести следующие: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (сода), $Ca[SO_4] \cdot 2H_2O$ (гипс), $Ni_3[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$ (аннабергит), $Al_2[PO_4](OH)_3 \cdot 5H_2O$ (вавеллит) и др. Это так называемые кристаллогидраты, которые, по Вернеру, должны рассматриваться как «комплексные соединения», т. е. такие, в которых молекулы воды как структурные единицы располагаются в определенной координации вокруг каких-либо ионов, создавая таким путем своего рода комплексные ионы.

Так, в кристаллической структуре соединения $Ni[SO_4] \cdot 6H_2O$ рентгенометрическими исследованиями установлено, что шесть дипольных молекул H_2O непосредственно окружают катион Ni^{2+} , ориентируясь, очевидно, определенным образом по отношению к катиону (двумя протонами H^{1+} к периферии комплексного иона). Так как молекула H_2O сама по себе электрически нейтральна, то гидратированный катион $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ сохраняет заряд Ni^{2+} . Поэтому химическую формулу соединения правильно писать так: $[Ni(H_2O)_6][SO_4]$.

На вопросе о причине гидратации ионов в кристаллических структурах мы остановимся позднее (во введении к кислородным солям). Здесь можно лишь указать, что необходимость гидратации ионов кристаллохимически строго оправдывается; для образования устойчивых кристаллических структур из таких крупных по размерам анионов, как $[SO_4]^{2-}$, присутствующие в растворе катионы Ni^{2+} слишком малы, в силу чего и возникает стремление к увеличению их объема без изменения заряда. Само собой разумеется, что образование кристаллогидратов может происходить лишь в средах, богатых водой, и при низких температурах.

При нагревании кристаллогидраты легко обезвоживаются, если не сразу целиком, то скачкообразно, периодически теряя часть молекул воды. При этом перестройка структуры происходит с сохранением рациональных отношений числа молекул H_2O и основного соединения. Например, халькантит $Cu[SO_4] \cdot 5H_2O$ при искусственном обезвоживании образует вначале $Cu[SO_4] \cdot 3H_2O$, затем $Cu[SO_4] \cdot H_2O$ и, наконец, $Cu[SO_4]$. При этом скачкообразно меняются и такие физические свойства, как показатели преломления, удельный вес и др. Из разных соединений вода удаляется при различных температурах: некоторые из них теряют ее при комнатной температуре (многоводные сульфаты меди и железа), другие — при более высоких и даже при температурах выше $100^\circ C$.

Свободная вода, присутствующая в минеральных массах, характеризуется тем, что не принимает прямого участия в строении кристаллического вещества минералов. При нагревании она выделяется постепенно. Различают три вида свободной воды: а) цеолитную; б) коллоидную; в) гигроскопическую.

Цеолитная вода получила свое название от общего названия особой группы минералов — цеолитов, в которых наиболее ярко проявлены

особенности ее нахождения. Установлено, что молекулы воды в этой группе минералов не занимают какого-либо строго определенного положения в кристаллической структуре, а располагаются лишь в свободных полостях в ней (вдоль каналов, в межслоевых пространствах и пр.). Поэтому «растворимость» воды в них существенно ограничена. Интересно, что количество воды в них может меняться без нарушения кристаллической однородности вещества с *постепенным* изменением физических свойств: степени прозрачности, показателей преломления, удельного веса и др. Это указывает на то, что вода находится как бы в состоянии твердого раствора. При нагревании она выделяется в интервале температур 80–400 °С. Любопытно, что обезвоженные осторожным нагреванием цеолиты вновь способны поглощать воду с восстановлением прежних своих физических свойств.

Коллоидная вода, как показывает само название, распространена в гидрогелях, где удерживается на поверхности дисперсных фаз очень слабыми силами связи. Она по существу является адсорбированной водой, и ее наличие не зависит от структуры адсорбента (сам адсорбент, конечно, может содержать кристаллохимически связанную воду). Примером может являться опал (гидрогель кремнезема) — $\text{SiO}_2 \cdot aq$ (*aq* — первые две буквы латинского слова *aqua* — вода). Такое обозначение коллоидной воды, принимаемое некоторыми авторами, следует признать рациональным.

Гигроскопическая (капиллярная) вода удерживается в тонких трещинах, порах и порошковатых массах силами поверхностного натяжения. В большей своей части она легко удаляется при нагревании до 100–110 °С. Резкой границы между капиллярной и коллоидной водой провести нельзя.

Кроме того, мы должны иметь в виду механические примеси воды в виде мельчайших газовой-жидких включений, захваченных кристаллами во время их роста. Они широко распространены во многих минералах.

2.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

Уже указывалось, что минералы как физические тела обладают широким разнообразием таких свойств, как цвет, твердость, блеск, удельный вес и др. В зависимости от химического состава и кристаллической структуры эти свойства у различных минералов проявляются по-разному. Каждый минерал характеризуется какими-либо особыми признаками, по которым его можно всегда отличить от других.

Очень многие минералы можно совершенно точно определить по комплексу характерных физических свойств, не прибегая к более трудоемким исследованиям, как, например, к химическому анализу, рентгеноанализу и др. Нужно заметить, что для многих минералов существуют специфические, только каждому из них в отдельности свойственные, тонкие особенности, которые при первом знакомстве нелегко схватить и пе-

редать словами. Особенно это относится к оттенкам цвета, густоте окраски, характеру излома, блеска и пр. Тем не менее уже при некотором опыте глаз настолько привыкает улавливать эти характерные свойства минералов, что в дальнейшем они служат решающими диагностическими признаками. Во времена далекого прошлого, когда люди еще не имели никакого представления ни о химии вообще, ни о химических элементах в частности, эти особые признаки минералов были хорошо известны, и «рудознатцы» по ним безошибочно находили те полезные ископаемые, которые для них в то время представляли ценность.

Нельзя, конечно, думать, что таким путем могут быть определены все встречающиеся в природе минералы. Многие из них для окончательного установления требуют более детальных исследований, в частности, применения качественных химических реакций, более точного определения удельного веса, оптических, механических и прочих свойств. Тонкозернистые минеральные массы изучаются в специальных препаратах (шлифах) под микроскопом. Очень часто в случаях установления с помощью спектрального анализа примесей таких ценных металлов, как кобальт, индий, кадмий, литий, цезий и др., имеющих промышленное значение даже в случае незначительного их содержания в минералах, приходится обращаться к химическому анализу. При изучении скрытокристаллических минеральных образований необходимо прибегать также к рентгенометрическим исследованиям. Особые методы применяются при изучении радиоактивности минералов, пьезоэлектрических эффектов, магнитных свойств и других физических явлений в минералах.

Ниже мы остановимся на разборе главнейших свойств минералов, которые имеют наибольшее диагностическое значение. К этим свойствам относятся следующие: *морфологические* особенности — облик кристаллов, двойники, штриховатость граней; *оптические*¹ — прозрачность, цвет минералов, цвет черты, блеск; *механические* — спайность, излом, твердость, хрупкость, ковкость, упругость; а также такие свойства, как удельный вес, магнитность, радиоактивность и др.

Морфологические особенности кристаллов минералов

В природе минералы в главной своей массе распространены в виде неправильной формы зерен, не имеющих кристаллических граней, но обладающих независимо от своей формы и размеров внутренним кристаллическим строением. Хорошо образованные кристаллы, т. е. индивиды, ограниченные естественными гранями, встречаются несравнимо реже. Находки их представляют интерес в том отношении, что в распоряжении

¹ За исключением кристаллооптических свойств (светопреломления, двупреломления, плеохроизма и др.), детально излагаемых в курсах кристаллографии и кристаллооптики.

исследователя оказывается больше признаков, по которым может быть определен минерал. Существуют даже специальные определители минералов по их кристаллографическим формам.

Морфология кристаллов и учение о симметрии подробно излагаются в специальных курсах кристаллографии. Мы здесь остановимся лишь на некоторых общих особенностях морфологии кристаллов и их граней, также имеющих некоторое практическое значение при определении минералов.

Облик кристаллов. Исходя из того, что любое тело в пространстве имеет три измерения, мы среди разнообразных форм кристаллов и кристаллических зерен прежде всего должны выделить следующие основные типы.

1. *Изометрические формы*, т. е. формы, одинаково развитые во всех трех направлениях в пространстве. Примером их могут служить ромбододекаэдр граната, октаэдр магнетита, кубы пирита (рис. 11) и др. Изометрический облик особенно характерен для минералов кубической сингонии, но и кристаллы минералов других сингоний также могут обладать обликом, приближающимся к изометрическому (рис. 12).

2. *Формы, вытянутые в одном направлении*, т. е. призматические, столбчатые, шестоватые, игольчатые (рис. 13), волосистые кристаллы, волокнистые образования. Например, кристаллы аквамарина, турмалина и др.

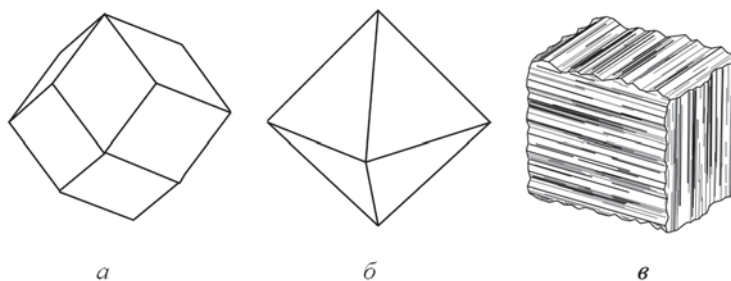


Рис. 11. Кристаллы изометрического облика минералов кубической сингонии: *a* — ромбододекаэдр граната; *б* — октаэдр магнетита и *в* — куб пирита с комбинационной штриховкой

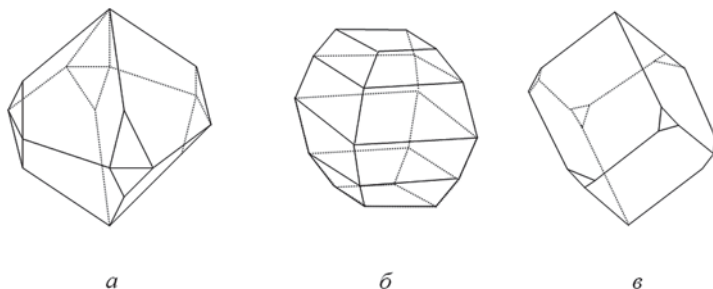


Рис. 12. Кристаллы изометрического облика минералов тетрагональной (*a* и *б*) и тригональной (*в*) сингонии: *a* — шеелит; *б* — анатаз и *в* — шабазит

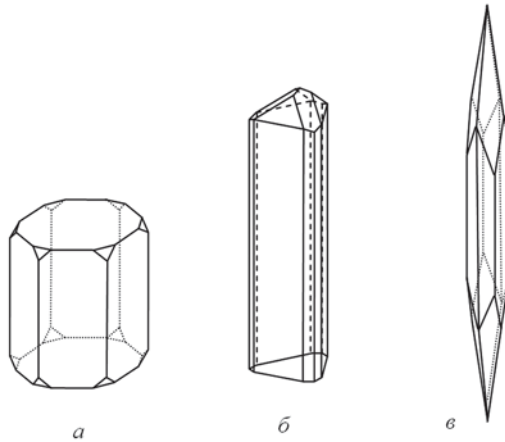


Рис. 13. Кристаллы: *a* — столбчатого (берилл); *б* — шестоватого (турмалин) и *в* — игольчатого (антимонит) облика

3. Формы, *вытянутые в двух направлениях* при сохранении третьего короткого. Сюда следует отнести таблитчатые, пластинчатые, листоватые и чешуйчатые кристаллы. Таковы, например, наблюдающиеся кристаллы гематита (Fe_2O_3), слюд (рис. 14) и др.

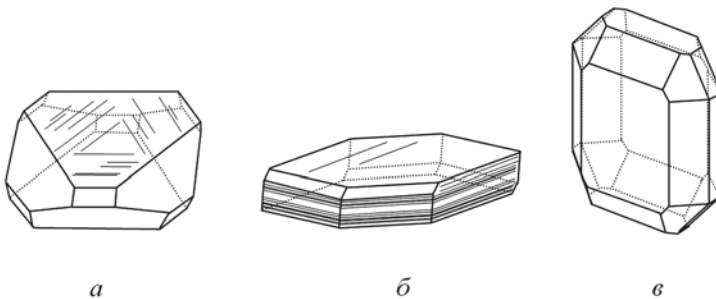


Рис. 14. Кристаллы: *a* — уплощенного (гематит); *б* — пластинчатого (слюда) и *в* — таблитчатого (оливин) облика

Широко распространены и переходные между этими основными типами формы. Таковы, например, досковидные кристаллы кианита (Al_2SiO_5), имеющие промежуточную форму между вторым и третьим типами (уплощенные столбчатые кристаллы); бочонковидные кристаллы корунда (Al_2O_3) или скаленоэдрические кристаллы кальцита ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$) как промежуточные формы между первым и вторым типами; формы, приближающиеся к линзовидным (промежуточным между первым и третьим типами), — уплощенные кристаллы титанита ($\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$), монацита ($\text{Ce}[\text{PO}_4]$) и др.

Кроме того, существуют сложные и искаженные формы кристаллов, например, блочные (рис. 15), расщепленные (рис. 16) и скрученные кристаллы (рис. 17), сферокристаллы (рис. 18) и нитевидные кристаллы (усы,

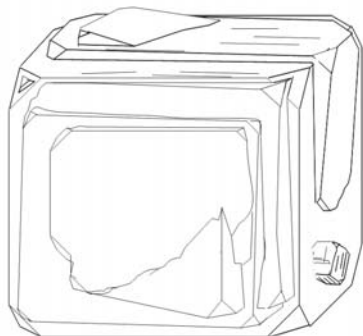


Рис. 15. Блочный кристалл пирита

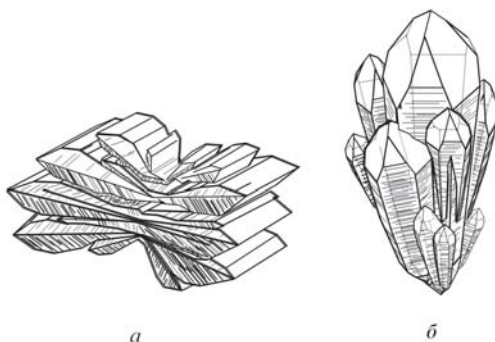


Рис. 16. Плоскорасщепленный кристалл барита (а) и объемно-расщепленный кристалл кварца (б)



Рис. 17. Скрученный мозаично-блочный кристалл пирита. Рисунок В. Слетова и В. Макаренко из III выпуска альбома «Рисуй минералы...» (рис. 21)

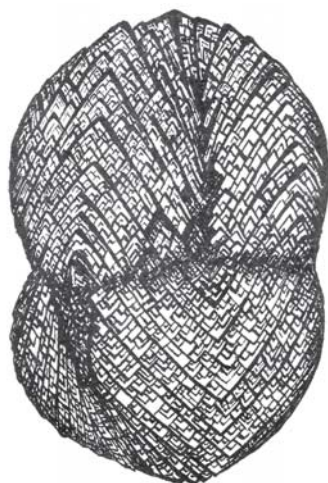


Рис. 18. Сферокристалл сидерита. Рисунок В. Слетова из II выпуска альбома «Рисуй минералы...» (рис. 12)

антолиты) (рис. 19). Преимущественное развитие отдельных элементов огранения кристаллов приводит к отклонениям от выпуклой формы, при этом образуются скелетные кристаллы (реберные формы (рис. 20) и вершинные ветвящиеся формы — кристаллические дендриты (рис. 21)). Известны также кристаллы с антискелетным типом развития (рис. 22).

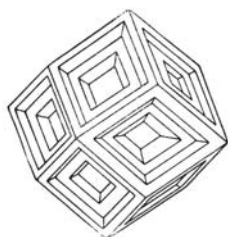
Помимо облика кристаллических индивидов различают также *габитус кристаллов*, относящийся лишь к хорошо ограненным минералам¹. Характеристика габитуса основывается на преобладании тех или иных

¹ Нужно заметить, что в литературе нет единства в понимании этих терминов. Многие авторы термины «облик» и «габитус» считают синонимами.

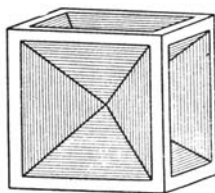
кристаллографических форм в кристаллах данного минерала. Например, кристаллы галенита (PbS) обычно встречаются в виде кубов, у которых иногда углы слегка притуплены гранями октаэдра, реже — кубооктаэдров и изредка — октаэдров, слегка притупленных гранями куба (рис. 23). Общая форма (облик) для всех них является изометрической, однако габитус кристаллов различен: у первого преобладают или исключительно развиты грани куба, у третьего, наоборот, преимущественно развиты грани октаэдра, а у второго — те и другие образованы примерно в одинаковой степени. По-видимому, на образовании того или иного габитуса кристаллов сказывается влияние особенностей состава среды, в которой происходит минералообразование.



Рис. 19. Гипсовые антолиты — одна из разновидностей нитевидных кристаллов; образуются при кристаллизации на пористой подложке. Рисунок В. Слетова и В. Макаренко из I выпуска альбома «Рисуй минералы...» (рис. 11)

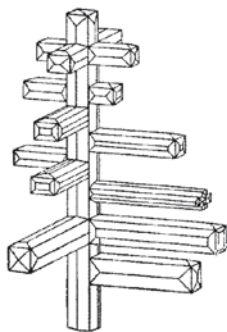


а

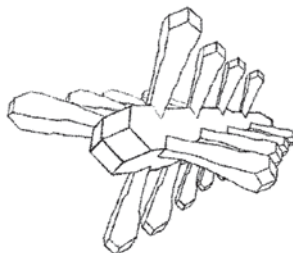


б

Рис. 20. Реберные скелетные кристаллы: а — нашатырь; б — галит



а



б

Рис. 21. Вершинные скелетные кристаллы: а — медь; б — нашатырь

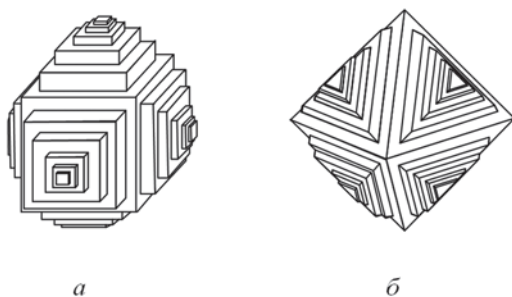


Рис. 22. Антискелетные кристаллы: *а* — флюорит; *б* — магнетит

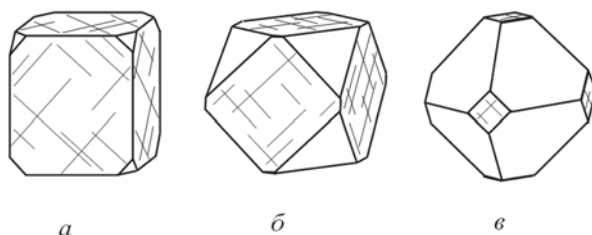


Рис. 23. Кристаллы галенита различного габитуса: *а* — кубический габитус с подчиненным развитием октаэдра; *б* — кубооктаэдрический габитус; *в* — октаэдрический габитус с подчиненным кубом

Хотя далеко не все минералы сразу легко узнать по формам их кристаллов, для ряда минералов форма кристаллов настолько характерна, что она является важнейшим диагностическим признаком. Например, призматические кристаллы кварца, усеченные гранями ромбоэдра и трапецоэдра, всегда легко узнаются независимо от того, в какой цвет они окрашены. Типичны также кубические или пентагон-додокаэдрические кристаллы пирита, октаэдрические кристаллы шпинели, магнетита, ромбододокаэдрические кристаллы граната и др.

Характерные черты форм кристаллов нашли свое отражение в самих названиях ряда минералов. Примеры: актинолит (по-гречески — лучистый камень), гранат (от лат. *granum* — зерно), лепидолит (от греч. *λεπις* — чешуя), аксинит (от греч. *ακσινε* — топор), корундофиллит (от греч. *φιλλον* — лист), хризотил (по-гречески — золотистое волокно) и др.

Приведем названия и международные обозначения 32 видов симметрии кристаллов (табл. 5).

Двойники и закономерные сростки. Двойником, как известно, называют закономерный сросток двух кристаллов одного и того же минерала, в котором индивиды могут быть совмещены друг с другом либо поворотом вокруг некоторой оси, не принадлежащей к числу осей симметрии данного кристалла (рис. 24а), либо отражением в плоскости симметрии (рис. 24б), либо путем инверсии. В случаях закономерного срастания трех индивидов

Таблица 5

Названия и международные символы 32 видов симметрии
(точечных групп) кристаллов

Категория	Сингония	Виды симметрии						
		примитивный	центральный	планальный	аксиальный	панаксиальный	инверсионно-примитивный	инверсионно-планальный
Низшая	Триклинная	1	$\bar{1}$					
	Моноклинная			m	2	$2/m$		
	Ромбическая			$mm2$	222	mmm		
Средняя	Тригональная	3	$\bar{3}$	$3m$	32	$\bar{3}m$		
	Тетрагональная	4	$4/m$	$4mm$	422	$4/mmm$	$\bar{4}$	$4\bar{2}m$
	Гексагональная	6	$6/m$	$6mm$	622	$6/mmm$	$\bar{6}$	$6\bar{2}m$
Высшая	Кубическая	23	$m\bar{3}$	$4\bar{3}m$	432	$m\bar{3}m$		

сростки носят название тройников, четырех индивидов — четверников и т. д. Как показал Н. В. Белов, двойниковая плоскость очень часто совпадает с плоскостью плотнейшей упаковки ионов. Таков, например, шпинелевый закон срастания кристаллов многих минералов кубической сингонии по (111).

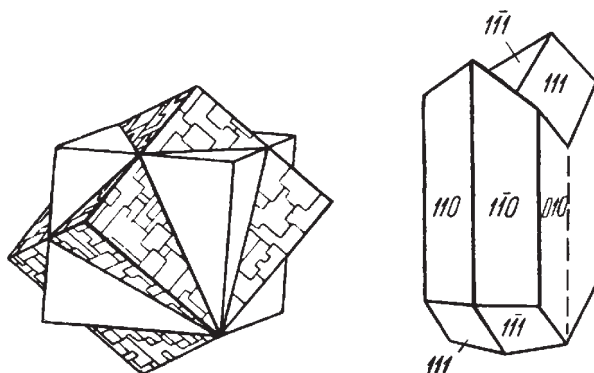


Рис. 24. Двойники: а — по оси третьего порядка (флюорит); б — по плоскости (100) (гипс)

В большинстве случаев двойники можно распознать по такому их характерному признаку, как входящие углы на поверхности кристаллов (характерные также и для грубоблочных кристаллов). Однако в ряде случаев приходится прибегать к искусственному травлению, а наиболее надежные результаты доставляют кристаллооптические исследования в поляризованном свете.

Образование двойников может происходить: 1) путем срастания зародившихся кристалликов в растворе при их соприкосновении во время роста; 2) в связи с механическими воздействиями (при одностороннем внешнем давлении); 3) при полиморфных превращениях кристаллического вещества; 4) при нарушении порядка следования слоев в плотно упакованных структурах (ростовые ошибки упаковки).

Для некоторых минералов двойниковые образования являются типичными и нередко облегчают их диагностику. Таковы, например, коленчатые двойники рутила (TiO_2) и касситерита (SnO_2), так называемые «ласточкины хвосты» гипса (см. рис. 24б), тройники хризоберилла (BeAl_2O_4), крестообразные двойники ставролита (от греч. *ставрос* — крест) и др.

Закономерные сростки различных минералов также давно описывались в литературе. Закономерная ориентировка срастающихся минералов обусловлена общностью или близостью строения плотно упакованных плоскостей срастания. Наблюдаются разные случаи таких сростков: 1) эпитакия — образовавшиеся кристаллы одного минерала обрастаются другим (например, кристаллы блеклой руды — Cu_3SbS_3 — покрываются закономерно ориентированными кристалликами или сплошной «рубашкой» халькопирита — CuFeS_2); 2) эндотаксия — закономерно ориентированные вросстки, например, ильменита (FeTiO_3) в кристаллических зернах магнетита (FeFe_2O_4) как продукт распада твердого раствора (устанавливаются в полированных шлифах под микроскопом); 3) гомоосевой псевдоморфизм — ориентированное замещение с периферии одного минерала другим (например, сфалерита — ZnS халькопиритом — CuFeS_2 с сохранением даже двойникового строения замещаемого минерала) и др.

Скульптура граней кристаллов. Как мы знаем, грани кристаллов, обозначаемые простыми символами, не представляют собой идеальных плоскостей. При рассматривании их в отраженном свете (особенно при увеличении) почти всегда можно обнаружить те или иные дефекты: неровности поверхности, вицинали, штриховатость, фигуры травления и пр., обусловленные, по-видимому, неравномерной скоростью роста кристаллов или их частичным растворением в связи с изменением концентрации компонентов в остаточном растворе, колебаниями температуры, иногда механическими нарушениями в кристаллах и др.

Штриховатость для ряда минералов — широко распространенное явление, которое может служить важным диагностическим признаком. У одних минералов она проявляется вдоль вытянутости кристаллов, на-

пример у турмалина, эпидота, у других — попереком, например на призматических гранях кварца. Для кубических кристаллов пирита (см. рис. 11в) весьма характерно, что штрихи одной грани расположены перпендикулярно по отношению к каждой соседней грани.

Штриховатость граней может быть различного происхождения: 1) *комбинационная*, обусловленная многократным повторением узких граней (алмаз, турмалин); 2) *двойниковая* — как результат полисинтетического сложения кристаллов (сфалерит, иногда плагиоклазы и др.); 3) *индукционная*, обусловленная взаимным влиянием соприкасающихся одновременно растущих кристаллов.

Фигуры травления на гранях кристаллов являются результатом начальной стадии растворения кристаллов. Согласно экспериментальным исследованиям вершины и ребра кристаллов растворяются быстрее, чем грани. Как показал И. И. Шафрановский, в природных кристаллах в результате частичного растворения нередко образуются конусовидные образования на кристаллах ряда минералов (кварца, топаза (рис. 25) и др.). Им же на кристаллах алмаза было установлено наличие идеально правильных конусов вокруг четверных и тройных осей симметрии с образованием округлых ромбододекаэдров («додэкаэдроидов»).

Фигуры травления на гладких гранях кристаллов разных минералов обладают различной симметрией, что связано с их кристаллической структурой. Поэтому нередко по ориентировке фигур травления, например, на кристаллах кварца, можно доказать их принадлежность к правому или левому кварцу, иногда наличие двойникового строения и пр.

Прозрачность

Прозрачностью называется свойство вещества пропускать сквозь себя свет. Абсолютно непрозрачных тел не существует, однако многие минералы, особенно металлы (даже в тонких пленках), видимые лучи пропускают в столь малых количествах, что практически кажутся совершенно непрозрачными. Точно так же не существует и абсолютно прозрачных материальных сред, т. е. таких, которые совершенно не поглощали бы пропускаемого через них света. Одна из самых прозрачных сред — чистая вода — в толстом слое имеет явно голубой цвет, что свидетельствует о существенном поглощении лучей красного конца спектра видимого света.

Из курса физики мы знаем о том, что одна часть падающего на данное тело светового потока отбрасывается или отражается, а другая вступает внутрь среды. Оставим пока в стороне явления отражения света (к ним

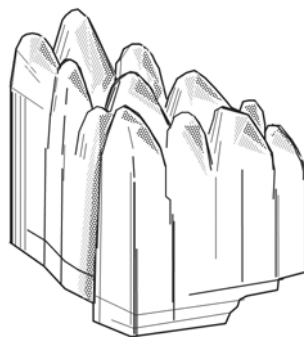


Рис. 25. Конусы растворения на кристалле топаза

мы вернемся в разделе о блеске минералов), а здесь рассмотрим поведение луча, вступившего в среду.

Как известно, вступивший в данную среду луч света меняет свою скорость, преломляется и по мере проникновения вглубь постепенно расходует свою энергию на превращение ее в другие виды энергии (преимущественно тепловую), благодаря чему количество света постепенно уменьшается, т. е. происходит поглощение (абсорбция) света.

Таким образом, интенсивность вышедшего из данной среды света I будет более ослабленной по сравнению с интенсивностью вступившего света I_0 . Иначе говоря, отношение $I : I_0 = a$ будет всегда правильной дробью. Величина a называется коэффициентом прозрачности данной среды при толщине слоя, равной единице (1 см). Она зависит от химической природы вещества и длины волны света (но не от силы света). Чем ближе эта величина к единице, тем более прозрачен минерал, и наоборот.

В зависимости от степени прозрачности все минералы, наблюдающиеся в крупных кристаллах, делят на следующие группы:

- 1) *прозрачные* — горный хрусталь, исландский шпат, топаз и др.;
- 2) *полупрозрачные* — изумруд, сфалерит, киноварь и др.;
- 3) *непрозрачные* — пирит, магнетит, графит и др.

Многие минералы, кажущиеся в больших кристаллах или обломках непрозрачными, просвечивают в тонких осколках или тонких шлифах (биотит — черная слюда, рутил и др.).

Когда мы вместо крупных кристаллов имеем дело с *тонкозернистыми* агрегатами, наблюдается иная картина в отношении прозрачности веществ. Если тело состоит из множества маленьких частиц — зерен, различно оптически ориентированных, то в такой среде лучи света не могут проложить себе прямых длинных путей. Свет в подобных средах, многократно преломляясь в различных направлениях, в конце концов рассеивается и отражается. Поэтому такие среды кажутся непрозрачными. В этом легко убедиться, если сравнить пластинку прозрачного кальцита (исландского шпата) и такой же толщины отполированную с обеих сторон пластинку тонкозернистого белого мрамора, состоящего из агрегата кальцитовых зерен. В то время как сквозь исландский шпат мы легко можем читать надписи на этикетке, пластинка мрамора не пропускает света. Только в тонких шлифах такие тела обнаруживают свою прозрачность.

Если при этом вещество, обладающее тонкоагрегатным строением, не проявляет заметного поглощения света, то для него характерен молочно-белый цвет. Наиболее резко этот цвет выражен в тех случаях, когда вещество находится в дезагрегированном состоянии, т. е. когда в промежутках между мельчайшими обломками или частицами присутствует воздух. Это явление нам хорошо знакомо: если мы ударим молотком по прозрачному голубоватому льду, то в местах удара появляется молочно-белая окраска

благодаря возникновению массы тончайших трещинок и пустот, выполненных воздухом.

Цвет минералов

Окраска минералов невольно обращает на себя внимание при первом же знакомстве с ними и потому является одним из важнейших признаков, свойственных минералам.

Вполне естественно поэтому, что многие названия даны минералам именно по этому признаку. Примеры: лазурит, азурит (от франц. *azur* — лазурь), хлорит (от греч. *хлорос* — зеленый), родонит (от греч. *родон* — розовый), рубин (от лат. *ruber* — красный), крокоит (от греч. *крокос* — шафран, т. е. здесь имеется в виду его красно-оранжевый цвет), аурипигмент (от лат. *aurum* — золото), хризолит, хризоберилл (от греч. *хризос* — золото), эритрин (от греч. *эритрос* — красный), гематит (от греч. *гематикос* — кровавый), альбит (от лат. *albus* — белый), меланит (от греч. *мелас* — черный) и т. д. И наоборот, такие названия, как «киноварь», «малахитовая зелень» и другие вошли в наш язык как стандартные цвета красок, что говорит о том, что эти цвета постоянно присущи данным минералам.

В целом проблема окраски минералов очень сложна. Хотя наши познания в области причин появления окрасок кристаллических веществ благодаря большим успехам физики и кристаллохимии в последнее время значительно подвинулись вперед, все же остается еще много неясных вопросов. Первую более обстоятельную попытку обобщить имеющийся материал по этому вопросу и увязать окраску природных соединений с их кристаллохимическими особенностями сделал А. Е. Ферсман в своей книге «Цвета минералов» (1937). Дальнейшие достижения в исследовании причин окраски и механизмов формирования цвета минералов отражены в книге А. Н. Платонова «Природа окраски минералов» (Киев, Наукова думка, 1976).

В природных химических соединениях различают три рода окрасок по происхождению: 1) идиоохроматическую; 2) аллохроматическую; 3) псевдохроматическую.

Идиоохроматизм¹. Во многих случаях окраска природных соединений, никогда не встречающихся в виде бесцветных кристаллов, обусловлена внутренними свойствами самого минерала (его конституцией). Таковы, например, черный магнетит (FeFe_2O_4), латунно-желтый пирит (FeS_2), карминно-красная киноварь (HgS), зеленые и синие кислородные соли меди (малахит, азурит, бирюза и др.), густо-синий лазурит и т. д.

Эти типичные окраски минералов получили название идиоохроматических. В различных минералах они обусловлены разными причинами.

1. В многочисленных минералах окраска обязана своим происхождением тому, что в состав самих соединений входит какой-либо *хромофор*,

¹ *Идиос* (греч.) — свой, собственный.

т. е. химический элемент, приносящий окраску. К числу их, как давно уже было установлено, относятся следующие: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, т. е. элементы семейства железа, располагающиеся в центре менделеевской таблицы элементов, разбитой по длинным периодам, и в меньшей степени — W, Mo, U, Cu и TR.

Наиболее ярким представителем хромофоров является хром, само название которого указывает на эту его особенность¹. Содержание хрома в минералах обуславливает весьма интенсивные окраски — красную (пирроп, рубин и др.), ярко-зеленую (уваровит, изумруд, фуксит), фиолетовую (родохром, кеммерерит). Насколько сильным красителем является хром, можно судить по тому, как изоморфная примесь окиси хрома в количестве всего лишь 0,1 % окрашивает бесцветное соединение — окись алюминия — в густой ярко-красный цвет. При этом содержании расстояние между двумя ближайшими частицами хромофоров в массе корунда составит около 20 Å, т. е. во много раз больше, чем радиусы самих ионов (0,57 Å у Al и 0,64 Å у Cr). Очевидно, ионы хрома, сильно отличаясь от ионов алюминия по конфигурации электронных оболочек, создают вокруг себя сильные нарушения в симметрии электрического поля и, несмотря на состояние рассеяния, оказывают свое влияние на всю структуру соединения.

Указанные выше зеленые и фиолетовые окраски минералов обусловлены значительным содержанием Cr₂O₃ (до нескольких процентов и даже десятков процентов). Сама чистая окись хрома также окрашена в зеленый цвет. Однако нельзя утверждать, что причиной зеленой окраски всегда являются большие содержания хрома в химических соединениях. Установлено, например, что зеленые бериллы — изумруды — обязаны своей чудесной яркой окраской совершенно ничтожной изоморфной примеси Cr₂O₃ к Al₂O₃ в пределах нескольких сотых процента, а нередко зеленая окраска изумрудов связана отчасти и с присутствием V₂O₃. Следовательно, явление окраски минералов далеко не столь простое, как это могло бы показаться с первого взгляда.

Ион [CrO₄]²⁻, содержащий Cr⁶⁺, в искусственных соединениях обычно дает желтые соединения, но в соединении его с сильно поляризующими катионами наблюдается окрашивание в густой оранжево-красный цвет. Таков, например, минерал крокоит (Рb[CrO₄]).

2. В некоторых случаях минерал может быть окрашен в тот или иной цвет вне всякой связи с хромофорами или с изменением его химического состава, так как химическим и спектральным анализами не удастся установить хотя бы ничтожные следы каких-либо примесей красящего пигмента.

Так, известны случаи окраски каменной соли (NaCl) в красивый синий цвет. Оказалось, что эта окраска своим происхождением обязана тому,

¹ Хрома (греч.) — окраска, цвет.

что часть ионов этого соединения, в частности натрия, превратилась в нейтральные атомы, присоединив к себе необходимые для этого электроны. Это один из случаев так называемой дефектной окраски (активными центрами, вызывающими специфическое поглощение света в некоторых участках спектра, являются дефекты структуры). Такую окраску в прозрачной каменной соли легко вызвать искусственно. Для этого достаточно пропитать ее парами металлического натрия. Точно такой же результат можно получить, если воздействовать на каменную соль катодными лучами, приносящими с собой свободные электроны.

Следовательно, окраска некоторых прозрачных минералов может быть связана с изменением однородности строения кристаллических структур, с изменением электростатического состояния ионов, могущих превращаться под влиянием тех или иных причин в нейтральные атомы или в возбужденные (слабо заряженные) атомы. В сущности, окраска минералов такого происхождения, обусловленная приводящими причинами, не имеющими прямого отношения к конституции минерала, т. е. не присутствующая всем его индивидам без исключения, должна быть отнесена к аллохроматической (см. ниже).

3. Особую, хотя и очень небольшую группу окрашенных минералов составляют такие соединения, в которых окраска обусловлена не наличием хромофоров и не нарушением электростатической однородности кристаллических структур, а присутствием ионов или целых групп их внутри пустых промежутков структуры. Это относится, в частности, к тем силикатам, у которых имеет место «внедрение» таких дополнительных анионов, как Cl^{1-} , $[\text{SO}_4]^{2-}$ и др. Примером здесь может служить ярко-синий минерал лазурит.

Истинная природа этого явления, получившего название стереохроматизма, еще не разгадана, но ясно то, что окраска таких минералов, несомненно, связана с группами присоединения или внедрения, которые сами по себе не являются хромофорами. Характерны прочность и стойкость в огне этих окрасок, которые были известны еще за несколько тысячелетий до нашей эры, когда лазурит применялся в качестве краски.

Аллохроматизм¹. Известно немало примеров, когда один и тот же минерал бывает окрашен в различные цвета и оттенки. Так, кварц, обычно встречающийся в виде бесцветных, часто совершенно прозрачных кристаллов (горный хрусталь), бывает окрашен в красивый фиолетовый цвет (аметист), розовый, желто-бурый (от окислов железа), золотистый (цитрин), серый или дымчатый (раухтопаз), густой черный (морион), наконец, в молочно-белый цвет. Точно так же каменная соль — галит — может обладать белым, серым, желтым, бурым, розовым и иногда синим цветом.

¹ Аллос (греч.) — посторонний.

В большинстве случаев окраска в таких минералах связана с посторонними тонкорассеянными механическими примесями, окрашенными в тот или иной цвет хромофорами (носителями окраски). Эти красящие вещества могут быть представлены как неорганическими, так и органическими соединениями. Часто бывает достаточно совершенно ничтожного их количества для того, чтобы вызвать интенсивное окрашивание бесцветных минералов, причем окраска зависит не только от количества, но и от степени дисперсности этих веществ.

Подобные окраски, не зависящие от химической природы самого минерала, носят название аллохроматических (т. е. чуждых самим минералам). Окрашенные таким способом минералы представляют собой не что иное, как кристаллозоли.

Наблюдаются и более грубые дисперсии, т. е. на глаз заметные рассеянные включения тех или иных минералов. Таковы, например, зеленоватые кристаллы кварца с микроскопическими включениями актинолита, черный кальцит, переполненный мельчайшими включениями сульфидов или углеродистого вещества, и др.

Наконец, следует указать на многие аллохроматически окрашенные полупрозрачные и непрозрачные коллоиды (гели) и метаколлоиды. В большинстве случаев к числу загрязняющих красящих примесей принадлежат бурые гидроокислы железа, красная окись железа, черные окислы марганца, органические вещества и др. Очень часто красящий пигмент в них распределен неравномерно, иногда концентрическими слоями. Таковы, например, агаты с их замечательно тонкими и разноцветными рисунками.

Псевдохроматизм¹. В некоторых прозрачных минералах иногда наблюдается «игра цветов», обусловленная интерференцией падающего света в связи с отражением его от внутренних поверхностей трещин спайности, иногда от поверхности каких-либо включений. Это явление нам хорошо знакомо по иризирующим пленкам керосина, нефти, масла, плывущим по воде и окрашенным в различные «цвета радуги». Оно объясняется тем, что здесь интерферируют лучи света, отраженные от передней поверхности прозрачной пленки (ее границы с воздухом) и задней (поверхности раздела с водой).

Подобные явления ложной окраски наблюдаются и в твердых прозрачных минералах. Прекрасным примером может служить поделочный камень, относящийся к группе плагиоклазов из семейства полевых шпатов — лабрадор, в котором, особенно на полированных плоскостях, при некоторых углах поворота вспыхивают местами красивые синие и зеленые переливы, обусловленные интерференцией света на параллельно расположенных тончайших пластинах (ламелях) различного по основ-

¹ Псевдо (греч.) — ложный.

ности плагиоклаза. Такая микроструктура образуется при распаде первоначально гомогенного твердого раствора.

Иризирующие пестроокрашенные пленки нередко наблюдаются на почковидной поверхности бурых железняков (гидроокислов железа), кристаллах железного блеска, на слегка окислившейся поверхности борнита — Cu_5FeS_4 (в виде фиолетовых и синих отливов) и др. Во всех этих случаях окраска ничего общего не имеет с природой самого минерала. Подобные пленки на минералах называются *побежалостями*.

О классификации цветов. Необычайное разнообразие оттенков в окраске минералов не поддается сравнительному описанию не только потому, что их очень много, но и потому, что наш орган зрения непосредственно воспринимает лишь грубые различия в цветах минералов. В этом нетрудно убедиться, если сравнить между собой два таких зеленых минерала, как малахит и гарниерит (никелевый гидросиликат). При рассмотрении порознь они для неопытного глаза кажутся одинаково окрашенными, но когда мы положим их рядом, то легко заметим существенное различие в оттенках окраски. В процессе постоянной тренировки в восприятии цветовых эффектов постепенно вырабатывается зрительная память на цвета, все больше и больше начинают улавливаться характерные особенности оттенков. Способность запоминать эти особенности оказывает большую услугу в диагностике минералов.

В обычной практике при определении цвета минералов прибегают к сравнительной оценке, сопоставляя его с окраской каких-либо хорошо известных предметов или веществ. Поэтому широко пользуются двойными названиями цветов минералов, например: молочно-белый, медово-желтый, латунно-желтый, карминно-красный, изумрудно-зеленый, яблочно-зеленый (цвет незрелого яблока), шоколадно-бурый, свинцово-серый, оловянно-белый и т. д. Несмотря на то что все эти определения весьма относительны, они все же приняты и встречаются во всей мировой литературе по минералогии.

Как бы то ни было, на первых порах мы должны условиться о названиях хотя бы основных цветов, прикрепив их к определенным минералам. За основу можно принять следующие часто употребляемые названия цветов, более или менее постоянные для ряда минералов:

- 1) фиолетовый — аметист;
- 2) синий — азурит;
- 3) зеленый — малахит;
- 4) желтый — аурипигмент;
- 5) оранжевый — крокоит;
- 6) красный — киноварь (в порошке);
- 7) бурый — пористые разновидности лимонита;
- 8) желто-бурый — охристые разновидности лимонита;
- 9) оловянно-белый — арсенопирит;
- 10) свинцово-серый — молибденит;

- 11) стально-серый — блеклая руда;
- 12) железно-черный — магнетит;
- 13) индигово-синий — ковеллин;
- 14) медно-красный — самородная медь;
- 15) латунно-желтый — халькопирит;
- 16) металлически-золотистый — золото.

В качестве примера ахроматических цветов, возникающих при равномерном поглощении всего спектра видимого света, приведем следующие: бесцветный горный хрусталь, молочно-белый кварц, серая каменная соль и черный пиролюзит.

Цвет черты

Под этим термином подразумевается цвет тонкого порошка минерала. Этот порошок легко получить, если мы будем проводить испытуемым минералом черту на матовой (неглазурованной) поверхности фарфоровой пластинки, называемой бисквитом. Порошок получается в виде следа на пластинке, окрашенного в тот или иной характерный для данного минерала цвет.

Этот признак в сравнении с окраской минералов является гораздо более постоянным, а следовательно, и более надежным диагностическим признаком.

Цвет черты, или порошка, в ряде случаев совпадает с цветом самого минерала. Например, у киновари окраска и цвет порошка красные, у магнетита — черные, у лазурита — синие и т. д. Для других минералов наблюдается довольно резкое различие между цветом минерала и цветом черты. Из числа известных в природе минералов такое различие мы наблюдаем, например, у гематита (цвет минерала стально-серый или черный, черта — красная), у пирита (цвет минерала латунно-желтый, черта — черная) и т. д.

Большинство прозрачных или полупрозрачных окрашенных минералов обладает бесцветной (белой) или слабоокрашенной чертой. Поэтому наибольшее диагностическое значение цвет черты имеет для непрозрачных или полупрозрачных резко окрашенных соединений.

В природе нередко один и тот же минерал встречается то в плотных, то в порошковатых разностях. Цвета их в ряде случаев сильно отличаются друг от друга. Примерами могут служить: лимонит (гидроокись железа) — в плотных массах черный, а порошковатых (в виде охры) — желто-бурый; гематит (безродная окись железа) — в кристаллической разновидности почти черный, а в порошковатых разностях — ярко-красный и т. д. В других случаях цвет минерала в плотных кристаллических массах и в диспергированном состоянии одинаков; например, у малахита он и в том и в другом виде зеленый, у азурита — синий, у киновари — красный, у аурипигмента — ярко-желтый и т. д.

Следует упомянуть, что аллохроматическая окраска многих полупрозрачных минералов, вызванная примесями в виде дисперсной фазы тех или иных соединений, в сущности отвечает цвету этих соединений в по-

рошковатом состоянии. Таковы, например, желто-бурые и бурые опалы, окрашенные гидроокислами железа, красные яшмы, густо проникнутые тонкораспыленной безводной окисью железа, и т. д.

Блеск и показатель преломления

Падающий на минерал световой поток частью отбрасывается назад, причем частота колебаний не претерпевает изменений. Этот отраженный свет и создает впечатление блеска минерала. Интенсивность блеска, т. е. количество отраженного света тем больше, чем резче разница между скоростями света при переходе его в кристаллическую среду, т. е. чем больше *показатель преломления* минерала. Блеск почти не зависит от окраски минералов.

Зная показатели преломления минералов, для подавляющего большинства минералов нетрудно вычислить показатель отражения света R по формуле Френеля:

$$R = \left(\frac{N - 1}{N + 1} \right)^2,$$

где R — показатель отражения; N — средний показатель преломления минерала по отношению к воздуху.

Подставляя в эту формулу ряд определенных значений N , легко изобразить графическим путем — в виде кривой — зависимость показателя отражения (блеска) от показателя преломления (рис. 26). Кривая, как видим, имеет минимум для $N = 1$, к которому близок показатель преломления воздуха. Так как подавляющая масса минералов обладает показателями преломления выше единицы, то интересующие нас значения показателя отражения R будут располагаться вправо от этого минимума.

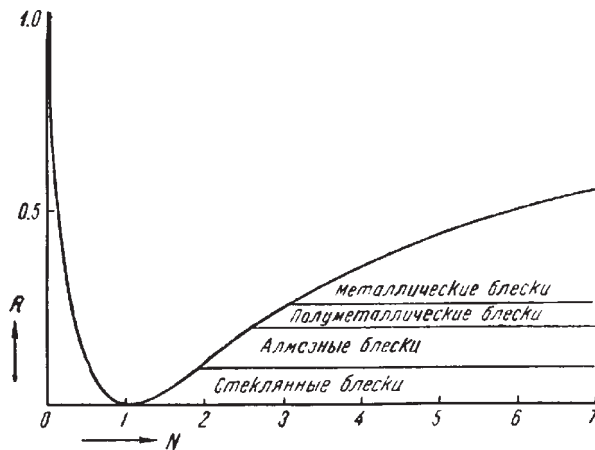


Рис. 26. Зависимость показателя отражения (R) от показателя преломления (N) минералов

Давно установленные чисто практическим путем градации интенсивностей блеска минералов почти точно укладываются в следующую ступенчатую шкалу.

1. *Стеклообразный* блеск, свойственный минералам с $N = 1,3-1,85$. К ним относятся: лед ($N = 1,309$), криолит ($N = 1,34-1,36$), флюорит ($N = 1,43$), кварц ($N = 1,544$); далее следуют многочисленные галоидные соединения, карбонаты, сульфаты, силикаты и другие кислородные соли; заканчивается этот ряд такими минералами, как шпинель ($N = 1,73$), корунд ($N = 1,77$) и большинство гранатов (N до 1,85).

2. *Алмазный* блеск, характерный для минералов с $N = 1,85-2,6$. В качестве примеров сюда следует отнести: англезит ($N = 1,87-1,89$), циркон ($N = 1,92-1,96$), касситерит ($N = 1,99-2,09$), самородную серу с алмазным блеском на плоскостях граней ($N = 2,04$), сфалерит ($N = 2,3-2,4$), алмаз ($N = 2,40-2,46$), рутил ($N = 2,62$), часто обладающий полуметаллическим блеском, свойственным густоокрашенным разностям.

3. *Полуметаллический* блеск прозрачных и полупрозрачных минералов с показателями преломления (для Li-света) $N = 2,6-3,0$. Примеры: алабандин ($N = 2,70$), куприт ($N = 2,85$), киноварь ($N = 2,91$).

4. *Металлический* блеск минералов с показателями преломления выше 3. В порядке возрастающей отражательной способности приведем следующие примеры: гематит, пиролюзит (кристаллический), молибденит, антимонит, галенит, халькопирит, пирит, висмут и др.

Влево от минимума (см. рис. 26) кривая отражательной способности круто поднимается вверх. В эту область с показателями преломления менее единицы попадают лишь некоторые чистые (самородные) металлы: серебро ($N = 0,18$), золото ($N = 0,36$), медь ($N = 0,64$) и др.

Необходимо указать, что при определении отражательной способности непрозрачных минералов помимо показателей преломления нельзя не учитывать также коэффициента поглощения (K) данной среды. Для этих случаев показатель отражения (R) выражается следующей формулой (для оптически изотропных сечений минералов):

$$R = \frac{(N-1)^2 + N^2 K^2}{(N+1)^2 + N^2 K^2}.$$

Это означает, что для непрозрачных минералов величины показателей отражения в действительности будут несколько выше, чем это определяется по формуле Френеля. Этим легко объясняются кажущиеся редкие исключения из приведенного выше положения. Например, магнетит обладает показателем преломления 2,42, т. е. должен был бы иметь алмазный блеск, однако благодаря непрозрачности, т. е. значительному поглощению света, показатель отражения несколько повысится, перейдя на диаграмме (см. рис. 26) в полосу полуметаллических блесков.

Если мы зададимся вопросом, какие же блески в минеральном царстве преобладают, то, распределив все прозрачные и просвечивающие минералы по среднему показателю преломления (рис. 27), увидим отчетливо выраженный широкий максимум для значений 1,5–1,7. Подсчет показывает, что на долю минералов со стекляннным блеском приходится около 70 % природных соединений с показателями преломления, не превышающими 1,9. Другая группа, правда, менее многочисленная, приходится на минералы с металлическим блеском. Однако эти металлические блески настолько характерны для целого ряда важных в практическом отношении минералов, что многие из последних раньше носили название (а в немецком языке и до сих пор называются) по этому признаку; например: галенит (свинцовый блеск), халькозин (медный блеск), антимонит (сурьмяный блеск), кобальтин (кобальтовый блеск), гематит (железный блеск) и т. д.

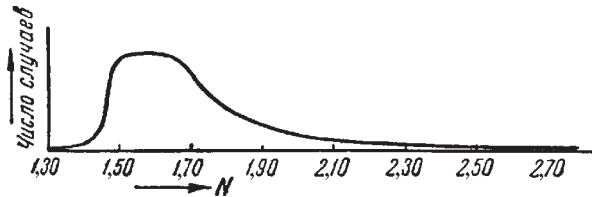


Рис. 27. Относительная распространенность минералов с различными показателями преломления

Показатель преломления, как известно, в общем находится в зависимости от рефракции ионов, химического состава минералов, их удельного веса и от особенностей кристаллической структуры. Давно уже было подмечено, что в минералах, обладающих одинаковой кристаллической структурой, показатель преломления, как и удельный вес, обычно увеличивается с увеличением атомного веса катиона. Например, для MgO (уд. в. 3,64) $N = 1,73$, а для NiO (уд. в. 6,4) $N = 2,23$; или для Al_2O_3 (уд. в. 4,0) $N = 1,76$, а для Fe_2O_3 (уд. в. 5,2) $N = 3,01$ и т. д. Известно также, что вхождение в состав соединений в виде изоморфных примесей высоковалентных ионов — Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} и др. — значительно повышает показатель преломления. В изоструктурных соединениях, например $NaCl$ и KCl , увеличение размеров катиона (Na^{1+} 0,98 и K^{1+} 1,33) приводит к менее плотной упаковке размеров и даже к понижению N (для KCl — 1,490, тогда как для $NaCl$ — 1,544) в соответствии с понижением удельного веса, несмотря на то что атомный вес K (39,0) выше, чем Na (23,0). Обратная картина для показателя преломления устанавливается в соединениях NaF и $NaCl$, где анион фтора (ат. вес 19,0) заменяется анионом хлора (ат. вес 35,5): для NaF $N = 1,328$, а для $NaCl$ $N = 1,544$, т. е. у первого соединения значительно ниже, чем у второго, хотя удельный вес NaF (2,79) выше, чем $NaCl$ (2,16).

Объясняется это очень низкой рефракцией фтора. Само собой разумеется также, что изменение координационного числа катиона при перестройке кристаллической структуры сказывается, как это указывалось выше (см. *полиморфизм*), на удельном весе, а следовательно, и на показателе преломления кристаллического вещества.

Вторым важным фактором (независимо от показателей преломления и поглощения света), влияющим на результат отражения света, является *характер поверхности*, от которой происходит отражение.

Выше мы рассмотрели блески минералов, обусловленные зеркально гладкими поверхностями (т. е. гранями кристаллов и плоскостями спайности). Но если минерал в изломе имеет не идеально гладкую, а скрытобугорчатую или ямчатую поверхность, то стеклянные, алмазные и другие блески приобретают чуть тусклый оттенок. Отраженный свет при этом частично теряет свою упорядоченность, подвергаясь некоторому рассеиванию. Создается жировой, или, как чаще говорят, *жирный блеск*. В этом явлении мы можем наглядно убедиться, если проследим за изменением блеска в свежем изломе каменной соли во влажном воздухе. Через несколько дней блестящие поверхности нам будут казаться как бы покрытыми тончайшей пленкой жира. Особенно это будет заметно в сравнении с плоскостями свежих сколов. Наиболее типичными примерами жирного блеска могут служить блеск самородной серы в изломе или блеск элелита (нефелина), подвергшегося едва заметному разложению.

Поверхности с более грубо выраженной неровностью обладают *восковым блеском*. Особенно это характерно для скрытокристаллических масс и твердых светлоокрашенных гелей. Таковы, например, часто встречающиеся блески кремней, колломорфных масс минералов группы галлуазита и др.

Наконец, если тонкодисперсные массы вдобавок обладают тонкой пористостью, то в этом случае падающий свет полностью рассеивается в самых различных направлениях. Микроскопические поры являются своего рода «ловушками» для света. Поверхности такого рода носят название *матовых*. Примерами могут служить: мел, каолин (в сухом состоянии), различные охры, сажистый пиролюзит MnO_2 , тонкопористые массы гидроокислов железа и т. д.

Для некоторых минералов, обладающих явно выраженной ориентировкой элементов строения в одном или двух измерениях в пространстве, наблюдается своеобразное явление, связанное с блеском, так называемый *отлив* минерала.

В минералах с параллельноволокнистым строением (асбест, немалит, селенит и др.) мы всегда наблюдаем типичный *шелковистый отлив*. Прозрачные минералы, обладающие слоистой кристаллической структурой и в связи с этим резко выраженной совершенной спайностью, имеют характерный *перламутровый отлив* (примеры: мусковит, пластинчатый гипс, тальк и др.). В том, что появление перламутрового отлива связано

именно со слоистостью, легко убедиться, если сложить в пачку тонкие покровные или оконные стекла и взглянуть на них сверху. Мы действительно увидим своеобразный отлив, совершенно похожий на блеск жемчужин.

Спайность и излом

Спайностью называется способность кристаллов и кристаллических зерен раскалываться или расщепляться по определенным кристаллографическим плоскостям, параллельным действительным или возможным граням. Это свойство кристаллических сред связано исключительно с внутренним их строением и для одного и того же минерала не зависит от внешней формы кристаллов (например, у ромбоэдрических, скаленоэдрических и призматических кристаллов или даже совершенно неправильных кристаллических зерен кальцита наблюдается всегда одна и та же форма спайности по ромбоэдру). Этот признак, являющийся характерным для каждого данного кристаллического вещества, служит одним из важных диагностических признаков, помогающих определить минерал. Не случайно многие минералы называются шпатами (полевые шпаты, тяжелый шпат, плавиновый шпат, исландский шпат и т. д.)¹. Об этом же говорят названия таких минералов, как ортоклаз (спайность под прямым углом), плагиоклаз (под косым углом) и др.

На практике важно различать степень совершенства проявления спайности. С этой точки зрения принята следующая пятиступенчатая шкала.

1. Спайность *весьма совершенная* (например, в слюдах и хлоритах). Кристалл способен расщепляться на тонкие листочки (рис. 28). Получить излом иначе, чем по спайности, весьма трудно.

2. Спайность *совершенная* (например, в кристаллах кальцита, галенита, каменной соли и др.). При ударе молотком всегда получают выколки по спайности, внешне очень напоминающие настоящие кристаллы. Например, при разбивании галенита получают мелкие правильные кубики (рис. 29), при раздроблении кальцита — правильные ромбоэдры и т. п. Получить излом по другим направлениям (не по спайности) довольно трудно.

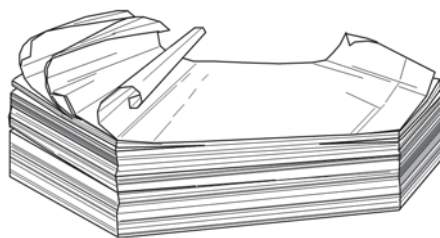


Рис. 28. Весьма совершенная спайность слюды

¹ К шпатам (от греч. *spate* — пластина) издавна относят те не имеющие металлического блеска минералы, которые обладают хорошей спайностью в нескольких направлениях.

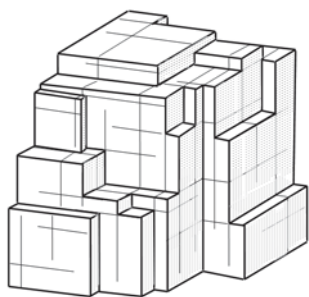


Рис. 29. Совершенная спайность в трех направлениях и ступенчатый излом галита



Рис. 30. Раковистый излом обсидиана

3. Спайность *средняя* (например, в кристаллах полевых шпатов, роговых обманок и др.). На обломках минералов отчетливо наблюдаются как плоскости спайности, так и неровные изломы по случайным направлениям.

4. Спайность *несовершенная* (например, у апатита, касситерита, самородной серы и др.). Она обнаруживается с трудом, ее приходится искать на обломке минерала. Изломы, как правило, представляют собой неровные поверхности.

5. Спайность *весьма несовершенная*, т. е. практически отсутствует (например, у корунда, золота, платины, магнетита и др.). Она обнаруживается в исключительных случаях. Такие тела обычно имеют раковистый излом, подобный тому, что наблюдается в изломе шлака или вулканического стекла — обсидиана (рис. 30). Мелкораковистый излом характерен для многих сульфидов. Для некоторых самородных металлов (меди, серебра и др.) ха-

рактерен занозистый, крючковатый излом.

В различных минералах, обладающих спайностью, плоскости последней ориентированы неодинаково для различных типов кристаллических структур: в координационных структурах с ионной связью, например галенита (PbS) и галита ($NaCl$) — по кубу; у кальцита ($Ca[CO_3]$) — по ромбоэдру; в силикатах, комплексные анионы которых представлены вытянутыми в одном направлении цепочками, например в пироксенах и роговых обманках, — по призме; в силикатах, характеризующихся анионными слоями, например в слюдах и хлоритах, — по пинакоиду и т. д.

Согласно прежним представлениям, развитым Браве, плоскости спайности проходят параллельно наиболее удаленным друг от друга плоским сеткам пространственной решетки. Г. В. Вульф, основываясь на данных кристаллохимии, показал, что явление спайности в кристаллах с ионной связью обусловлено анизотропией сил сцепления структурных единиц в различных направлениях в кристаллических средах. Так, например, в кристаллической структуре сфалерита (ZnS) наиболее удаленные друг от друга

плоские сетки ионов устанавливаются параллельно граням октаэдра, а следовательно, согласно правилу Браве, и спайность должна была бы проходить по $\{111\}$. На самом деле спайность в сфалерите проявляется параллельно плоскостям ромбического додекаэдра $\{110\}$, хотя здесь расстояния между плоскими сетками короче. Дело в том, что в первом случае каждая из удаленных друг от друга плоских сеток сложена одноименными, но разными по заряду ионами (либо Zn^{2+} , либо S^{2-}), что и обуславливает химическую связь между сетками, тогда как во втором случае каждая сетка состоит из взаимно компенсирующих ионов цинка и серы и потому, несмотря на более короткое расстояние, эти плоские сетки слабо связаны между собой. Однако алмаз, обладающий той же кристаллической структурой, что и сфалерит, но состоящий только из атомов углерода, обладает спайностью по октаэдру (т. е. согласно правилу Браве).

Нередко различно ориентированные плоскости спайности в одном и том же минерале имеют различную степень совершенства. Например, у кристаллов гипса, относящихся к моноклинной сингонии, наблюдаются следующие спайности: по второму пинакоиду $\{010\}$ — весьма совершенная, по ромбической призме $\{111\}$ — средняя и по первому пинакоиду $\{100\}$ — несовершенная. Количество направлений спайности в ряде случаев также является важным диагностическим признаком. Например, такие весьма похожие друг на друга по ряду внешних признаков (цвету, твердости, блеску и др.) минералы, как сфалерит — ZnS и вольфрамит — $(Fe, Mn)WO_4$, отличаются друг от друга тем, что в кристаллах или зернах сфалерита наблюдается несколько (шесть) плоскостей спайности по $\{110\}$, тогда как у вольфрамита совершенную спайность мы всегда находим только в одной плоскости по $\{010\}$, вдоль вытянутости и поперек уплощения кристаллов или зерен.

Кроме спайности, в кристаллах могут наблюдаться также плоскости *отдельности*, обусловленные, по предположению Н. В. Белова, «прокладками» субмикроскопических веществ иного состава, закономерно ориентированных вдоль плоскостей плотнейшей упаковки. В отличие от спайности, они не являются строго плоскими и обычно ориентированы в одном направлении. Причиной проявления отдельности могут быть также внутренние напряжения в кристаллических индивидах, обусловленные внешней механической деформацией или связанные с зональным распределением изоморфных примесей, вызывающим несоразмерность кристаллических решеток в смежных участках кристаллов.

Отдельность, в отличие от спайности, не относится к числу обязательных свойств того или иного минерала, так как не определяется его конституцией. Тем не менее для многих минералов отдельность весьма характерна и проявляется в подавляющем большинстве индивидов, а по качеству образуемых поверхностей может конкурировать с плоскостями спайности (моноклинные пироксены).

Твердость

Под твердостью¹ подразумевают степень сопротивления, которое способен оказать данный минерал какому-либо внешнему механическому воздействию, в частности царапанию.

В обычной минералогической практике применяется наиболее простой способ определения твердости царапанием одного минерала другим, т. е. устанавливается относительная твердость минералов. Для оценки этой твердости принимается шкала Мооса, представленная десятью минералами, из которых каждый последующий своим острым концом царапает все предыдущие.

За эталоны этой шкалы приняты следующие минералы в порядке твердости от 1 до 10:

- 1) тальк — $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$;
- 2) гипс — $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- 3) кальцит — $\text{Ca}(\text{CO}_3)$;
- 4) флюорит — CaF_2 ;
- 5) апатит — $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$;
- 6) ортоклаз — $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$;
- 7) кварц — SiO_2 ;
- 8) топаз — $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F},\text{OH})_2$;
- 9) корунд — Al_2O_3 ;
- 10) алмаз — С.

Определение твердости исследуемого минерала производится путем установления, какой из эталонных минералов он царапает последним. Например, если исследуемый минерал царапает апатит, а сам царапается ортоклазом, то это значит, что его твердость заключается между 5 и 6.

Этот простой, хотя и грубый метод определения твердости минералов вполне удовлетворяет нас при диагностике минералов.

В пределах значений по шкале Мооса у большинства минералов на различных гранях и сколах твердость является более или менее постоянной, хотя известны примеры, когда она меняется в зависимости от направления царапания. Например, у минерала кианита $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ в направлении удлинения твердость равна 4,5, а в перпендикулярном направлении на той же плоскости — 6–7. Поэтому не случайно этот минерал называется также дистеном (от греч. *ди* — двойко, *стенос* — сопротивляющийся).

Более точные определения твердости минералов с научно-исследовательской целью производят на специальных приборах — склерометрах —

¹ Понятие «твердость тела» до сих пор с определенностью не установлено, несмотря на проводившиеся исследования этого вопроса. Различают твердости царапания, сверления, давления, шлифования. Результаты исследований всех этих методов показывают, что мы, по существу, имеем дело с неодинаковыми по своей природе физическими явлениями.

с помощью алмазного или металлического острья. Мы не будем останавливаться на рассмотрении этих устройств. Приведем лишь некоторые выводы, полученные при детальном изучении явлений нарушения поверхностей кристаллов методом царапания.

Прежде всего выяснилось, что твердость кристаллических тел обладает векториальными свойствами (анизотропией), т. е. в различных направлениях в кристалле она не одинакова. Это относится даже к минералам кубической сингонии. В качестве примера на рис. 31 приведена «розетка» твердости на грани куба каменной соли.

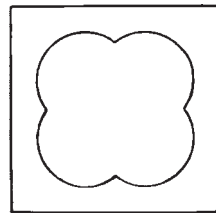


Рис. 31. «Розетка» твердости на грани куба каменной соли

Если испытываемая плоскость кристалла ориентирована перпендикулярно плоскости спайности, то в направлении, параллельном следу плоскости спайности, она обнаруживает наименьшие, а в перпендикулярном направлении — наибольшие значения твердости.

С кристаллохимической точки зрения твердость кристаллических тел зависит от типа структуры и прочности связей атомов (ионов). Хотя в этой области мы располагаем еще очень неполными данными, все же некоторые положения установлены с достаточной степенью определенности.

Для ионных кристаллических тел путем сопоставления ряда эмпирических данных выявляется, что твердость, в общем, прямо пропорциональна плотности кристаллических структур. С увеличением межионных расстояний для данного типа соединений она падает:

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO	Å
Расстояние AX	1,55	2,10	2,40	2,57	2,77	
Твердость по Моосу	9	6,5	4,5	3,5	3,5–3	

Установлено также, что для соединений, кристаллизующихся в одинаковой структуре и с близкими межионными расстояниями, с увеличением валентности, т. е. зарядов ионов, твердость возрастает.

Кроме того, как показал акад. В. С. Соболев, большое значение имеет координация катионов в соединениях. В окислах и силикатах наибольшая твердость принадлежит соединениям тех катионов, для которых отношение $r_k : r_A$ отвечает нижнему пределу устойчивости координационного числа. Для силикатов, содержащих алюминий в шестерной координации, твердость выше, чем в алюмосиликатах (с четверной координацией Al). Присутствие в составе соединений гидроксильных ионов и воды несколько снижает твердость.

Следует указать, что скрытокристаллические, тонкопористые и порошковые разновидности минералов обладают ложными малыми твердостями. Например, гематит (Fe_2O_3) в кристаллах имеет твердость 6, а в виде красной

охры — меньше 1, что говорит практически об отсутствии сцепления между отдельными частицами в тонкодиспергированной массе гематита.

В целом главная масса природных соединений обладает твердостями в пределах от 2 до 6. Более твердые минералы принадлежат к безводным окислам и силикатам: кварц — SiO_2 (твердость 7), касситерит — SnO_2 (6–7), корунд — Al_2O_3 (9), минералы группы шпинели — MgAl_2O_4 (8), топаз (8), берилл (7,5–8), турмалины (7–7,5), гранаты (около 7) и др.

Хрупкость, ковкость, упругость

Эти свойства при диагностике минералов имеют второстепенное значение, однако для ряда минералов они весьма характерны.

Под хрупкостью подразумевается свойство минерала крошиться под давлением при проведении острием ножа царапины по его поверхности. При этом, например, минерал, известный под названием «блеклая руда», «пылится», т. е. дает матовую черту с темным порошком по краям. Халькозин, похожий на него по внешним признакам, в этом случае дает гладкий блестящий след, что свидетельствует о его свойстве пластической деформации, т. е. о ковкости. Аналогичное явление, но в более резко выраженной форме обнаруживают ковкие самородные металлы (медь, золото, серебро и др.). Свойство ковкости их проявляется также и в том, что их зернышки на наковальне с помощью молоточка могут быть расплющены в тонкие пластинки

Для ряда минералов, обладающих слабыми кристаллическими структурами, явление пластичности обуславливается скольжением, состоящим в параллельном перемещении слоев кристаллической среды вдоль одной или нескольких плоскостей (скольжения в каменной соли). В других минералах пластичность сопровождается механическим двойникованием (например, в кристаллах кальцита).

Упругость, т. е. свойство вещества изменять свою форму под влиянием деформирующих сил и вновь ее восстанавливать по их удалении, также характерна для некоторых минералов. Этим свойством обладают, например, слюды, чем они отличаются от кальцийсодержащих, так называемых хрупких слюд, ломающихся при изгибе. Похожие на слюды хлориты при сильном изгибе хотя и не ломаются, но не восстанавливают своего прежнего положения. Большинство минералов, способных выделяться в виде асбестов, при их расщеплении дают тончайшее эластичное волокно, поддающееся текстильной обработке. Волокнистая разновидность гипса — селенит — этим свойством не обладает.

Удельный вес

Удельный вес (в настоящее время все чаще заменяется термином «плотность», в минералогии традиционно используется единица плотности г/см^3) минералов, как известно, зависит прежде всего от атомного

веса атомов или ионов, слагающих кристаллическое вещество. Затем существенную роль играют размеры ионных радиусов, возрастание которых компенсирует увеличение атомного веса, иногда настолько, что удельный вес даже снижается: например, несмотря на то что атомный вес калия в 1,7 раза больше, чем натрия, удельный вес KCl (1,98) меньше, чем NaCl (2,17) в силу того, что ионный радиус K^{1+} (1,33) больше ионного радиуса Na^{1+} (0,98), что сильно сказывается на объеме кристаллического вещества. Кроме того, как указывалось выше (см. *полиморфизм*), изменение, в частности увеличение координационного числа в кристаллических структурах, приводит к уменьшению объема, а следовательно, к увеличению удельного веса. Наконец, уменьшение валентности катиона (или увеличение валентности аниона) при прочих равных условиях, по В. С. Соболеву, должно также сопровождаться увеличением удельного веса.

Удельные веса минералов колеблются в широких пределах: от значений меньше 1 (лед, некоторые органические минералы) до 23,0 (некоторые разновидности минералов группы осмистого иридия).

Главная масса природных органических соединений, окислов и солей легких металлов, расположенных в верхней части менделеевской таблицы, обладает удельными весами в пределах от 1 до 3,5: янтарь, твердые битумы (1,0–1,1), галит — NaCl (2,1–2,5), гипс — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (2,3), кварц — SiO_2 (2,65), алмаз (3,51) и др. Лишь некоторые относящиеся к этой группе минералы имеют больший удельный вес; таковы, например, корунд и его разновидности — Al_2O_3 (4,0). Среди сульфатов особо выделяется барит — $BaSO_4$ (4,3–4,7), почему он и получил свое название (от греч. *барос* — тяжесть).

Соединения типичных тяжелых металлов, занимающих нижнюю часть менделеевской таблицы, характеризуются средними удельными весами от 3,6 до 9. Примеры: сидерит — $FeCO_3$ (3,9), сфалерит — ZnS (4,0), пирит — FeS_2 (5,0), магнетит — $FeFe_2O_4$ (4,9–5,2), гематит — Fe_2O_3 (5,0–5,2), англезит — $PbSO_4$ (6,4), церуссит — $PbCO_3$ (6,5), касситерит — SnO_2 (7,0), галенит — PbS (7,5), киноварь — HgS (8,0), уранинит — UO_2 (8–10).

Наибольшие удельные веса имеют самородные тяжелые металлы: медь (8,9), висмут (9,7), серебро (10–11), золото (15–19), минералы группы самородной платины (14–20), минералы группы иридия и осмистого иридия (17–23).

Удельные веса минералов определяются в основном двумя способами: 1) методом вытеснения жидкости, т. е. путем взвешивания образца и измерения объема вытесненной им воды в сосуде; 2) путем определения потери в весе минерала, погруженного в воду (абсолютный вес образца делят на потерю им веса в воде). Удельный вес мелких зернышек минерала определяется с помощью так называемого пикнометра или тяжелых жидкостей и весов Вестфала, описываемых в специальных руководствах.

Довольно значительные колебания удельного веса, устанавливаемые для одного и того же минерала, наблюдаются сравнительно редко

и, помимо изоморфизма, обычно бывают обусловлены мельчайшими включениями посторонних минералов, в том числе пузырьков газа и жидкостей.

Различие в удельных весах минералов широко используется при обогащении руд различными гравитационными методами с целью отделения нерудных минералов (кварца, кальцита, барита и др.) от рудных минералов (галенита, сфалерита, касситерита и др.) При обогащении получают концентраты с повышенным содержанием полезных минералов.

Магнитность

Существует очень немного минералов, которые обладают явно выраженными магнитными свойствами. Минералы со слабыми парамагнитными свойствами легко притягиваются магнитом (бедные серой разности пирротина). Но имеются и такие минералы, которые сами представляют собой магнит, т. е. являются ферромагнитными и притягивают к себе железные опилки, булавки, гвозди. Таким свойством обладают магнетит, никелистое железо, некоторые разности ферроплатины. Наконец, известны диамагнитные минералы, отталкивающиеся магнитом (самородный висмут).

Так как число минералов, обладающих магнитными свойствами, невелико, то этот признак имеет важное диагностическое значение. Испытание на магнитность производится с помощью свободно вращающейся магнитной стрелки, к концам которой подносится испытуемый образец. Допускается и употребление магнита, при этом предпочтительно использовать мелкие зерна минерала, а магнит прикрывать бумагой.

Слабыми магнитными свойствами, не устанавливаемыми с помощью магнитной стрелки, обладает довольно большое количество минералов. На различии этих слабо выраженных магнитных свойств основано разделение минералов на фракции с помощью электромагнита при исследовании так называемых шлихов, т. е. тяжелой фракции минералов, получающейся при промывании.

Радиоактивность

В самом конце периодической системы Менделеева располагается группа радиоактивных элементов урана — радия, представляющих совершенно особый интерес. Явления радиоактивности были открыты А. Беккерелем еще в 1896 г. Дальнейшее изучение их привело к открытию общих законов строения атома и к развитию так называемой ядерной физики.

Как известно, образование ионов, химических соединений и вообще все химические процессы обусловлены почти исключительно строением *наружных электронных оболочек* атомов и той энергией, которая выделя-

ется при перегруппировках электронов; ядра атомов при этом не претерпевают никаких изменений. Явления же радиоактивных превращений, наоборот, связаны с превращениями, происходящими в самих ядрах. В связи с этим необходимо напомнить о строении атомных ядер.

Установлено, что в строении атома принимают участие три основных вида частиц: протон и нейтрон — в ядре, электрон — в окружении ядра. Число протонов равно атомному номеру, а число нейтронов — разности между массовым числом (близким к атомному весу) и атомным номером. Рассматривая Периодическую систему элементов (см. табл. 2), легко видеть, что в первых рядах элементов числа протонов и нейтронов ядра атома обычно равны друг другу. По мере перехода к более тяжелым элементам мы замечаем, что число нейтронов по сравнению с протонами постепенно возрастает (так полагается для достижения минимума энергии, а следовательно, и устойчивости ядра). В последнем ряду устанавливается уже весьма значительный избыток нейтронов по отношению к протонам. Например, ядро тяжелого урана U^{238} содержит 92 протона и 146 нейтронов ($238 - 92$), а ядро изотопа U^{235} — на три нейтрона меньше (при том же числе протонов).

Эти последние элементы периодической системы обладают не вполне устойчивыми ядрами атомов. Для таких элементов весьма характерны явления так называемого радиоактивного распада, выражающиеся в *непрерывном испускании*:

- 1) α -частиц, т. е. ядер атомов гелия, обладающих атомным номером 2 и массовым числом 4; они выбрасываются с громадной скоростью и ионизируют воздух, т. е. делают его проводником электричества; испускание этих частиц приводит к тому, что атом данного элемента последовательно превращается в атомы более легких элементов, причем атомный номер при вылете каждой частицы уменьшается на две, а масса — на четыре единицы;
- 2) β -частиц, равнозначных электронам; испускание одной такой частицы, естественно, приводит к *увеличению заряда ядра* на единицу (при сохранении массового числа); следовательно и атомный номер продукта превращения увеличивается на единицу;
- 3) γ -лучей, представляющих собой электромагнитное излучение, подобное рентгеновским лучам.

Это непрерывное превращение атомов, сопровождающееся большим расходом энергии, протекает вне зависимости от температуры и давления. Конечными продуктами, образующимися в результате последовательных испусканий α - и β -частиц, являются устойчивые изотопы свинца. Скорость распада образующихся промежуточных атомов колеблется в весьма широких пределах от долей секунды до миллиардов лет. Время, необходимое для распада половины всего количества атомов данного изотопа, называется «периодом полураспада». Оно постоянно для каждого изотопа.

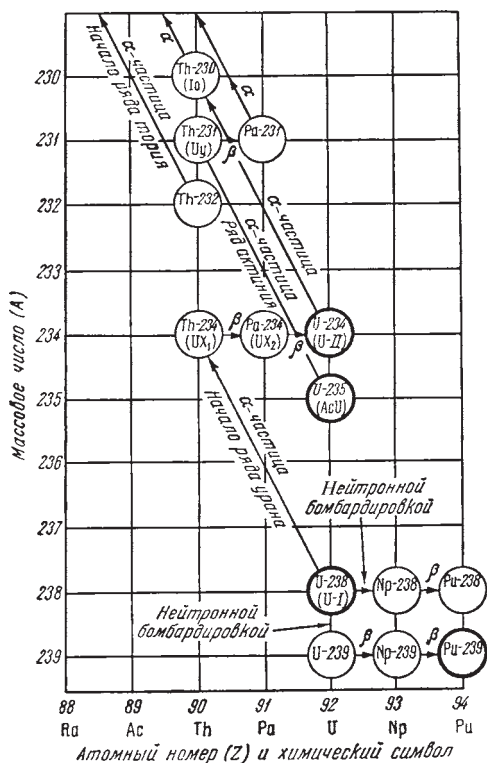


Рис. 32. Начальные участки трех рядов естественных радиоактивных превращений и искусственно полученные трансурановые элементы — нептуний и плутоний

фотопластинку на определенное время. Активные лучи в светочувствительном слое производят обычное химическое действие. После проявления места сильного почернения будут указывать на наличие урансодержащих минералов. На позитивном изображении радиографии, т. е. на фотобумаге, светлые участки будут отвечать минералам, богатым радиоактивными элементами, черные — минералам, не содержащим их.

Явление радиоактивного распада, протекающего в течение огромных периодов времени, используется при определении абсолютного геологического возраста различных пород, в которых в свое время образовались радиоактивные минералы. Такое определение возраста возможно прежде всего потому, что скорость распада каждого радиоактивного вещества не только постоянна, но и не зависит ни от температуры, ни от происходящих химических реакций. Вторым важным обстоятельством является то, что содержание конечных продуктов распада (гелия и свинца) минерала находится в прямой зависимости от времени, истекшего с момента образования радиоактивных минералов.

Установлены три ряда последовательных радиоактивных превращений: 1) ряд урана, начинающийся с изотопа урана U^{238} (рис. 32), где в числе промежуточных продуктов распада образуется и радий с периодом полураспада 1600 лет; 2) ряд актиния, начинающийся с другого изотопа урана — U^{235} и включающий в числе промежуточных продуктов превращений актиний; 3) ряд тория, начинающийся с изотопа Th^{232} .

Радиоактивность минералов определяется по производимой ими ионизации воздуха с помощью электроскопов, ионизационных камер и различных систем счетчиков. Урансодержащие минералы, способные излучать химически активные лучи, оказывают сильное воздействие также на фотографическую пластинку. Этим пользуются для получения так называемых радиографий. С этой целью отполированный образец руды в темной комнате или в ящике для проявления кладут на

Прочие свойства минералов

Из многочисленных других свойств минералов (теплопроводность, электропроводность, пироэлектрические и пьезоэлектрические свойства, детекторные свойства, плавкость, растворимость и пр.) укажем лишь те, которые имеют наибольшее диагностическое значение, т. е. в ряде случаев помогают определить минерал или проверить сделанное определение. Упомянем также о тех свойствах, которыми пользуются в своей практике рудокопы.

Такие свойства, как *растворимость*, *плавкость*, *окрашивание пламени*, *перлов буры* и др., требуют специальной постановки их исследований. Они подробно рассматриваются в курсе паяльной трубки, и потому здесь мы на них останавливаться не будем. Укажем некоторые другие свойства минералов, которыми иногда пользуются поисковики, горнорабочие и старатели при поисках или разведке месторождений полезных ископаемых.

Запах, издаваемый некоторыми минералами при ударе или разломе, иногда указывает на присутствие тех или иных элементов в руде. Например, самородный мышьяк, арсениопирит (Fe[AsS]) и другие арсениды металлов при резком ударе издают характерный чесночный «запах мышьяка», особенно сильно чувствующийся при нагревании и прокаливании на огне. Иногда жильный кварц, с которым бывают связаны минералы редких металлов, при раскаливании выделяет своеобразный неприятный запах, что в рудокопной практике в некоторых случаях является руководящим признаком. У ряда полезных ископаемых различают «глинистые запахи» и т. д.

Некоторые минералы, особенно в порошковатых массах, могут легко узнаваться на *ощупь*. Например, всем известный тальк на ощупь кажется жирным, чем отличается от похожего на него пирофиллита. Точно так же порошковатые разности ярозита — $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ при растирании между пальцами дают ощущение жирного, салящего вещества, что отличает ярозит от охристых, похожих по цвету масс лимонита $\text{HFeO}_2 \cdot aq$, кажущихся при той же манипуляции жесткими, песчанистыми.

При определении качества некоторых полезных ископаемых, употребляемых в пищу, прибегают к *вкусовым* ощущениям, например, при поисках и разведке поваренной соли, артезианских питьевых вод и др.

Наконец, некоторую помощь, особенно в рудокопной практике, оказывают *звуковые* явления. Забойщики в этом отношении нередко обладают виртуозными способностями. Известно, например, что массы церуссита ($\text{Pb[CO}_3]$) при падении на пол издают звук, похожий на звук, производимый падением стекла. Точно так же звуки, которые издают в забоях различные по крепости породы и руды при ударах горными инструментами, отличаются друг от друга, что можно заметить лишь при большой практике.

Таким образом, как мы видим, в определении минералов в полевой практике могут принимать участие все пять чувств: зрение, осязание, обоняние, вкус и слух. Исключительную роль играют, конечно, зрение и развивающаяся при опыте зрительная память.

Глава 3

О МЕТОДАХ ДЕТАЛЬНЫХ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В студенческой практике, для того чтобы научиться простыми методами определять распространенные в земной коре минералы, приходится иметь дело с более или менее крупными кристаллами или же с однородными минеральными массами. Для этой цели обычно пользуются внешними диагностическими признаками изучаемых минералов, описанными в главе 2. Многие из минералов, особенно те, которые могут содержать ценные для промышленности металлы, требуют дополнительных исследований с помощью паяльной трубки и элементарных качественных химических реакций, излагаемых в специально составленных определителях.

Однако более редко встречающиеся или трудно определяемые простыми методами минералы, обнаруживаемые при систематических минералогических исследованиях, могут быть достоверно определены лишь при условии применения более совершенных методик. Необходимость этих детальных исследований появляется во всех случаях, когда возникает потребность более полно познать состав природных соединений: 1) при петрографическом изучении горных пород, необходимом для составления геологических карт; 2) при освоении какого-либо нового месторождения, в связи с чем ставится задача всестороннего изучения вещественного состава руд с целью решения вопросов о комплексном использовании всех компонентов сырья; 3) при специальных исследованиях в районах, особо интересных в минералогическом отношении; 4) при решении вопросов геохимии, требующих углубленных исследований минерального вещества, и т. д.

При детальном изучении минералов в случае необходимости применяются обычно следующие методы исследования: кристаллохимический, рентгенометрический, кристаллооптический, термический, химико-аналитический совместно со спектральным и рентгеноспектральный электронно-зондовый анализ. Все эти методы подробно излагаются в специальных руководствах. Здесь мы лишь укажем, к чему они сводятся и когда применяются.

Кристаллохимический анализ, разработанный Е. С. Федоровым, может быть применен в тех случаях, когда мы имеем дело с кристаллами. Сущность этого анализа, помимо измерения углов между гранями, сводится к определению в какой-то мере внутреннего строения кристаллов по внешним формам, поскольку наиболее развитые и часто встречающиеся грани обычно отвечают плоскостям плотнейшей упаковки структурных единиц.

Этим путем удается не только установить сингонию и вид симметрии кристаллов, но и определить состав минерала. Е. С. Федоровым создан монументальный труд «Царство кристаллов» (1920), в котором приводятся специальные таблицы по кристаллохимическому анализу.

Надо отметить, что по мере широкого введения в практику рентгеновских методов изучения кристаллического вещества, кристаллохимический анализ как метод диагностики постепенно потерял свое значение и сейчас представляет лишь исторический интерес, однако изучение разнообразия габитусных типов кристаллов некоторых широко распространенных минералов (кальцит, пирит, циркон) в связи с условиями их образования привело к установлению типоморфного значения формы кристаллов и позволило сформулировать важные положения поисковой кристалломорфологии.

Рентгенометрический анализ (рентгенография)¹, применяемый для определения кристаллического вещества путем сравнения получаемых рентгенограмм с эталонными, может быть произведен различными методами, из которых наиболее употребительны: метод вращения кристалла (Поляни), метод рентгеновского гониометра (Вейссенберга) и метод порошка (Дебая — Шеррера).

Первые два метода применяются в тех случаях, когда мы имеем дело с монокристаллами. Под методом вращения кристалла подразумевается рентгено съемка вращающегося кристалла при облучении монохроматическими рентгеновскими лучами. В противоположность этому в методе Лауэ кристалл неподвижен и облучается непрерывным спектром рентгеновской трубки. При более широко применяемой рентгено съемке по методу Вейссенберга помимо вращения кристалла производится также поступательное движение цилиндрической пленки параллельно оси вращения кристалла, т. е. перпендикулярно рентгеновскому лучу.

Метод Дебая — Шеррера обладает тем важным преимуществом, что позволяет изучать агрегатные массы минерала, включая *скрытокристаллические* и *тонкодисперсные* вещества, и поэтому широко применяется в практике минералогов с целью диагностики. Рентгенограмма, называемая обычно дебаеграммой, получается в специальной камере на полоске светочувствительной пленки, на которой после проявления видны различной интенсивности линии — дужки (части колец, создаваемых конусами рентгеновских лучей, отраженных от наиболее плотно упакованных плоскостей в кристаллических осколках растертого испытуемого вещества). Сравнивая полученную дебаеграмму (по интенсивности линий и вычисленным межплоскостным расстояниям) с дебаеграммами других известных веществ, на которые похоже по внешним признакам испытуемое

¹ Не следует смешивать с рентгеноструктурным анализом, задачей которого является установление кристаллической структуры вещества.

вещество, можно точно определить данный минерал, имея результаты спектральных исследований и хотя бы некоторые оптические константы. Достоинство этого метода заключается также в том, что для получения дебаеграммы достаточно 1 мм^3 вещества в виде порошка. Это особенно важно в тех случаях, когда не удастся набрать материала для полного химического анализа. Следует, однако, указать, что очень тонкодисперсные вещества дают слабо выраженные, завуалированные дебаеграммы, а аморфные тела (в собственном смысле) вообще не обнаруживают отражения рентгеновских лучей.

В настоящее время рентгенография порошка осуществляется преимущественно методом *порошковой дифрактометрии* с фиксацией рассеянного излучения счетчиком квантов, что позволяет получать результаты в виде кривых, построенных самописцем (рис. 33); чувствительность и точность этого метода выше, чем при фоторегистрации дифрагированного излучения, однако требуется в 5–10 раз больше вещества, чем в методе Дебая — Шеррера. Дифрактометрия порошка обеспечивает оценку параметров кристаллической решетки минералов с высокой точностью; с помощью этого метода можно выяснять отдельные детали кристаллического строения, такие как распределение атомов по позициям, т. е. успешно решать частные задачи рентгеноструктурного анализа. С использованием современных дифрактометров (рис. 34) удастся достаточно надежно определять компоненты в полиминеральных смесях и даже оценивать их массовые соотношения (*количественный рентгенофазовый анализ*).

В связи с этим упомянем также об *электронографическом* методе исследования тончайших пленок толщиной в несколько миллимикрон

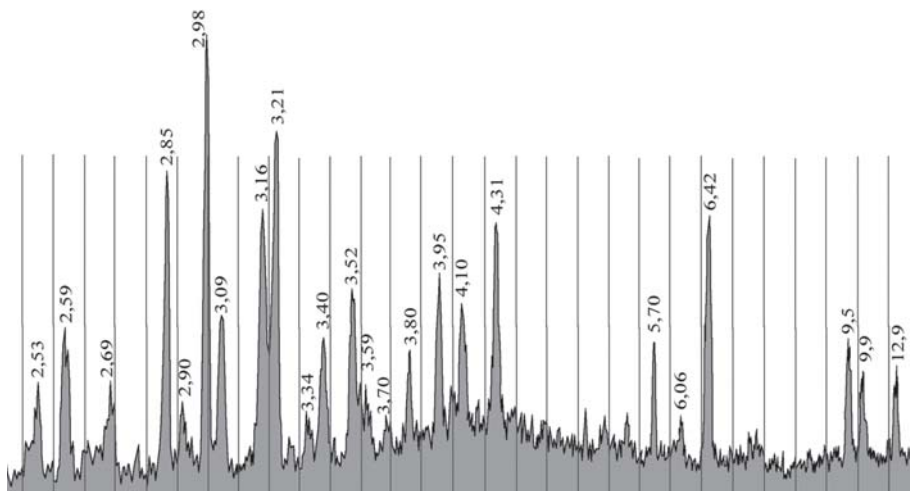


Рис. 33. Дифрактограмма эпидиота. Пики кривой соответствуют максимумам интенсивности излучения, дифрагированного на определенных семействах плоскостей решетки. Цифры у пиков выражают соответствующие межплоскостные расстояния в Å

или чрезвычайно тонкодисперсных коллоидных масс. Этот метод основан на свойстве электронов закономерно рассеиваться при встрече с закономерно расположенными атомами, т. е. аналогично тому, что мы имеем для рентгеновских лучей. Разница заключается лишь в том, что рентгеновские лучи проходят вглубь кристаллического вещества, тогда как электронный пучок способен проникать в глубину всего лишь до $0,01 \mu$ (т. е. до одной стотысячной миллиметра).

Одним из весьма эффективных современных вариантов электронографии является метод *микродифракции электронов*, осуществляемый с применением электронного микроскопа, работающего в специальном режиме. В комбинации с микронзондовым анализом микродифракция доставляет ценнейшую информацию о кристаллической структуре и составе мельчайших минеральных частиц микронного масштаба, что требует, однако, приготовления весьма тонких препаратов.

Резонансные методы исследования состава и структуры минералов весьма многочисленны, они включают различные виды спектроскопии вещества, среди которых особая роль в минералогии принадлежит инфракрасной спектроскопии (ИКС), оптической спектроскопии в видимой области, а также спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и Мессбауэровской спектроскопии (ЯГР).

Инфракрасная спектроскопия позволяет идентифицировать минералы по эталонным спектрам, кроме того, данный метод позволяет получать ценную информацию о структурном состоянии вещества — координации атомов и геометрии атомных группировок, о совершенстве кристаллического строения. В ИК-спектрах также отражаются размеры и особенности формы минеральных частиц, что позволяет изучать степень дисперсности вещества.

Оптическая спектроскопия в видимой области доставляет полезную информацию о природе, концентрации и структурном положении ионов-хромофоров, что позволяет более полно изучить характер изоморфных замещений.



Рис. 34. Дифрактометр

Спектроскопия ЭПР позволяет как устанавливать наличие и положение в структуре атомов с неспаренными электронами (ионы группы железа и платины, редкоземельные элементы), так и определять тип и концентрацию электронно-дырочных центров.

Из спектров ЯМР удастся извлекать ценнейшие сведения о положении и состоянии протонов в структуре минералов, в то время как рентгеноструктурные методы практически не способны локализовать протон.

Мессбауэровские спектры используются для выяснения состояния атомов железа в структуре (концентрация, валентность и особенности координации).

Кристаллооптический анализ сводится к определению с помощью микроскопа ряда оптических констант, свойственных изучаемому минералу.

Прозрачные минералы горных пород и руд исследуются в тонких шлифах (толщиной около 0,03 мм) или в виде порошков. К числу оптических констант, подлежащих определению в изучаемом минерале, относятся: показатель преломления N (для оптически изотропных минералов) или главные показатели преломления N_g , N_m и N_p (для анизотропных минералов), устанавливаемые с помощью специально подобранных иммерсионных жидкостей или более точно на микрорефрактометре, затем двупреломление $N_g - N_p$, оптический знак (для анизотропных минералов), угол оптических осей $2V$ (для анизотропных двuosных минералов) и др. Метод определения прозрачных минералов с помощью поляризационного микроскопа *в проходящем свете* в последнее время достиг высокой степени совершенства, особенно для плагиоклазов, разработка методики определения которых на универсальном столике Е. С. Федорова (рис. 35) была развита акад. А. Н. Заварицким. Этим методом могут быть точно определены даже мель-

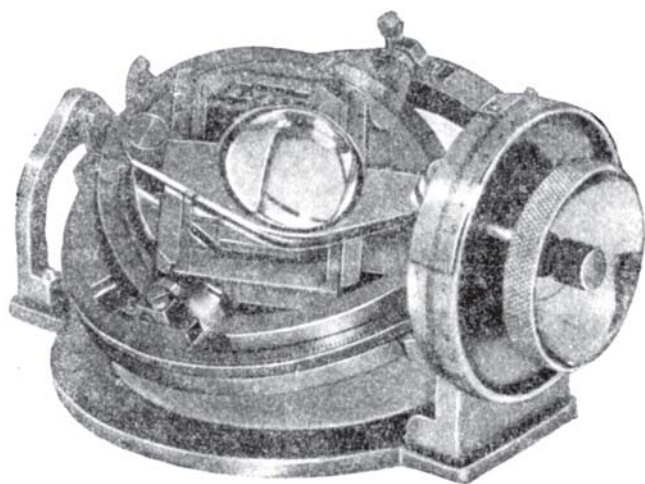


Рис. 35. Универсальный столик Е. С. Федорова

чайшие кристаллические зерна (диаметром в несколько сотых миллиметра), устанавливаемые в тонких прозрачных шлифах в виде включений, в чем заключается его большое достоинство. Разработаны специальные определители прозрачных минералов под микроскопом в виде таблиц. Они широко используются петрографами при микроскопическом изучении горных пород. Применение этого метода требует овладения работой на микроскопе и усвоения ряда специальных приемов исследования.

Непрозрачные минералы, слагающие главным образом руды месторождений металлических полезных ископаемых, а также встречающиеся в виде включений в горных породах, изучаются в зеркально отполированных шлифах в *отраженном свете* под микроскопом с помощью специального осветителя, называемого опак-иллюминатором. К числу оптических констант относятся: показатель отражения R (способность минерала отражать то или иное количество падающего света, измеряемая с помощью микрофото-мегакуляра или фотоэлемента), а для оптически анизотропных двуосных минералов — главные показатели отражения R_g , R_m и R_p , двуотражение R_g-R_p и др. Методика определения оптических констант для анизотропных, особенно двуосных минералов еще не разработана. Тем не менее определение показателя отражения в комбинации с данными определения прочих свойств изучаемых под микроскопом минералов (твердость, цвет, отношение к реактивам и др.) оказывает большую услугу при изучении руд под микроскопом в отраженном свете (*минераграфия*). Этим путем во многих случаях могут быть определены даже мельчайшие включения рудных минералов размером в тысячные доли миллиметра.

Термический анализ, введенный в практику исследований акад. Н. С. Курнаковым, сводится к получению кривых нагревания (или охлаждения) вещества с целью установления эндо- и экзотермических эффектов, обуславливаемых физическими и химическими превращениями, происходящими в исследуемом веществе при повышении температуры (выделение воды, окисление, восстановление, переход в новую полиморфную модификацию и др.).

В минералогической практике этот метод обычно применяется при исследовании трудно определяемых на глаз (или другими способами) скрытокристаллических и тонкодисперсных масс. Для ряда минеральных образований (каолина, гидратов глинозема, гидроокислов железа, карбонатов, хлоритов и др.) получают характерные кривые нагревания, способствующие определению минеральных видов.

Необходимо отметить, что само число минералов, для которых этим методом удастся получить какие-либо характерные данные, имеющие диагностическое значение, составляет относительно небольшой процент от числа известных в природе минералов. К ним преимущественно относятся химические соединения, содержащие воду, гидроксил и углекислоту. Затем этим методом удастся узнать природу лишь основной массы

исследуемого вещества. Механические примеси, которые нас в большинстве случаев интересуют в испытуемых минеральных массах, при содержании их до 5–10 % за некоторыми исключениями не устанавливаются.

С другой стороны, в ряде случаев при изучении минеральных веществ возникает необходимость более полного познания их свойств, особенно когда эти вещества приобретают практическое значение. Бывает важно точно знать, что происходит с данным веществом при нагревании. Для этой цели получение только кривых нагревания является недостаточным. Продукты, получающиеся в результате каждого установленного превращения вещества, требуют химического анализа, изучения оптических свойств и рентгенометрических исследований.

Важно точно знать температуры, при которых происходят эти превращения. Последнему требованию термограммы, как выяснилось, не всегда удовлетворяют: регистрация этих превращений самопишущими приборами обычно запаздывает, причем разница достигает 60–100 °С и больше. В этом отношении для минералов, содержащих воду и гидроксил, гораздо более точные данные можно получить из *кривых дегидратации* (обезвоживания) минералов при нагревании. Для этой цели испытуемое вещество в количестве 1–2 г или более, предварительно взвешенное вместе с платиновым тиглем, выдерживается в электрической печи последовательно при определенных температурах (с интервалом обычно 50 °С) до тех пор, пока потеря веса по сравнению с предыдущим взвешиванием не станет меньше 0,03–0,05 %, и только после этого температура печи повышается на следующую ступень. Полученные таким путем кривые потери воды дают ясное представление о том, при каких температурах наступают превращения в веществе.

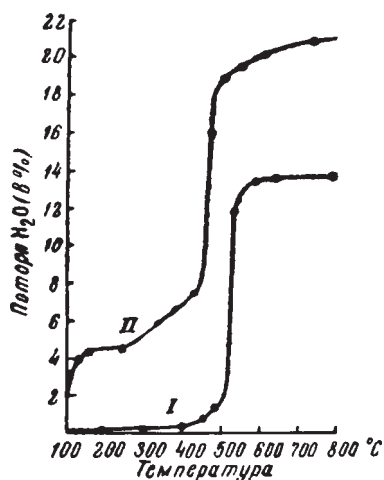


Рис. 36. Кривые обезвоживания каолинита (I) и галлуазита (II)

На рисунке 36 приведены две кривые обезвоживания: каолинита — $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$ и галлуазита — $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В то время как для каолинита (кривая I), не содержащего воды, а только гидроксильные группы OH, сильные изменения происходят в интервале температур 500–550°, в галлуазите (кривая II) молекулы кристаллизационной воды выделяются до 150 °С (первый скачок кривой), а гидроксильные группы — при температуре 450–500 °С (второй, высокий скачок кривой вверх). Как установлено рентгенометрическими исследованиями, с потерей гидроксильных ионов кристаллические решетки этих минералов разрушаются, показатель преломления сильно падает.

Химический анализ (классический, или «мокрый», анализ) является сравнительно трудоемким и дорогим методом исследования. Поэтому к полным химическим анализам прибегают в тех случаях, когда имеются основания полагать, что будет установлена какая-либо новая разновидность или новый минерал, по ряду свойств отличающийся от известных минералов; либо когда без данных химического анализа невозможно решить вопрос о разновидности изучаемого минерала, обладающего переменным составом; либо в тех случаях, когда минерал принадлежит к числу редких соединений, для которых известно ограниченное число полных анализов, и т. д.

Количество чистого, т. е. освобожденного от примесей вещества, необходимое для полного химического анализа, должно составлять минимум 1–2 г, что не всегда удается набрать, особенно для редко встречающихся и рассеянных в породе или руде мелких кристалликов или зерен минерала.

Если исследуемый минерал наблюдается в виде мелких кристаллических друз в пустотках, то его обычно предварительно отбирают каким-либо способом, например с помощью стальной иглы, всаженной в деревянную ручку. Полученную таким путем массу тщательно сортируют под бинокулярной лупой с помощью той же иглы, отбирая интересующий нас минерал в необходимом количестве для химического анализа и других видов исследований. Если минерал наблюдается вкрапленным в породу в значительном количестве, то породу в целом подвергают дроблению и измельчению, отсеивая каждый раз мелочь через сито с отверстиями 0,5, 1,0 мм или крупнее (в зависимости от размеров зерен вкрапленного минерала). Отбор минерала тем же способом производится под бинокулярной лупой.

В случае если минерал является аксессуарным, т. е. крайне редко вкрапленным в породу, приходится прибегать к получению концентратов тем или иным механическим способом. При этом используется либо разница в удельных весах минералов (гравитационные методы) или в магнитных свойствах (методы магнитной сепарации), либо отношение минералов к флотационным реагентам (методы флотации) или к электричеству (электростатические методы) и т. д.

Из многочисленных гравитационных методов обогащения самым простым является разделение зерен минералов в тяжелых или вязких жидкостях (йодистый метилен, бромформ, жидкость Туле и др.). В случае больших масс очень удобными для этой цели являются лабораторные гидравлические классификаторы со спирально восходящей струей воды в стеклянной цилиндрической трубке, а также лабораторные небольшие столы типа концентрационных столов Вильфли или др. Для работы на этих приборах измельченный материал должен быть предварительно распределен на соответствующие классы по крупности зерна с помощью специально подобранных сит. Для тяжелых минералов той же цели, но в более грубом виде, можно достигнуть также путем промывки дробленого материала в старательском ковше или лотке.

В тех случаях, когда приходится изучать состав землистых тонкодисперсных масс, прибегают к отмучиванию в стеклянных банках или к разделению на фракции по удельным весам с помощью центрифуги в жидких или вязких средах.

Подготовленный для химического анализа материал предварительно должен подвергнуться спектральному анализу, если тот не был произведен ранее. Этот анализ необходим для того, чтобы знать, какие химические элементы вообще содержатся в минерале и какие из них могут быть определены при химическом анализе. Следует заметить, что эти определения с помощью спектрографа производятся быстро и притом в некоторых количественных соотношениях для элементов. Это важно знать, прежде чем начинать химический анализ.

Современный химический анализ не ограничивается классическими методами аналитической химии (весовые методы, колориметрия, титрование), широко применяются также и методы фотометрии пламени, атомной абсорбции, спектроскопии индуктивно возбужденной плазмы и др.

Данные полного химического анализа, выраженные в весовых процентах, необходимо пересчитать на атомные (молекулярные) количества, с тем чтобы можно было вывести химическую формулу минерала. С этой целью данные весовых количеств каждого элемента (окисла) делят на его атомный вес («молекулярный вес» окисла)¹. Полученные числа должны показывать, в каком отношении находятся данные элементы (или окислы), входящие в состав минерала. Необходимо указать, что соотношения компонентов, вычисляемые по данным химических анализов, никогда не бывают строго кратными ввиду или недостаточно высокой точности самих анализов, или других причин. Приведем для иллюстрации два примера.

Пример 1. Данные химического анализа бурнонита из Нагольного кряжа:

	% по весу	Атомный вес	Атомное количество	Отношение
Pb	42,75	207,2	0,204	1
Cu	12,77	63,6	0,201	1
Sb	24,76	121,8	0,206	1
S	19,40	32,0	0,606	3
Сумма	99,68			

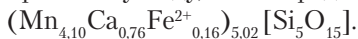
Таким образом, химическая формула минерала должна выразиться в виде PbCuSbS_3 .

¹ Атомные веса берутся то таблице Менделеева. Молекулярный вес окисла составляется из суммы атомных весов элементов; например, для SiO_2 он равен $28,1 + 2 \times 16,0 = 60,1$.

Пример 2. Данные химического анализа родонита из месторождения Кызыл-Таш (Ю. Урал):

	% по весу	Мол. вес	Мол. кол.	Отношение
SiO ₂	46,06	60,1	0,767	1
Al ₂ O ₃	0,11	101,9	0,001	—
Fe ₂ O ₃	Нет	—	—	—
FeO	1,83	71,8	0,025	
MnO	44,76	70,9	0,630	1
CaO	6,59	56,1	0,117	
Сумма	99,35			

Химическая формула этого минерала может в самом общем виде быть выражена в виде (Mn, Ca) O · SiO₂ или (Mn, Ca) SiO₃. При переходе к *эмпирической* кристаллохимической формуле, исходя из пяти атомов кремния в анионном радикале и пренебрегая ничтожным содержанием алюминия, получаем следующий результат, который относится не к родониту вообще как минеральному виду, а непосредственно к исследованному материалу:



Полученная эмпирическая формула указывает на некоторый избыток в катионной части, который, скорее всего, связан с погрешностями анализа или с присутствием примесей других минералов, а не с отклонением состава изученного образца родонита от требуемого правилами стехиометрии.

Бывают случаи, когда не удастся отобрать для химического анализа совершенно свободный от посторонних примесей минерал. Тогда при расчете данных химического анализа, если количество посторонней примеси невелико и ее минералогическая природа установлена, приходится вычислять состав интересующего нас минерала приблизительно, сообразуясь с микроскопическими данными исследований. Если же примеси присутствуют в больших количествах, то в этом случае пересчеты на минеральный состав могут быть не всегда правильными.

Пересчет результатов химического анализа на кристаллохимическую формулу является задачей, требующей особого искусства и не всегда поддающейся применению стандартных рецептов. Следует учитывать специфику состава изучаемого минерала, нередко — комбинировать различные способы пересчета и выбирать наилучший; кроме того, необходимо воздерживаться от восприятия результатов, предоставленных минералогу химиком-аналитиком, как абсолютных, непогрешимо достоверных величин, лишенных каких бы то ни было ошибок.

Невозможность точного учета неоднородности анализируемого минерала, реализующейся как в виде зонального распределения изоморфных примесей, так и в наличии посторонних минеральных и иных микровключений, которые никогда не удастся полностью удалить при отборе материала, является практически неустранимой особенностью классического химического анализа, не входящей в число его достоинств.

Спектральный анализ в практике минералогических исследований стал применяться настолько широко, что во многих случаях заменяет метод паяльной трубки, особенно в лабораторных условиях. Этот метод определения присутствующих в минерале химических элементов основан, как известно, на том, что каждый химический элемент при достаточном нагревании испускает лучи определенных, характерных для него длин волн, устанавливаемые с помощью спектроскопа. Главными преимуществами спектрального анализа являются точность и быстрота определения содержащихся в минерале катионов металлов. Особенно это имеет значение при определении таких ценных редких металлов, как молибден, индий, германий, галлий, кадмий и др. Более того, для ряда металлов разработана методика определения примерного количественного значения содержания. Количество материала, требующееся для анализа, может быть ограничено несколькими миллиграммами. В этом также заключается важное достоинство метода. Спектральный анализ все-таки остается в лучшем случае полуколичественным методом, однако минимальные определяемые количества элементов (порог обнаружения) могут быть настолько малыми, что альтернативы у этого метода, особенно в геохимии, пока нет, за исключением очень дорогого и трудоемкого *масс-спектрометрического* анализа.

Рентгеноспектральный (микронзондовый) анализ основан на том, что испытуемое вещество, помещенное на поверхность антикатада, при действии катодных лучей (потока электронов) испускает рентгеновские лучи определенной длины волны для каждого из содержащихся в нем химических элементов, т. е. аналогично тому, что мы имеем при обычном спектральном анализе. Важно лишь, чтобы напряжение, приложенное к электродам рентгеновской трубки, было достаточным для возбуждения лучей, характерных для того или иного элемента. Рентгеноспектральный анализ особенно ценен при количественном определении в минералах редких земель Y, Nb, Ta, Hf, Re, определение которых обычными химическими методами составляет чрезвычайно трудоемкую задачу.

С 60-х гг. XX в. техника микронзондового анализа постоянно совершенствовалась и к настоящему времени развилась в такой степени, что в исследовании химического состава минералов этому методу практически нет равных, хотя и он не лишен недостатков, сводящихся главным образом к невозможности определения элементов с атомным номером 4 и меньше; точность определения элементов с номером от 5 до 9 также оставляет желать лучшего. В остальных отношениях методика является превосходной, особенно благодаря экспрессности и высокому пространственному разрешению.

Определение содержания элементов проводится в приполированных препаратах с напыленным слоем проводящего вещества (графит, золото). Препарат, представленный чаще всего множеством зерен, заключенных в «шашку» из эпоксидной смолы, помещается в колонну, по уст-

ройству очень близкую к колонне электронного микроскопа (рис. 37). После вакуумирования колонны сфокусированный пучок ускоренных в электрическом поле (50–300 КВ) электронов (собственно электронный зонд) направляется на поверхность препарата, возбуждая в его атомах характеристическое рентгеновское излучение, которое фиксируется счетчиками того или иного типа. Сечение зонда может быть доведено до 1 микрометра в диаметре, глубина области возбуждения имеет обычно тот же порядок. Сигналы с детекторов усиливаются и преобразуются в электрические импульсы, кото-



Рис. 37. Электронно-зондовый микроанализатор

рые поступают для обработки в компьютер. При машинной обработке анализируется спектр излучения, в составе которого пики, соответствующие определяемым элементам, оцениваются по мощности, которая пропорциональна содержанию этих элементов в образце.

Для получения наиболее точных (относительная ошибка — 1–2 % при содержаниях от 1 % вес. и выше) количественных результатов, характеристическое излучение, генерируемое атомами определяемого элемента в исследуемом минерале, сравнивается с излучением эталона с известным содержанием данного элемента. В этом случае используются приборы с волновыми детекторами излучения; каждое новое элементное определение при такой схеме работы требует изменения настройки детектора.

Энергодисперсионный детектор излучения позволяет определять практически все присутствующие элементы одновременно в течение приблизительно одной-двух минут, однако точность таких определений на порядок ниже, а ухудшение разрешения квантов излучения по энергии может приводить к перекрыванию пиков спектра и, следовательно, к неразличению некоторых элементов. Оптимальным для серийного анализа является прибор, снабженный одним энергодисперсионным и несколькими волновыми детекторами.

При микророндовом анализе возможно не останавливаться в одной точке образца, а применять сканирующий режим, что позволяет оценивать распределение содержания элемента по площади образца. Применяется также съемка в обратно рассеянных электронах и некоторые другие режимы работы, что доставляет множество ценных сведений об образце.

Люминесцентный анализ. Свечение минералов может происходить под влиянием различных факторов: при нагревании (например, у флюорита), под влиянием давления, изредка при растворении (а также при кристаллизации некоторых соединений), наконец, при облучении ультрафиолетовыми, катодными и другими коротковолновыми лучами. Для нас наибольший интерес представляют последние случаи свечения минералов.

Явление люминесценции наблюдается в темноте¹. Минералы, обладающие этим свойством, под влиянием облучения начинают светиться и кажутся окрашенными в те или иные цвета, иногда очень яркие. Природа этого сложного явления сводится к возбуждению (энергетической накачке) некоторых атомов в кристаллических структурах, восстановление исходного состояния таких атомов (релаксация) происходит в несколько ступеней, так что кванты испускаемого при релаксации излучения, соответствующего таким переходам, отвечают большим длинам волн, нежели имеет возбуждающий невидимый коротковолновый свет. Энергия возбуждающего излучения, таким образом, превращается в более длинноволновый, видимый свет. Следует заметить, что в катодных лучах люминесцирует большее количество минералов, чем в ультрафиолетовых.

Этим путем чрезвычайно легко удастся установить в породе вкрапления важных минералов, которые не так просто бывает уловить на глаз. К примеру, шеелит ($\text{Ca}[\text{WO}_4]$) сильно светится под лучами ртутной кварцевой лампы красивыми голубыми (реже зеленоватыми) тонами, легко отличающимися его от других минералов; алмаз флюоресцирует бледно-голубым или желтовато-зеленым цветом; флюорит CaF_2 — яркими синими тонами и др. Очень эффектны свечения ряда минералов, содержащих уран, битумов различного состава и пр.

В то же время этот способ обнаружения искомых минералов нельзя назвать безотказным, так как встречаются иногда разности того же шеелита или алмаза, совершенно не реагирующие на ультрафиолетовые или катодные лучи. Для ряда минералов установлено, что существенную роль в свечении играют примеси посторонних веществ, присутствующие часто в совершенно ничтожных количествах. В искусственных светящихся соединениях замечено, что окраска свечения меняется, если в веществе одновременно присутствуют различные по составу примеси. Окраска иногда гасится (например, свечение, вызванное присутствием меди, гасится висмутом). Интересно также, что один и тот же минерал, но из разных месторождений, дает неодинаковые окраски свечения (например, карбонат кальция).

¹ Источниками получения ультрафиолетовых лучей служат ртутная кварцевая лампа или искровой разрядник, а катодных лучей — катодные трубки как с горячим, так и с холодным катодом, причем в последнем случае явления люминесценции наблюдаются в вакууме.

Шлиховой анализ. При процессах выветривания горных пород и руд на земной поверхности в продуктах разрушения остаются химически устойчивые минералы — кварц, магнетит (FeFe_2O_4), циркон ($\text{Zr}[\text{SiO}_4]$), турмалин, рутил (TiO_2), иногда касситерит (SnO_2), золото, платина и др., которые в результате перебива текущими водами накапливаются в виде россыпей в отложениях речных долин и вдоль морских берегов. При промывке проб этих рыхлых отложений с помощью простых приборов (лотка, ковша, бутары, вашгерда) получается концентрат наиболее тяжелых минералов, называемый *шлихом*.

Для диагностики и количественного определения минералов в шлихах средняя проба полученного материала (весом 10–20 г) предварительно разделяется на фракции по крупности зерна при просеивании на стандартных ситах. Затем из каждой фракции простым подковообразным магнитом через бумагу оттягивается магнитная фракция. Немагнитный остаток с помощью электромагнита (при различной силе тока) подвергается делению на ряд фракций с различной магнитной проницаемостью, после чего производится деление минералов по удельному весу в тяжелых жидкостях (бромформе, жидкости Туле и др.) в специальных делительных или простых химических воронках.

Все полученные таким путем фракции минералов просматриваются под биноклем с предварительным отделением минералов по внешним признакам (форме зерен, прозрачности, блеску, цвету, твердости и др.), а затем производится определение оптических констант в иммерсионных жидкостях с соответствующими показателями преломления. В случае необходимости применяются качественные микрохимические реакции, спектральный, люминесцентный и другие методы исследования. Из непрозрачных рудных минералов особым способом с помощью бакелитового лака или других цементирующих веществ изготавливаются полированные шлифы, изучение которых производится под микроскопом в отраженном свете.

Количественное определение всех минералов, входящих в состав шлиха, представляет собой весьма трудоемкую задачу (для этого необходимо взвешивание как общей, так и всех частичных проб, подсчет объемного процента содержания каждого из минералов, определение их удельных весов и пр.). Обычно подсчитывается содержание каких-либо главных полезных компонентов, встречающихся в шлихах, например, касситерита — SnO_2 , шеелита — $\text{Ca}[\text{WO}_4]$ и др.

Таким же путем могут быть изучены искусственные шлихи, полученные из измельченных проб массивных горных пород с целью установления наличия в них тех или иных минералов, имеющих значение при поисках месторождений полезных ископаемых. Эти исследования обычно проводятся при геологических съемках. Применение подобных методов позволило В. В. Ляховичу с сотрудниками подробнейшим образом выделить и детально изучить акцессорные минералы многих горных пород на



Рис. 38. Сканирующий электронный микроскоп

территории нашей страны. Изучение ореолов рассеяния полезных компонентов в рыхлых отложениях и коренных горных породах, а также путей сноса тяжелых минералов, как показывает практика, имеет важное значение при поисках месторождений.

Электронно-микроскопические исследования. Как известно, предел разрешения микроскопа (различимости мельчайших по размерам частиц) зависит в значительной мере от длины волны света, падающего на объект (чем меньше длина волны света, тем более мелкие детали могут быть рассмотрены в микроскоп). Разрешающая способность обычных

оптических микроскопов сравнительно невелика: при наблюдении в белом свете могут различаться частички размером около $0,5 \mu$. При микрофотографировании в более коротковолновом ультрафиолетовом свете и при применении иммерсионных объектов с большой апертурой предел различимости можно снизить до $0,2 \mu$. Однако при использовании ультракоротковолнового электронного пучка (в электронных микроскопах особого устройства) разрешающая способность возрастает во много раз (до $0,002 \mu$). Таким образом, с помощью электронного микроскопа (рис. 38) могут быть исследованы тонкодисперсные вещества: дым и пыль, осевшие на тонких металлических сетках, взвеси глинистых продуктов в воде (для этого капля взвеси высушивается на предметном стекле) и пр.

К сожалению, электроны обладают весьма ограниченной способностью проникать в вещество (частицы его, прозрачные для световых лучей, в электронном потоке оказываются обычно непрозрачными). Поэтому электронно-микроскопические исследования нередко дают лишь общее представление о формах и размерах частиц, рассматриваемых этим способом.

Кроме того, для компактных объектов существует «метод реплик» (отпечатков поверхностей с помощью получения на них тонких коллоидных или кварцево-полистироловых и других пленок), передающих тонкие особенности рельефа граней кристаллов, а также протравленных или непротравленных полированных плоскостей минералов.

Повышение ускоряющего напряжения современных электронных микроскопов в комбинации с применением новых методов и приборов (ионное утонение, ультрамикротомы) для получения сверхтонких пре-

паратов повысило эффективность подобных исследований, особенно в комбинации с микронзондовым анализом и микродифракцией. Трансмиссионная (просвечивающая) электронная микроскопия наших дней позволяет напрямую наблюдать дислокации в кристаллических структурах и даже получать достаточно правдоподобные изображения кристаллических структур, на которых можно различить некоторые атомные группировки и особенно крупные атомы.

Экспериментальные исследования (химические и физико-химические) играют очень важную роль в деле получения в лабораторных условиях искусственных соединений, отвечающих по составу минералам как природным образованиям. Этим путем, по крайней мере в некоторых случаях удастся получить совершенно аналогичные по составу и формам соединения и выяснить условия образования и кристаллизации минералов в природе. В этом отношении для минералогов должны представлять исключительный интерес также исследовательские и экспериментальные работы химических и физико-химических институтов, занимающихся проблемами использования минерального сырья.

Глава 4

ОБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ В ПРИРОДЕ

4.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Образование и рост кристаллических фаз. Образование твердого кристаллического вещества может происходить различными путями: а) путем кристаллизации *жидкостей* (расплавов или растворов); б) путем отложения кристаллов на стенках пустот из *газообразных* продуктов возгона; в) путем замещения и перекристаллизации *твердых* масс (в частности, коллоидов). Главная масса природных кристаллических образований является результатом кристаллизации силикатных расплавов и водных растворов. Сюда относятся огромные массы изверженных кристаллических пород, подавляющее количество месторождений полезных ископаемых, кристаллические осадки соленосных бассейнов и др.

Кристаллизация любого охлаждающегося расплава теоретически должна начинаться при определенной температуре, отвечающей температуре плавления данного вещества. Точно так же и кристаллизация раствора должна начинаться в момент насыщения растворителя данным веществом. Однако, как показывает опыт, кристаллизация жидких фаз начинается при некотором *переохлаждении* или *пересыщении*¹.

Степень переохлаждения или пересыщения жидкой среды зависит также от химического состава кристаллизующейся жидкости и до некоторой степени от давления. Изменение давления имеет более существенное значение при образовании кристаллов из охлаждающихся паров.

Процессы роста кристаллов в переохлажденном расплаве и в пересыщенном растворе совершенно одинаковы. Зарождение кристаллов может быть *вынужденным* (гетерогенная нуклеация), если в жидкости уже присутствуют обломки или пылинки каких-либо твердых веществ, могущих по своим кристаллохимическим свойствам играть роль затравок, или самопроизвольным, наступающим в отсутствии затравки в пересыщенных или переохлажденных растворах и расплавах (гомогенная нуклеация).

¹ Следует помнить, что если переохлаждение жидкости как в лабораторных, так и в природных условиях представляет собой обычное явление, то, наоборот, перегрев кристаллического вещества (выше точки плавления) получить очень трудно. То же относится к пересыщению раствора и сохранению твердой растворимой фазы в разбавленных растворах.

При самопроизвольной кристаллизации в разных точках расплава или раствора возникают так называемые *центры кристаллизации*, представленные кристаллическими зародышами. В первые моменты процесса кристаллизации (допустим, какой-либо однокомпонентной жидкости) вокруг этих центров кристаллизации в условиях свободного развития растут правильные кристаллики до тех пор, пока не создается стесненная обстановка для дальнейшего развития кристаллографических форм (рис. 39а, б). При продолжении кристаллизации начинается борьба за оставшееся пространство, и в конечном счете мы получим агрегат кристаллических зерен с неправильными внешними очертаниями (рис. 39в, г). В некоторых случаях удается даже наблюдать кристаллически-зональное строение отдельных зерен, свидетельствующее о постепенном их росте.

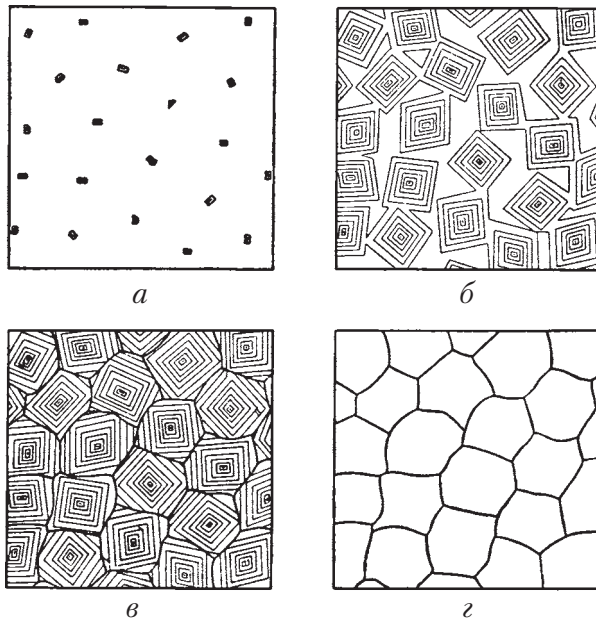


Рис. 39. Схема последовательной кристаллизации гомогенной жидкости

Установлена нелинейная зависимость между степенью переохлаждения или пересыщения жидкости и числом самопроизвольно возникающих в момент начала затвердевания центров кристаллизации, начиная с малых переохлаждений: чем *сильнее* переохлаждена или пересыщена жидкость, тем *большее число* центров кристаллизации возникает в данном объеме в единицу времени (рис. 40), следовательно, тем меньшими размерами будут обладать кристаллические зерна в результате окончательного затвердевания жидкости (рис. 41). Однако при увеличении степени переохлаждения скорость образования зародышей проходит через максимум и снижается.

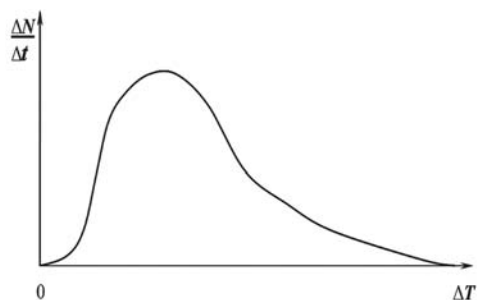


Рис. 40. Зависимость скорости образования зародышей ($\Delta N/\Delta t$) от степени переохлаждения расплава (ΔT)

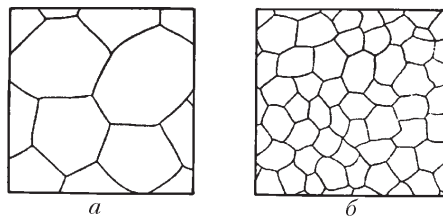


Рис. 41. Влияние числа центров кристаллизации на структуру агрегата: *a* – крупнозернистый агрегат; *б* – мелкозернистый агрегат

Если кристаллизация начинается при сравнительно слабом пересыщении раствора, то при относительно небольшом числе возникших в этих условиях кристаллических зародышей образуются в конце концов сравнительно крупнозернистые агрегаты (рис. 41*a*). Если начало кристаллизации происходит при более сильном пересыщении (или переохлаждении), то, естественно, в результате мы будем иметь мелкозернистый агрегат кристаллических зерен (рис. 41*б*). В случаях кристаллизации раствора в условиях очень резкого пересыщения мы получим скрытокристаллические образования. Глубокое переохлаждение расплава приводит к образованию вулканических стекол.

Согласно экспериментальным данным момент зарождения кристаллов в жидкости зависит от разных причин: от химической природы вещества; от примесей, ускоряющих или задерживающих появление кристаллических зародышей; от механических сил (сотрясения раствора, трения о стенки сосуда); иногда от действия звука, света и т. д.

Около растущих в свободной среде кристаллов, как показывают опыты, возникают концентрационные потоки: пересыщенный раствор в области соприкосновения с кристаллом отдает ему избыток растворенного вещества, становится легче и поднимается кверху, уступая место новым порциям пересыщенного раствора. Скорость роста кристаллов тем больше, чем сильнее пересыщен раствор.

Если условия роста для каждой грани растущего кристалла остаются постоянными с момента зарождения, то форма кристаллов по мере их роста не меняется, увеличиваются только их размеры. Однако скорость прироста различных граней кристалла в единицу времени часто бывает неодинакова, что в результате приводит к уменьшению числа граней. Установлено также, что на форму кристаллов оказывают значительное влияние растворенные примеси других веществ. Так, например, хлористый натрий обычно кристаллизуется в форме кубов, но из растворов, содержащих, кроме NaCl , также CaCl_2 и MgSO_4 , выделяется в виде октаэдров.

При быстром росте кристаллов образуются неправильные формы. Главным образом это наблюдается в тех случаях, когда по тем или иным причинам нарушается равномерный приток питающего раствора (например, в средах с увеличившейся вязкостью, в коллоидальных растворах и др.). В этих случаях наибольшее питание получают вершины и ребра растущих кристаллов, т. е. участки кристаллических структур, наименее насыщенные валентностью. Это приводит иногда к искривлению граней с образованием воронкообразных углублений, а нередко к последовательному нарастанию кристалликов друг на друга (главным образом по вершинам). В результате образуются так называемые *кристаллические скелеты*, или *дендриты*, с определенным расположением ветвей в пространстве. Часто на концах таких ветвей наблюдаются утолщения и образование более крупных и более правильных кристаллических индивидов. Объясняется это, вероятно, тем, что во время кристаллизации вещества пересыщение раствора в прилегающих участках падает и наступают более нормальные условия для роста кристаллов.

Следует заметить, что кристаллы могут расти не только в жидких средах, т. е. за счет диффундирующих к кристаллу пересыщенных порций раствора, но также и в воздушной или газообразной среде при условии питания насыщенным раствором по капиллярным каналам. Об этом убедительно свидетельствует следующий опыт. Если в стакан с насыщенным раствором поваренной соли опустить хорошо смачивающуюся раствором хлопчатобумажную нить, то через некоторое время в условиях воздушной среды на нити образуются кристаллические агрегаты за счет раствора, поднимающегося под влиянием капиллярных сил вверх. В воздушной среде этот раствор за счет испарения воды подвергается сильному пересыщению, что и обуславливает кристаллизацию растворенного в нем вещества на хлопчатобумажной нити.

Нет никакого сомнения в том, что при медленном испарении растворителя таким путем могут возникнуть и хорошо образованные кристаллы. Многим, вероятно, известны также случаи роста из влажной почвы игл льда, наблюдаемых после ясных морозных ночей. Подобные же иглы вырастают в воздухе в результате медленного высыхания влажных порошков легкорастворимых в воде солей, например хлористого кальция. Весьма возможно, что встречающиеся в пустотах длинноигльчатые кристаллы многих минералов возникли этим путем.

Наконец, образование кристаллов может происходить в газообразной среде и без питания жидким раствором, т. е. в случаях перехода вещества из парообразного состояния сразу в твердое при соответствующих температурах (ниже температуры плавления) и давлениях. Примером может служить образование снежинок в виде звездчатых кристаллов в воздухе или различных минералов как продуктов возгона в районах вулканической деятельности.

Во многих случаях характерной особенностью кристаллов и кристаллических зерен является наличие в них мельчайших включений посторонних веществ (твердых, жидких, газообразных). Большой частью ими обуславливается мутность или непрозрачность кристаллов. Они легко обнаруживаются при рассматривании под микроскопом тонких пришлифованных пластинок. Лишь в непрозрачных минералах установление жидких и газообразных включений сопряжено с некоторыми трудностями.

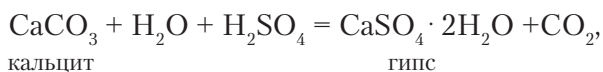
Эти посторонние вещества, как показывает изучение их пространственного распределения, очевидно, механически захватывались кристаллом в процессе его быстрого роста. Они располагаются внутри него нередко вдоль определенных кристаллографических направлений. Таковы, например, включения вулканического стекла (затвердевших капелек магмы) в кристаллически-зональных плагиоклазах, или маточного жидкого раствора солей K, Na, Ca и др. или пузырьков газа, обычно в смеси с жидкостью, в мутных кристаллах кварца, кальцита, топаза и других минералов.

Любопытно, что газово-жидкие включения при нагревании при определенной температуре становятся обычно однородной жидкостью (газ растворяется в жидкости), а по охлаждении газовый пузырек вновь обособляется. Этим путем в ряде случаев можно приблизительно установить температуру, при которой шла кристаллизация минерала, захватывавшего мельчайшие капельки раствора.

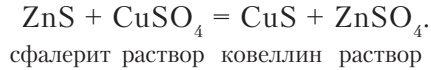
В некоторых случаях в газово-жидких включениях наблюдается даже третья, твердая фаза (например, кристаллики NaCl). При нагревании эти кристаллики, как показал Н. П. Ермаков, растворяются в жидкости первыми, а затем исчезает и газовый пузырек.

Кроме первичных газово-жидких включений в кристаллах обнаруживаются также более поздние, вторичные включения, приуроченные к «залеченным» трещинкам в кристаллах (Г. Г. Леммлейн). Характерно, что во вторичных газово-жидких включениях исчезновение газового пузырька в капельках жидкости при нагревании наступает раньше, чем в первичных включениях. При дальнейшем нагревании в тех и других случаях происходит растрескивание кристаллической массы (столь сильное давление создается в жидких включениях).

Если какой-либо раствор, пропитывающий данную породу, взаимодействует с ней по реакции обменного разложения, то при этом, как правило, возникают новообразования за счет всей породы или некоторых составляющих ее минералов. Такой процесс носит название процесса *замещения*, или *метасоматоза*. Примерами могут служить замещение кальцита гипсом при реакции с водой, содержащей серную кислоту:



или замещение сфалерита ковеллином при реакции с раствором сульфата меди:



В случае избирательного метасоматоза (т. е. при замещении каких-либо определенных минералов породы) вновь образованный минерал, воспринявший внешнюю форму, а иногда и особенности внутреннего строения старого минерала, носит название *метасомы*. В частном случае, когда замещению подвергается какой-либо кристалл, мы будем иметь дело с *псевдоморфозой*, т. е. с чуждой для данного минерала кристаллической формой. При коллоидальном замещении опалом или сульфидами железа органических остатков, например древесины, нередко сохраняются все особенности их строения.

Наряду с этим в природе распространены случаи возникновения хорошо образованных кристаллов, развившихся путем метасоматоза в твердых средах (породах). Такие образования называются *метакристаллами* и известны лишь для некоторых минералов. Примером являются прекрасно образованные кубические кристаллы пирита в сланцах, мраморах и других породах. Метакристаллы часто содержат внутри остатки незамещенных минералов вмещающей породы. Они нередко возникают вдоль направлений тончайших, почти незаметных трещин в породах, что говорит о несомненно более позднем их образовании по сравнению с породой.

Процессы перекристаллизации и преобразования минералов, совершающиеся в *твердых* средах, происходят под влиянием существенного изменения физико-химических факторов равновесия систем, в частности, в условиях так называемого регионального метаморфизма.

Растворение и разложение минералов. Уже указывалось, что многие минералы, после того как они образовались, под влиянием изменения внешних условий существования претерпевают те или иные превращения, иногда нацело растворяясь или разлагаясь с образованием нерастворимых продуктов химических реакций.

Начальные стадии *растворения* легко удается наблюдать на отдельных кристаллах, причем они характеризуются следующими явлениями:

1) если при росте кристалла вершины и ребра его имеют тенденцию к ускоренному развитию, то при растворении они обнаруживают наибольшую скорость перехода в раствор, благодаря чему кристалл приобретает как бы оплавленную форму;

2) если при росте кристалла наиболее устойчивыми являются медленно растущие грани, то при растворении появляются те грани, которые обладают наибольшими скоростями растворения;

3) медленно растущие грани обычно имеют блестящие гладкие поверхности; при растворении медленно растворяющиеся грани часто выглядят матовыми;

4) в начальные моменты растворения на гранях нередко образуются мельчайшие многогранные углубления, носящие название фигур травления.

Частичное или полное *разложение минералов* в природных условиях главным образом связано с процессами окисления и восстановления. Особенно это относится к минералам, в состав которых входят элементы, способные в естественных условиях образовывать несколько ионов разной валентности (например, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , S^{2-} , S^{6+} и др.).

Если в минерале первоначально содержались катионы низшей валентности, то, попадая в окислительные условия (скажем, в зону выветривания горных пород и руд), они, естественно, будут стремиться перейти в ионы высшей валентности. При этом размеры катионов уменьшаются, что обычно приводит к разрушению кристаллической структуры. Например, в соединении FeS (пирротин) двухвалентный катион железа в условиях обогащения среды кислородом и водой легко превращается в трехвалентный катион с образованием труднорастворимых гидроокислов железа, тогда как двухвалентный анион серы окисляется до шестивалентного катиона с образованием комплексного аниона $[\text{SO}_4]^{2-}$, образующего с ионами водорода серную кислоту, переходящую в раствор. Таким образом, на месте пирротина возникает другое вещество, не имеющее с ним ничего общего по своим свойствам. Точно так же карбонат двухвалентного марганца MnCO_3 в этих условиях легко образует гидроокислы четырехвалентного марганца.

Если эти гидроокислы железа и марганца при геологических процессах попадают в глубинные условия в земной коре, где господствует восстановительная среда, высшие валентности катионов элементов нередко переходят в низшие, и этот переход сопровождается обезвоживанием соединений. В создавшихся условиях возникают новые минералы: гематит Fe_2O_3 или магнетит ($\text{Fe}^{\cdot}\text{Fe}_2^{\cdot\cdot}\text{O}_4$), браунит ($\text{Mn}^{\cdot}\text{Mn}^{\cdot\cdot}\text{O}_3$), гаусманит ($\text{Mn}^{\cdot}\text{Mn}_2^{\cdot\cdot}\text{O}_4$) и др.

В описательной части курса мы встретимся с многочисленными примерами этого рода.

Генерации минералов. Термин «генерация» в переводе на русский язык означает *поколение*. Это слово точно передает смысл термина. Генерациями какого-либо минерала называют разновозрастные его выделения в данной минеральной ассоциации, отличающиеся по относительным размерам, внешнему виду или особенностям химического состава. Наблюдения над условиями нахождения минералов, особенно в рудных месторождениях, очень часто показывают, что существует несколько поколений одного и того же минерала, возникших в течение одной стадии процесса минералообразования. В одних случаях, как это показано на рис. 42, более молодые поколения мелких кристаллов нарастают тут же, на более ранних и крупных по размерам, в других — они проявляются иначе, например, в виде ранних крупных зерен и в виде поздних мелких выделений

в тонких трещинах среди других минералов или мельчайших включений, устанавливаемых лишь под микроскопом, и т. д. Детальными микроскопическими исследованиями руд устанавливается, что почти *каждый рудообразующий минерал* имеет по *несколько генераций*, что указывает на сложность процессов рудообразования. Это обстоятельство важно иметь в виду при изучении парагенетических соотношений минералов¹.

Минеральные агрегаты. В результате кристаллизации и затвердевания раствора или расплава образуется смесь сросшихся между собой кристаллических зерен, которая носит название минерального агрегата.

Агрегаты бывают *мономинеральными*, т. е. состоящими из кристаллических зерен одного минерала (например, штуф мрамора или магнетитовой руды), и *полиминеральными*, представленными несколькими различными по составу и свойствам минералами (например, кусок гранита или медно-цинковой сульфидной руды).

По своему строению и морфологическим признакам минеральные агрегаты весьма разнообразны. Многие из них настолько типичны, что приобрели особые названия. Наиболее характерные морфологические особенности минеральных агрегатов обусловлены степенью кристалличности вещества. С этой точки зрения прежде всего существенно отличаются друг от друга две большие группы: 1) явнокристаллические агрегаты; 2) скрытокристаллические и колломорфные массы.

Перечислим главнейшие типы минеральных агрегатов.

1. *Зернистые агрегаты*, сложенные кристаллическими зернами, иногда в комбинации с хорошо образованными кристаллами каких-либо минералов. Этот тип агрегатов пользуется наибольшим распространением

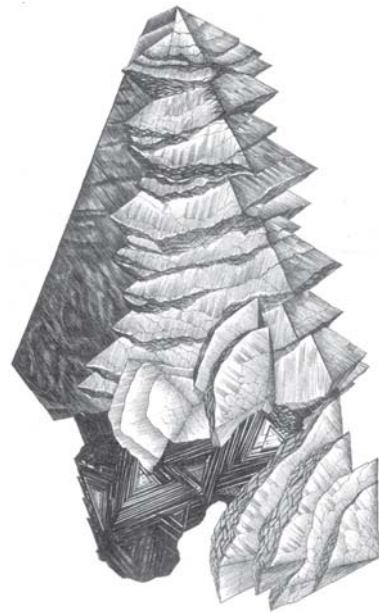


Рис. 42. Ромбоэдры второй генерации ориентированно нарастают на скаленоэдр кальцита (автоэпитаксия). Рисунок В. Макаренко из II выпуска альбома «Рисуй минералы...» (рис. 23)

¹ Термин «генерация», вообще говоря, относится не только к отдельным минералам, но и к минеральным комплексам, в частности к горным породам и рудам. Например, жилы диабазов или кварцевых порфиров нередко имеют по несколько поколений, как об этом можно судить по пересечениям жил одной и той же породы. Другой пример: в некоторых молибденовых месторождениях среди жил грубозернистого кварца с крупнокристаллическим молибденитом (MoS_2) иногда наблюдаются более поздние генерации молибденовых руд (в виде прожилков и цемента между обломками), представленных тонкозернистым кварцем и обильным скрыточешуйчатым молибденитом.

в земной коре. Примерами могут служить полнокристаллические изверженные породы, многие сульфидные и другие руды месторождений полезных ископаемых и пр.

По величине слагающих зерен различают: 1) крупнозернистые агрегаты — с размером зерен свыше 5 мм в поперечнике; 2) среднезернистые — с зернами 1–5 мм в поперечнике, легко различимыми невооруженным глазом; 3) мелкозернистые, размеры зерен которых меньше 1 мм.

Строение скрытокристаллических агрегатов может быть установлено лишь под микроскопом в тонких шлифах

Форма слагающих зерен также накладывает свой отпечаток на морфологические особенности агрегатов. Если агрегат сложен зернами более или менее изотермической формы, то его называют просто *зернистым*. Если же зерна имеют пластинчатый облик, то такие агрегаты называют *листоватыми* или *чешуйчатыми* —

в зависимости от размеров слагающих индивидов. Наконец, встречаются агрегаты, индивиды которых имеют вытянутую в одном направлении форму, иногда с радиальным расположением (рис. 43); они носят названия *шестоватых*, *игольчатых*, *волокнистых* агрегатов. Распространены также агрегаты, сложенные минералами различных форм, например, слюдяные сланцы с изометрическими кристаллами граната (рис. 44), зернистые массы кварца с шестоватыми кристаллами турмалина и др.

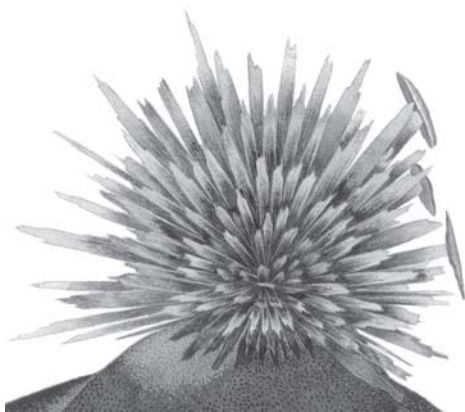


Рис. 43. Радиальный пучок кристаллов вивианита. Рисунок В. Слетова и В. Макаренко из II выпуска альбома «Рисуня минералы...» (рис. 30)



Рис. 44. Альмандин в мусковитовом сланце. Кольский полуостров

По степени заполнения пространства различают плотные и рыхлые зернистые агрегаты. Примером последних могут служить рыхлые кристаллические образования на дне усыхающих соляных озер.

2. *Друзы* представляют собой сростки хорошо образованных кристаллов, выросших на стенках каких-либо пустот. Примером могут служить часто встречающиеся друзы кристаллов кварца (рис. 45). Друзы интересны не только с кристаллографической точки зрения,

но также потому, что в них нередко удается изучить последовательность выделения разных минералов, кристаллизовавшихся из последних порций растворов.

Сам факт наличия в друзах хорошо образованных кристаллов свидетельствует о том, что они возникли в свободном пространстве, т. е. в каких-либо первичных пустотах, полых трещинах, раздробленных породах и т. д. Размеры пустот бывают самые различные, начиная с мелких пор и кончая пещерами,

называемыми иногда «хрустальными погребками», в которых стенки усеяны крупными кристаллами прозрачного кварца и других минералов.

Такие минеральные образования, в которых кристаллические индивиды, тесно соприкасаясь, вытянуты более или менее параллельно друг другу, носят название *гребенчатых*, или *щетковидных*, агрегатов. Очевидно, кристаллы, зародившиеся на стенках полости, еще в начальные моменты роста вошли в соприкосновение друг с другом и в дальнейшем, в условиях стесненной обстановки, могли развиваться лишь в одном направлении, перпендикулярном к этим стенкам. К этой же категории образований относятся *кристаллические корки*, образованные мелкими, тесно сросшимися кристалликами, и щетки кристаллов.

Как показывает изучение, в этих случаях первоначально возникшие многочисленные кристаллические зародыши развивают свой рост в самых произвольных направлениях. Однако в процессе дальнейшего роста в борьбе за пространство постепенно выживает все меньшее и меньшее число кристаллических индивидов, причем преимущественно продолжают развиваться те из них, направление наибольшего роста которых близко к перпендикуляру к поверхности зарождения кристаллов («принцип геометрического отбора»). Если эта поверхность вогнутая, то возникают радиально сходящиеся лучистые минеральные агрегаты, а если выпуклая — радиально расходящиеся игольчатые или столбчатые кристаллические массы.

Образование радиально-лучистых агрегатов (*сферолитов*) нередко связано с непрерывающимся в процессе роста расщеплением зародившихся кристаллов, иногда сопровождаемым несколькими дополнительными зарождениями. При зарождении кристаллов на поверхности отдельных частиц геометрический отбор, зачастую также при участии процессов расщепления, приводит к образованию так называемых *ядросферолитов*. При кристаллизации расщепляющихся кристаллов на сложной поверхности образуются *сферолитовые корки*, при этом наблюдаются признаки



Рис. 45. Друза кристаллов кварца

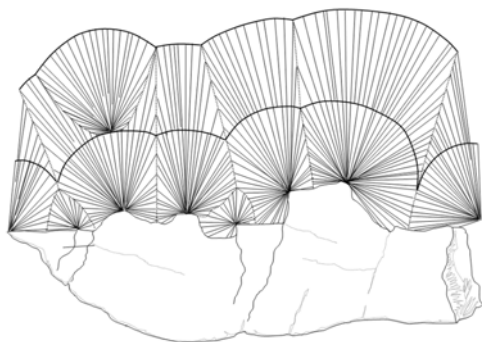


Рис. 46. Сферолитовое строение почковидного агрегата гематита

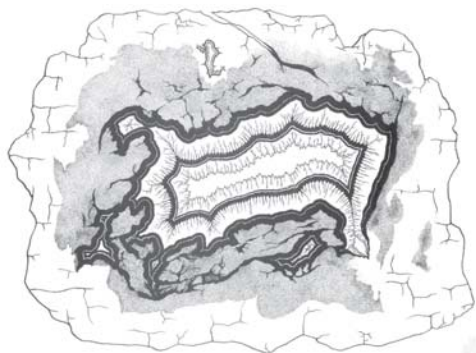


Рис. 47. Халцедоновая жеода с полостью, выполненной щетками кварца. Рисунок В. Слетова из I выпуска альбома «Рисуй минералы...» (рис. 4)

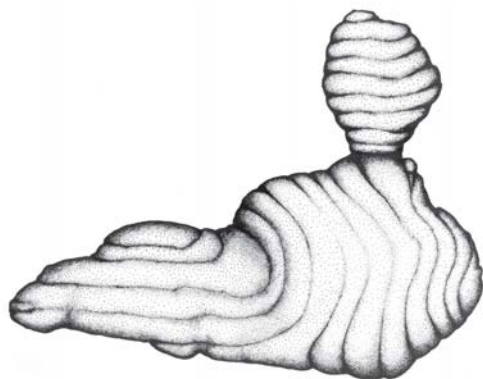


Рис. 48. Кремневая конкреция. Рисунок В. Слетова из I выпуска альбома «Рисуй минералы...» (рис. 2)

геометрического отбора также между отдельными сферолитами (рис. 46).

3. *Секреции* образуются в результате заполнения пустот неправильной, обычно округлой формы кристаллическим веществом. Характерной особенностью многих секреций является последовательное концентрически послойное отложение минерального вещества по направлению от стенок пустоты к центру. При этом отдельные слои нередко отличаются друг от друга по цвету и часто по составу.

Мелкие пустоты обычно нацело заполняются минеральным веществом. Иногда центральная часть бывает выполнена радиально-волокнистыми агрегатами какого-либо минерала, например цеолитов. В крупных же пустотах в центре нередко наблюдается полость, стенки которой устланы друзами кристаллов или натечными образованиями.

Мелкие секреции (до 10 мм в поперечнике) называются *миндалинами*, крупные — *жеодами* (рис. 47).

4. *Конкреции* представляют собой шаровидные или не совсем правильной формы сферические стяжения и желваки (рис. 48), возникающие в рыхлых осадочных породах, главным образом в глинах, песках и землянистых продуктах разрушения пород. Размеры конкреций колеблются в широких пределах — от миллиметров до десятков сантиметров, иногда до

метров в поперечнике. Разрастаясь и соединяясь вместе, они образуют сложные по форме крупные тела.

Часто, но не обязательно, они возникают вокруг чужеродных тел, которыми во многих случаях являются органические остатки. В полированных разрезах песчаных конкреций марказита и фосфорита бывает видно слоистое расположение песчинок, отвечающее слоистости самой породы. Этот факт говорит о том, что конкреции, по крайней мере отчасти, образуются после того, как породы сформировались. В изломе через центр они во многих случаях обнаруживают радиально-лучистое строение. Иногда наряду с этим наблюдается неясно выраженное концентрически-зональное строение минеральной массы.

Таким образом, конкреции по своему происхождению существенно отличаются от рассмотренных выше секреторных образований. В противоположность последним, конкреции разрастаются вокруг какого-либо центра. Радиально-лучистое строение конкреций обязано своим появлением геометрическому отбору между отдельными кристаллическими индивидами.

Наиболее часто в виде конкреций встречаются фосфорит, пирит, марказит, иногда сидерит, барит и др.

5. *Оолиты* по способу образования во многом аналогичны конкрециям. Это такие же сферические образования, но малых размеров (от десятых долей миллиметра до 5–10 мм), возникающие в водных средах вокруг взвешенных посторонних тел — песчинок, обломков органических остатков и даже пузырьков газа. Характерной особенностью оолитовых стяжений является их явно выраженная, довольно правильная концентрическая слоистость, иногда скорлуповатость. Аналогичные по форме, но не обладающие концентрической слоистостью образования называют псевдооолитами (бобовинами).

Образование современных известковистых оолитов происходит в движущейся воде во взвешенном состоянии, причем по мере достижения определенных размеров они падают на дно. Осадочные породы, состоящие из сцементированных оолитовых стяжений, в зависимости от размеров носят название гороховых камней.

6. Так называемые *натечные формы* минеральных образований, как и друзы кристаллов, наблюдаются в пустотах, в том числе и в естественных пещерах. Ранее предполагалось, что они появляются в результате кристаллизации коллоидов. Такие агрегаты практически всегда обнаруживают сферолитовое или микросферолитовое строение, они наблюдаются в виде *сталактитовых* или *псевдосталактитовых* (рис. 49), *почковидных*, *гроздевидных* и прочих форм (рис. 50). В нижних частях пустот за счет падающих капель возникают поднимающиеся вверх конусообразные *сталагмиты*, наблюдающиеся, впрочем, не для всех минеральных образований. Образование «натечных» форм в подавляющем большинстве случаев связано с массовой кристаллизацией из истинных

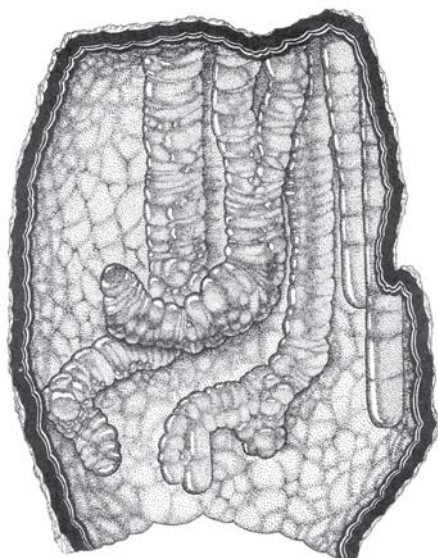


Рис. 49. Псевдосталактиты халцедона в жеоде. Рисунок В. Слетова и В. Макаренко из II выпуска альбома «Рисуня минералы...» (рис. 21)

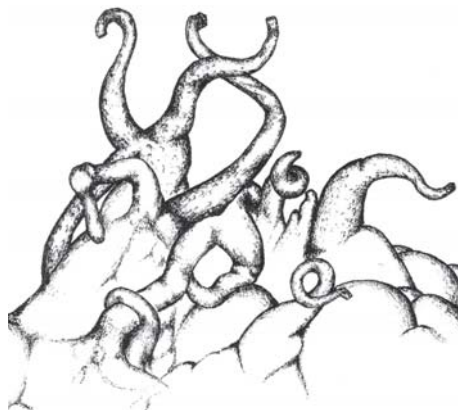


Рис. 50. Геликтиты кальцита из карстовой пещеры. Рисунок В. Слетова из II выпуска альбома «Рисуня минералы...» (рис. 7)

растворов, сопровождаемой расщеплением и геометрическим отбором индивидов. Разнообразие получающихся агрегатов связано с различиями в скоростях зарождения и в режиме роста индивидов, определяемыми характером контакта поверхности подложки и растущих кристаллов с жидкими средами в различном состоянии (пленочные, капельные или застойные растворы, ламинарные или турбулентные потоки растворов и т. п.). Псевдосталактиты возникают, по всей вероятности, путем зарождения и кристаллизации сферолитовых корок на гибких коллоидных трубках в водной среде.

Размеры таких образований могут быть самыми различными, начиная от микроскопических и кончая толстыми столбообразными сталактитами и сталагмитами арагонита и кальцита ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$) в больших пещерах.

В подобных формах могут встречаться самые различные минералы: гидроокислы железа (лимонит, гетит), гидроокислы марганца (псиломеланы), опал, малахит, гипс, арагонит, кальцит, сульфиды разных металлов и др.

Как показывает изучение натечных образований в полированных образцах, они очень часто характеризуются концентрически-зональным строением (в поперечных разрезах). Это строение обуславливается чередованием зон, состоящих либо из одного и того же минерала, но различной окраски или с различными физическими свойствами (малахит, лимонит и др.), либо, что гораздо реже, из различных по составу минералов (например, лимонит, халцедон и малахит, лимонит и самородная медь и др.). Раз-

личия в минеральном составе отдельных концентрических слоев свидетельствуют об изменении состава притекавших растворов в процессе роста.

7. *Землистые массы*, как показывает само название, представляют собой мягкие мучнистые образования, в которых невозможно различить даже с помощью лупы какие-либо кристаллические образования. Обычно мы их наблюдаем в виде корок или скоплений, возникающих чаще всего при химическом выветривании руд и горных пород. В зависимости от цвета такие массы иногда называют *сажистыми* (образования черного цвета) или *охристыми* (скопления и корки желтого и бурого цвета).

Таковы, например, землистые минеральные образования различной окраски гидросиликатов никеля, сажистые образования гидроокислов марганца, охристые образования гидроокислов железа и другие остаточные продукты выветривания.

8. *Налеты и примазки*, встречающиеся иногда в виде тонких пленок на поверхности кристаллов, могут представлять собой различные по составу вещества. К их числу можно отнести, например, тонкие пленки бурых гидроокислов железа на кристаллах горного хрусталя, примазки медной зелени и сини в горных породах, вмещающих медные месторождения, и др.

9. *Выцветами* называют обычно периодически появляющиеся на поверхности руд, горных пород, сухих почв и в трещинах рыхлые пленки и корочки или спорадически рассеянные моховидные и пушистые образования каких-либо солей, чаще всего легкорастворимых водных сульфатов. В дождливые периоды года они, как правило, исчезают, а в сухую погоду вновь появляются.

К этому же типу образований следует отнести довольно часто наблюдающиеся дендритоподобные выделения гидроокислов марганца на поверхности пород вдоль тонких трещин (рис. 51).

10. «*Кольца и спирали Лизеганга*». Под этим термином подразумевают ритмически перемежающиеся полосчатые образования, являющиеся результатом периодического осаждения каких-либо соединений при диффузии в микропористых средах, очень похожие на те, что получал Р. Лизеганг в виде концентрических колец или спиралей. Сущность его опыта сводилась к тому, что вокруг капли AgNO_3 на желатине, пропитанном $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, при диффузии раствора в процессе реакции возникали микроскопические кристаллики $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, которые первоначально двигались вместе с раствором, но затем, по мере роста, задерживались в порах желатина, будучи не в состоянии двигаться дальше из-за своих размеров, и потому периодически осаждались в виде концентрических колец. Очень похожие образования



Рис. 51. Дендриты гидроокислов марганца

возникают в тонкопористых породах при процессах выветривания. Таковы, например, ритмические кольца, полосы, гиперболы, окрашенные бурыми гидроокислами железа, в известняках, песчаниках и других породах. Здесь периодическое выпадение вещества, очевидно, совершается из золь в виде геля при критической концентрации дисперсной фазы или электролита. Если при этом одновременно происходит выщелачивание породы, то в конечном результате мы будем иметь концентрически-скорлуповатые образования, в которых полосы плотного геля перемежаются с землистыми участками.

В некоторых случаях вместо колец или спиралей возникают древоподобные образования. Таковы, например, выделения гидроокислов железа или марганца в опале («моховые» агаты). Искусственно они также легко воспроизводятся в желатиновой среде.

Парагенезис минералов¹. Этот термин, понимавшийся как «совместное нахождение минералов», был введен в геологическую литературу в 1849 г. Брейтгауптом. Однако впервые, задолго до этого (в 1798 г.), то же понятие под названием «смежность минералов» было предложено нашим русским ученым В. М. Севергиным. В 1923 г. В. И. Вернадский предложил назвать совместное нахождение минералов в одном и том же минеральном теле «*минеральной ассоциацией*», в отличие от термина «парагенезис», которому он придал другой смысл.

Он подчеркнул, что начала этого учения связаны еще с наблюдениями древних рудокопов, искавших спутники металлических руд и драгоценных камней. «Они первые, не зная того, изучали минеральные ассоциации». Давно было установлено, например, что галенит (PbS), с которым часто связано серебро, как правило, встречается совместно со сфалеритом (ZnS). Точно так же широко распространены месторождения, в которых золото ассоциирует с кварцем, киноварь (HgS) — с антимонитом (Sb₂S₃) и т. д. В настоящее время в этой области накопился огромный эмпирический материал, оказывающий большую помощь при проведении поисково-разведочных работ.

«Парагенезисом» Вернадский назвал «все минеральные ассоциации, известные для какого-нибудь минерала или химического элемента», для чего предлагал учитывать минеральные тела, в которых данный минерал встречается, минеральные ассоциации и генерации (История минералов земной коры. 1923. Т. 19. С. 153). К сожалению, Вернадский не привел конкретных примеров, которые иллюстрировали бы это положение. Однако в другом месте своей работы он указал на необходимость «изучения закономерностей сочетания минералов — их парагенезиса» (Там же. С. 11). В таком понимании эта задача приобретает особый интерес в минералогии.

Богатейший минералогический материал, полученный при детальном изучении разнообразных горных пород и руд, позволил значительно уг-

¹ *Пара* (греч.) — подле, возле; *генезис* — образование, происхождение.

лугить исследования в этом направлении. Минералоги выяснили, что при процессах минералообразования в зависимости от физико-химических условий и взаимодействия растворов с окружающей средой на каждой стадии развития этих процессов возникают определенные парагенетические ассоциации как *совместно образовавшиеся группы минералов* в данном минеральном теле. Характерно, что каждая такая группа отражает свои условия образования минералов. Для ясности остановимся на следующем простом примере.

Нередко в одном и том же штуфе руды среди совместно наблюдаемых минералов устанавливаются *две или несколько различных по времени образования и происхождению* групп минералов. Например, лимонит (гидроокислы железа) и малахит (карбонат меди) часто наблюдаются совместно с полуразрушенными сульфидами меди и железа (например, пиритом (FeS_2) и халькопиритом (CuFeS_2)). Однако геологические данные всегда показывают, что сульфиды образовались раньше в одних условиях, а более поздние гидроокислы железа и карбонат меди — в совершенно другой обстановке (в условиях выветривания) и пространственно связаны с первыми лишь по источнику входящих в них химических элементов (железа и меди). Следовательно, в данной минеральной ассоциации мы имеем *две различные по условиям образования группы* минералов.

При таком подходе к изучению ассоциации минералов выявляются чрезвычайно важные как в научном, так и в практическом отношении *закономерности смены парагенетических ассоциаций минералов во времени*, свидетельствующие об изменении физико-химических условий в историческом ходе минералообразования. Советскими учеными был разработан геометрический метод анализа наблюдающихся в природе различных сочетаний минералов, позволяющий вскрывать многие детали и факты, которые при обычных методах наблюдения ускользают от исследователя.

Знание типических парагенетических ассоциаций имеет большое значение в минералогии. Оно не только помогает определять совместно встречающиеся минералы, но также оказывает большую услугу при поисках полезных ископаемых. Например, если в *основных*, обогащенных магнием изверженных породах мы встречаем такие более или менее легко устанавливаемые по внешним признакам минералы, как пирротин (FeS) и халькопирит (CuFeS_2), то мы обязательно должны искать третий, труднодиагностируемый, но очень важный в промышленности никелевый минерал — пентландит, который в этих породах встречается как совместно с ними образовавшийся минерал.

Нужно указать, что в природе наблюдаются самые разнообразные парагенетические ассоциации минералов. Это обусловлено не только первоначальным составом кристаллизующихся растворов или реагирующих с ними окружающих горных пород, но также температурой, давлением или

глубиной в земной коре, на которой происходит образование или преобразование минералов, и другими факторами. При этом одни минералы могут возникать только при определенных значениях внешних факторов, другие, наоборот, образуются при различных процессах минералообразования. Так, гипс ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в одних случаях нередко встречается в ассоциации с хлористыми и сернокислыми солями в пластовых соляных залежах, образовавшихся в результате усыхания соляных рассолов в озерных бассейнах и лагунах. В других случаях он наблюдается как продукт химического выветривания горных пород (в областях с малым количеством осадков) в ассоциации с гидроокислами железа и глинистыми продуктами разрушения, причем, как показывают горные выработки, он довольно быстро исчезает с глубиной. Описаны случаи нахождения гипса в виде кристаллов в трещинах, среди разложенных и обесцвеченных лав и изверженных горных пород, около сольфатар (парообразных сернистых выделений в районах вулканической деятельности), где гипс мог образоваться за счет известковистых минералов вмещающих пород под действием горячих вод, содержащих серную кислоту, и т. д.

Разнообразие парагенетических ассоциаций минералов часто осложняется тем, что во многих случаях на данную группу совместно образовавшихся минералов, связанных с одним процессом, накладываются минеральные ассоциации, обязанные своим происхождением другому процессу, причем новообразования нередко частично развиваются за счет ранее образовавшихся минералов. Поэтому и важно в подобных случаях *раздельно* учитывать различные по происхождению *группы совместно образовавшихся* минералов, так как для каждого процесса минералообразования, естественно, существуют свои закономерности сочетаний минералов. Сам факт наложения нового процесса минералообразования свидетельствует об изменившихся физико-химических условиях равновесия минеральных фаз. Это нередко приводит к тому, что по крайней мере часть ранее образовавшихся минералов оказывается неустойчивой в новых условиях и подвергается соответствующим изменениям или замещению новыми минералами.

Что касается характерных *ассоциаций химических элементов* в отдельных минералах, то этот вопрос для кристаллических тел решается целиком на основе законов кристаллохимии. Сочетание разнородных элементов в кристаллических структурах, как известно, обуславливается химическими особенностями, связанными со строением атомов или ионов, их размерами и свойствами. Замена одних атомов и групп атомов другими также зависит от их размеров, а в ионных соединениях, кроме того, соблюдается условие, чтобы суммарные положительная и отрицательная валентности были уравновешены.

Типоморфные признаки минералов. Давно уже обращалось внимание на то, что некоторые минералы обладают типичными формами кристаллов, свойственными какому-либо данному типу месторождений или

данной горной породе. Например, кальцит ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$), встречающийся в виде кристаллов обычно в пустотах, в одних месторождениях наблюдается в характерных скаленоэдрических формах, в других — в виде крупных тупых или острых ромбоэдров, в третьих — в пластинчатых кристаллах, в четвертых — в виде мелких шестоватых кристалликов и т. д. Делались попытки увязать эти различные формы кристаллов с температурой их образования. Однако в конце концов выяснилось, что вообще на морфологию и размеры кристаллов влияет не только температура, но и концентрация компонентов в растворах, наличие тех или иных растворенных примесей в них и степень пересыщения растворов.

В настоящее время к типоморфным признакам минералов относят не только форму кристаллов, но и какие-либо типические признаки минералов вообще, например, цвет, примеси в составе минералов тех или иных химических элементов (типохимизм), типы двойников и т. д. Несомненно, что эти характерные для того или иного месторождения признаки связаны с особенностями состава растворов, из которых кристаллизовались минералы, температурой, давлением и другими условиями минералообразования. Приведем несколько примеров.

Было подмечено, что касситерит (SnO_2) из высокотемпературных, так называемых пегматитовых образований (в отличие от гидротермальных месторождений) в виде примесей часто содержит такие металлы, как ниобий, тантал, железо и др. Поэтому в случае нахождения его при поисках в виде окатанных зерен в рыхлых отложениях логов или речных долин по особенностям его состава мы можем примерно судить о том, какого типа месторождения явились его источником.

Установлено также, что крупные кристаллы кварца из так называемых жил «альпийского типа», в отличие от других месторождений, характеризуются некоторыми особенностями кристаллических форм, определенным парагенезисом минералов и присутствием относительно крупных монокристалльных блоков внутри кристаллов, сдвойникованных обычно по дофинейскому закону.

Для самородного золота характерно, что оно наиболее богато серебром (в виде изоморфной примеси) в тех месторождениях, которые образовались в близповерхностных условиях в земной коре, т. е. в условиях относительно низких давлений и температур. Серебристое золото (электрум) отличается от обычного самородного золота и по физическим свойствам: обладает несколько меньшим удельным весом и более светлым желтым цветом. В парагенезисе с ним часто встречаются сернистые соединения серебра: аргентит (Ag_2S), прустит (Ag_3AsS_3) и др.

Для подавляющего большинства рудных месторождений, характеризующихся сложными условиями происхождения, наблюдается большое разнообразие этих признаков, что требует весьма детальных исследований для установления истинных закономерностей, на основании которых

можно было бы сделать достоверные выводы. Детальное минералогическое картирование, проведенное к настоящему времени на большом ряде рудных месторождений различного генезиса, позволило выделить целые комплексы типоморфных признаков минералов, на основании которых удастся предсказывать масштабы месторождений, глубину эрозионного среза и перспективы обнаружения богатого оруденения на глубоких горизонтах.

4.2. ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Для выяснения условий генезиса (происхождения) какого-либо данного комплекса минералов важно не только установить способ их образования, но также увязать его с теми геологическими процессами, которые совершаются в земной коре и приводят к образованию самых различных по составу горных пород и руд месторождений полезных ископаемых. Эти вопросы детально освещаются в специальных курсах петрографии и учения о месторождениях полезных ископаемых. Здесь мы приведем лишь самые общие положения по этим вопросам, поскольку в дальнейшем это будет необходимо при описании отдельных минералов.

Все минеральные массы, возникшие в результате тех или иных геологических процессов, по источнику энергии, за счет которой они происходили, делятся на следующие две главные генетические группы:

1) *эндогенные* (изнутри рожденные), образующиеся при процессах, протекающих за счет внутренней тепловой энергии земного шара; минералы, возникающие в результате этих процессов, являются продуктами магматической деятельности (в широком смысле слова), горные породы и месторождения полезных ископаемых образуются в результате кристаллизации самой магмы и различных отщеплений от нее; процессы минералообразования протекают на различных глубинах и при различных, но обычно высоких температурах;

2) *экзогенные* (извне рожденные), возникающие при процессах, совершающихся за счет внешней солнечной энергии, получаемой поверхностью земного шара, источником вещества являются обнажившиеся и разрушающиеся на поверхности Земли разнообразные породы и руды различного происхождения; процессы минералообразования развиваются в самой поверхностной части земной коры при низких температурах и давлениях, близких к атмосферному, в условиях взаимодействия физических и химических агентов атмосферы, гидросферы и биосферы.

Как эндогенные, так и экзогенные минеральные массы после своего образования при изменившихся внешних условиях существования претерпевают те или иные превращения (метаморфизм). Особенно сильные превращения в составе и строении минеральных масс происходят при так называемом *региональном метаморфизме*, когда массы горных пород и связанные с ним месторождения вследствие тектонических нарушений попадают из областей их первоначального образования в более низкие

зоны земной коры. Эти процессы глубинного метаморфизма совершаются в условиях относительно высоких температур и давлений и пользуются весьма широким распространением в земной коре.

Эндогенные процессы минералообразования

Наши знания об эндогенных процессах минералообразования основываются на представлениях о деятельности магматических очагов, располагающихся в нижних частях земной коры. Сами процессы, совершающиеся на значительных глубинах, недоступны нашему наблюдению. Лишь в районах действующих на земной поверхности вулканов мы можем получить некоторые данные, позволяющие иметь суждение о глубинных процессах. С другой стороны, данные изучения состава, структурных особенностей, условий залегания и взаимоотношений различных изверженных пород и пространственно связанных с ними месторождений полезных ископаемых также дают возможность получить некоторые представления (в соответствии с физико-химическими законами) о закономерностях, свойственных эндогенным процессам минералообразования.

Согласно этим представлениям, магмы являются сложными по составу силикатными огненно-жидкими расплавами, в которых принимают участие и летучие составные части.

В тех случаях, когда значительные массы магмы в силу тех или иных причин, не достигая самой поверхности, проникают в верхние части земной коры, они под большим внешним давлением подвергаются медленному остыванию и дифференциации, продукты которой в результате кристаллизации дают начало различным изверженным силикатным породам. При этом тяжелые металлы (такие как Sn, W, Mo, Au, Ag, Pb, Zn, Cu и др.), присутствующие в магмах в ничтожных количествах, образуют с летучими компонентами (H_2O , S, F, Cl, B и др.) легко растворимые соединения и по мере кристаллизации магмы концентрируются в верхних частях магматических очагов. В одних случаях с их помощью образуются остаточные силикатные растворы, при кристаллизации которых возникают так называемые пегматиты, содержащие минералы с F, B, Be, Li, Zr, а иногда с редкоземельными элементами и др. В других случаях они в виде газообразных продуктов удаляются из магматических очагов, оказывая сильные контактные воздействия на вмещающие породы, с которыми вступают в химические реакции. Наконец, в виде водных растворов — гидротерм — они уносятся вдоль трещин в кровлю над магматическими массивами, образуя нередко богатые месторождения главным образом металлических полезных ископаемых.

Лишь немногие тяжелые металлы остаются в магме и в процессе ее дифференциации концентрируются в некоторых горных породах внутри магматических массивов.

В тех случаях, когда магма достигает земной поверхности и изливается в виде лав, летучие компоненты, освобождающиеся при этом, уходят в атмосферу.

В соответствии с указанной последовательностью развития магматического цикла явлений различают следующие этапы эндогенных процессов минералообразования: 1) магматический (в собственном смысле слова); 2) пегматитовый; 3) пневматолито-гидротермальный.

1. Магматические процессы совершались во все геологические эпохи и приводили к образованию огромных масс изверженных горных пород.

По условиям образования различают прежде всего две главные группы этих пород: а) *эффузивные* (экструзивные), т. е. излившиеся на земную поверхность в виде лав или быстро застывшие в непосредственной близости ее в условиях низкого внешнего давления; б) *интрузивные*, медленно застывшие на глубине под высоким давлением в виде больших грибообразных, пластообразных и неправильной формы массивов. Эффузивные породы при быстром остывании не успевают полностью раскристаллизоваться и потому в своем составе содержат в том или ином количестве вулканическое стекло и часто обильные округлые пустоты (в пузыристых лавах), свидетельствующие о выделении газообразных продуктов вследствие резкого уменьшения внешнего давления. Интрузивные породы, наоборот, представляют собой полнокристаллические породы.

Явления дифференциации в магмах, как было указано, приводят к образованию различных по химическому и минеральному составу и удельному весу горных пород. В зависимости от содержания кремнезема и других компонентов среди изверженных пород различают:

а) *ультраосновные*, богатые MgO и FeO, но наиболее бедные SiO₂ (< 45 %): дуниты, пироксениты — в интрузивных и пикриты — в эффузивных комплексах;

б) *основные*, более богатые SiO₂ (45–55 %) и богатые Al₂O₃ и CaO, но более бедные MgO, FeO; габбро, нориты — в интрузивных и базальты и диабазы — в эффузивных комплексах;

в) *среднекислые* по содержанию SiO₂ (55–65 %), более бедные CaO, но обогащенные щелочами: диориты, кварцевые диориты — в интрузивных, порфириты, андезиты и др. — в эффузивных комплексах;

г) *кислые*, богатые SiO₂ (> 65 %), но еще более богатые щелочами и более бедные, по сравнению с предыдущими, CaO, FeO, MgO: гранодиориты, граниты и другие породы — в интрузивных; липариты, кварцевые порфиры и прочие породы — в эффузивных комплексах.

На рисунке 52 представлены данные содержания элементов в виде различных окислов для главнейших представителей интрузивных пород. На этой диаграмме легко видеть, как меняется состав ультраосновных, основных среднекислых и кислых изверженных горных пород.

Несколько особняком от них стоит семейство бескварцевых нефелиновых сиенитов (SiO₂ около 55 %), более богатых щелочами и Al₂O₃, чем граниты, а также фонолитов, лейцитифиров и других эффузивных комплексов.

В ряде интрузивных массивов, где дифференциация магмы проявилась более совершенно, кислые разности пород располагаются в верхних

частях, а более тяжелые по удельному весу основные и ультраосновные породы — в более глубоких частях, у нижней границы массивов.

Рудные месторождения магматического происхождения встречаются лишь в ультраосновных и основных изверженных породах. К ним принадлежат месторождения Cr, Pt и других металлов платиновой группы, а также Cu, Ni, Co, Fe, Ti и др.

В богатых щелочами интрузивных породах (нефелиновых сиенитах) встречаются месторождения редких земель — ниобия, тантала, титана, циркония, и неметаллических полезных ископаемых — фосфора (апатита), глиноземного сырья (нефелина) и др.

2. Процессы образования пегматитов протекают в верхних краевых частях магматических массивов и притом в тех случаях, когда эти массивы формируются на больших глубинах (несколько километров от поверхности Земли) в условиях высокого внешнего давления, способствующего удержанию в магме в растворенном состоянии летучих компонентов, реагирующих с ранее выкристаллизовавшейся породой.

Пегматиты как геологические тела¹ наблюдаются в виде жил или неправильной формы залежей, иногда штоков, характеризующихся необычайной крупнозернистостью минеральных агрегатов. Мощность жилообразных тел достигает нередко нескольких метров, а по простиранию они обычно прослеживаются на десятки, реже сотни метров. большей частью пегматитовые тела располагаются среди материнских изверженных пород, но иногда встречаются в виде жилообразных тел и во вмещающих данный интрузив породах.

Необходимо указать, что пегматитовые образования наблюдаются среди интрузивных пород самого различного состава, начиная от ультраосновных и кончая кислыми. Однако наибольшим распространением

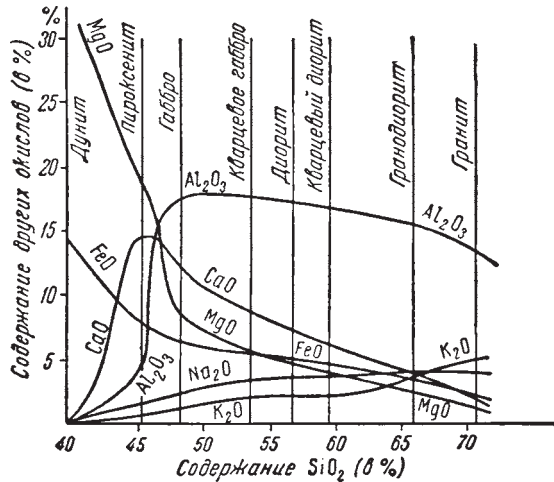


Рис. 52. Диаграмма составов главных интрузивных пород

¹ С этим понятием о пегматите нельзя смешивать чисто структурный термин «пегматит», обозначающий смесь кварца и полевого шпата, закономерно проросших друг друга и притом в определенных количественных соотношениях («письменный гранит», «еврейский камень»). Подобные образования распространены главным образом в гранитных пегматитах.

пользуются пегматиты в кислых и щелочных породах. Пегматиты основных пород не имеют практического значения.

По своему составу пегматиты немногим отличаются от материнских пород: главная масса их состоит из тех же породообразующих минералов. Лишь второстепенные (по количеству) минералы, да и то не во всех типах пегматитов, существенно отличаются по составу, так как содержат ценные редкие химические элементы, часто в ассоциации с минералами, содержащими летучие компоненты. Так, например, в гранитных пегматитах в дополнение к главнейшим породообразующим минералам (полевые шпаты, кварц, слюды) наблюдаются фтор- и борсодержащие соединения (топаз, турмалины), минералы бериллия (берилл), лития (литиевые слюды), иногда редких земель, ниобия, тантала, олова, вольфрама и др.

Во многих пегматитовых телах наблюдается зональное строение и довольно закономерное распределение минералов. Например, в пегматитах Мурзинского района на Урале (рис. 53) внешние зоны у контакта с вмещающими гранитами сложены светлой тонкозернистой породой (аплитом).

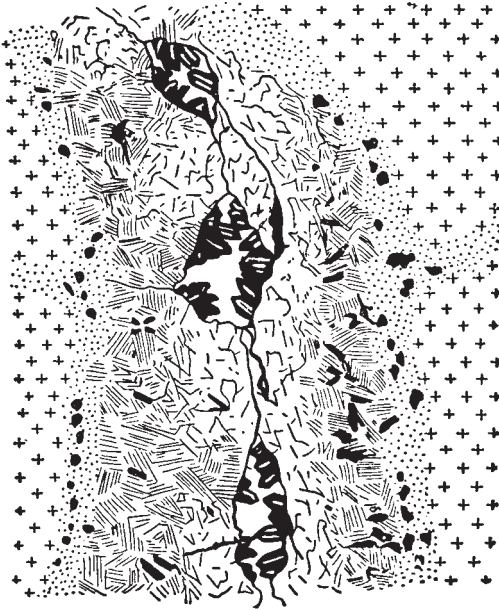


Рис. 53. Строение пегматитовой жилы Мурзинска (Ср. Урал) (по А. Е. Ферсману).

- 1 — гранит; 2 — зона аплита;
3 — графическая зона («письменный гранит»);
4 — гигантокристаллические массы полевого шпата и кварца; 5 — «занорыш» (полость с друзами кристаллов)

Ближе к центральной части жилы они сменяются зонами «письменного гранита» (кварца и полевого шпата, закономерно проросших друг друга). Далее следуют зоны гигантокристаллических масс полевого шпата и кварца. В центральных участках пегматитовой жилы встречаются полости («занорыши»), стенки которых устланы друзами крупных, хорошо образованных кристаллов горного хрусталя, топаза и других драгоценных камней.

В тех случаях, когда пегматиты проникают во вмещающие интрузив породы, особенно богатые щелочными землями (MgO, CaO), их минеральный состав существенно отличается от состава пегматитов, залегающих в материнских породах. Парагенезис минералов в этих случаях указывает на активные

реакции, происходившие в процессе взаимодействия растворов с вмещающими породами. Устанавливаются такие ассоциации минералов, в составе которых участвуют не только элементы магмы (Si, Al, щелочи и др.), но и боковых пород (MgO и CaO), которые на контакте с пегматитами сами сильно изменяются. Такого рода пегматиты по классификации А. Е. Ферсмана относятся к пегматитам «линии скрещения», в отличие от вышерассмотренных пегматитов «чистой линии».

Происхождение пегматитов еще нельзя считать до конца разгаданным. А. Е. Ферсман рассматривал их как продукт кристаллизации остаточных расплавов, обогащенных летучими соединениями. Позже акад. А. Н. Заварицкий и его последователи на основании физико-химических соображений допускали возможность образования крупнокристаллических масс путем перекристаллизации материнских пород под влиянием газов, накапливающихся в магматическом остатке, получающемся в процессе кристаллизации магмы. Однако в том и другом случаях пегматиты образуются в конце собственно магматического процесса и занимают как бы промежуточное положение между глубинными магматическими породами и рудными гидротермальными месторождениями.

3. Пневматолито-гидротермальные процессы по существу являются уже явно постмагматическими, т. е. протекают после того, как главный процесс кристаллизации магмы в глубинном массиве в основном закончился.

Явления собственно *пневматолита* (от греч. *пневма* — газ) могут иметь место в тех случаях, когда расплавы, насыщенные летучими компонентами, кристаллизуются в условиях пониженного внешнего давления. Вследствие этого в известный момент происходит вскипание, остаточная жидкость переходит в газ, сосуществующий с ранее выделившимися твердыми минералами, и происходит дистилляция (перегонка) вещества. Процессы этого рода должны совершаться в тех случаях, когда магмы застывают на малых глубинах.

На больших и средних глубинах отделяющиеся от расплава летучие компоненты (включая воду) представляют собой флюид (надкритический раствор), находящийся в относительном равновесии с кристаллизующимися из расплава минералами. Однако такой флюид не находится в равновесии со вмещающими породами и поэтому является по отношению к ним агрессивной средой. В этом случае флюид устремляется к вмещающим породам и, химически реагируя с ними, производит так называемый *контактовый метасоматоз*. При этом в боковых породах (в кровле), *пропитывающихся растворами*, протекают химические реакции. Степень преобразования и состав получающихся продуктов в значительной мере зависят не столько от температуры, сколько от химической активности раствора и состава реагирующих с ними пород. Наблюдениями установлено, что наиболее интенсивные изменения происходят среди контактирующих с магматическими массивами *известняков* и других известковистых пород. В результате реакций в этих случаях путем замещения, или, как говорят,

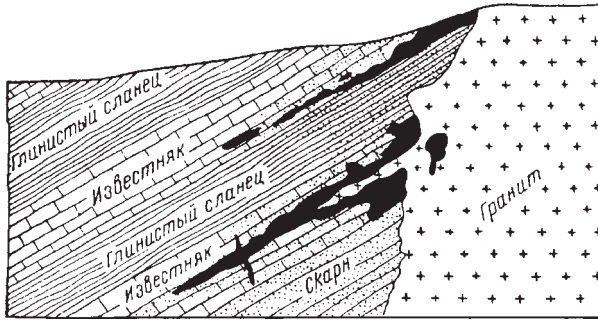


Рис. 54. Схема геологического разреза контактово-метасоматического месторождения. Черным показаны рудные залежи (магнетитовые руды)

метасоматоза, образуются так называемые *скарны* (рис. 54), состоящие преимущественно из силикатов Ca, Fe, Al и др. Химический состав их показывает, что источником для их образования послужили как вмещающие породы (известняки, доломиты и др.), так и составные части магмы. Характерно, что вдоль контакта, как это показали наши ученые (А. Н. Заварицкий и Д. С. Коржинский), одновременно происходит изменение и в интрузивных породах, успевших застыть к моменту проявления описываемого процесса. При этом минералы магматических пород замещаются новообразованиями, состав которых показывает, что имеет место привнос элементов из карбонатных толщ (Ca, Mg). В связи со скарнами нередко образуются крупные месторождения железа (гора Магнитная на Ю. Урале), иногда вольфрама, молибдена и некоторых других металлов.

Воздействие обогащенных фтором и редкими элементами флюидов на сложенные терригенными осадочными породами породы кровли гранитоидных интрузий приводит к образованию *грейзенов*, существенно кварцевых пород, обогащенных слюдами, топазом, бериллиевыми минералами и флюоритом. Грейзены нередко вмещают руды вольфрама, молибдена, олова и висмута.

В том случае, когда магмы извергаются на земную поверхность, огромные количества летучих соединений (в виде так называемых эксгальций) выносятся в атмосферу. Однако в трещинах остывших лав, на стенках кратеров вулканов и в окружающих других породах часто можно наблюдать образование продуктов возгона (сублимации) таких минералов, как самородная сера, нашатырь, гематит, киноварь, минералы бора и др. Отмечаются и метасоматические реакции, но они выражены слабее, чем в предыдущем случае.

Струи газообразных продуктов вулканизма могут отлагать значительные количества минерального вещества и при подводных извержениях. В этих условиях смешение газов с морской водой приводит к пневматолито-гидротермальному образованию конических сульфидных построек

(черных курильщиков), содержащих заметные концентрации железа, цинка, меди и серебра.

Гидротермальные процессы в глубинных условиях развиваются в кровле, на некотором удалении от непосредственного контакта с изверженными породами. Согласно гипотезе У. Эммонса (ок. 1930) кислая магма является источником как воды гидротермальных растворов, так и металлов, переносимых в растворенной форме из магматического очага в области рудоотложения. Остаточные надкритические растворы (флюиды), используя для своего продвижения системы трещин, возникающих при внедрениях магмы в кровле магматических очагов

(рис. 55), постепенно охлаждаются и при температурах от 400 до 370 °С сжижаются, превращаясь в горячие водные растворы — гидротермы.

Наиболее благоприятные условия для проявления гидротермальных процессов создаются на малых и средних глубинах (до 3–5 км от поверхности). Главная масса гидротермальных образований пространственно и генетически связана с интрузивами кислых пород (гранитов, гранодиоритов и др.). Сфера циркуляции раствора, начинаясь почти от верхних частей магматических очагов, достигает иногда дневной поверхности. В районах проявления недавнего вулканизма до сих пор действуют горячие минерализованные источники, отлагающие кремнистые осадки с весомыми количествами сернистых соединений Hg, Sb, As, Pb, Cu и др. (Стимбот-Спрингс в Неваде, Сольфор-Бэнк в Калифорнии и др.).

По мере удаления от магматических очагов в сторону земной поверхности гидротермальные растворы встречают среду, постепенно обогащающуюся кислородом; при этом внешнее давление соответственно падает; температуры снижаются предположительно от 400 до нескольких десятков градусов. Эти факторы, естественно, влияют на ход химических реакций и на минеральный состав гидротермальных образований. По преобладанию тех или иных ассоциаций минералов эти образования совершенно условно делят на высоко-, средне- и низкотемпературные. Это, конечно, не означает, что среди высокотемпературных образований не могут встречаться ассоциации минералов, кристаллизующихся при низких температурах. Даже в пегматитах и контактово-метаморфических образованиях всегда устанавливаются более низкотемпературные минералы

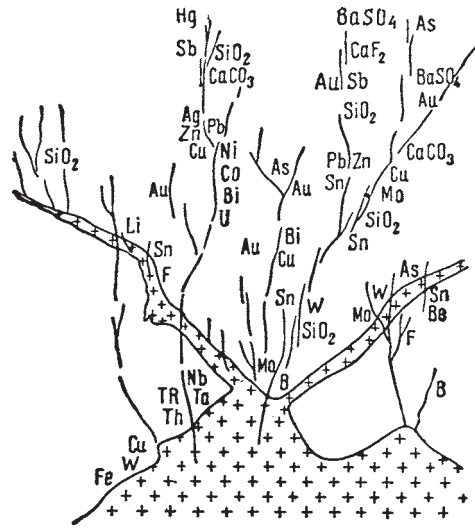


Рис. 55. Общая схема расположения гидротермальных образований. Крестиками показаны изверженные породы

гидротермального происхождения. Они свидетельствуют лишь о заключительных стадиях процесса отложения минералов, начавшегося при высоких температурах.

Образование гидротермальных растворов продолжается, очевидно, весьма длительное время — в течение всего периода жизни магматического очага. На основании анализа фактических данных о соотношениях различных месторождений, составляющих один рудный узел, С. С. Смирнов пришел к выводу о прерывистом движении рудоносных растворов в связи с неоднократным возобновлением процессов трещинообразования. Об этом говорят нередко наблюдающиеся признаки наложения более поздних стадий минерализации на более ранние.

Формы минеральных тел зависят от конфигурации выполняемых пустот и отчасти от состава горных пород, в которых происходит циркуляция растворов. В случае заполнения трещин образуются прерывающиеся жилы (рис. 56), корни

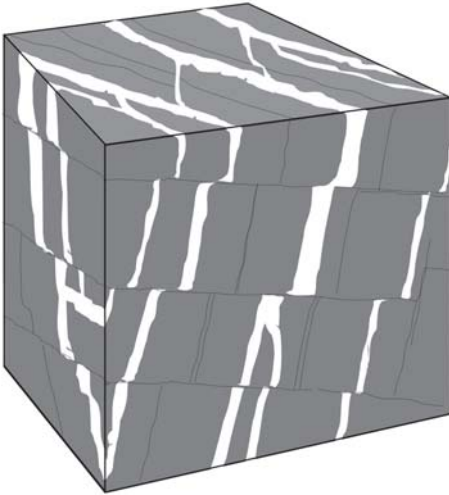


Рис. 56. Блок-диаграмма, отображающая морфологию «лестничных» золотоносных кварцевых жил, заполняющих систему ступенчатых сбросов

которые иногда залегают в верхних частях магматических массивов. При отложении минералов в мельчайших порах и пустотах образуются *вкрапленники*. Если растворы на своем пути встречают химически легко реагирующие породы (например, известняки), то возникают часто неправильной формы *метасоматические залежи*. Если растворы внезапно попадают в большие раскрывшиеся полости, то вследствие резкого уменьшения давления должно происходить массовое испарение растворителя (воды), а в связи с этим, — резкое пересыщение растворов и выпадение колломорфных масс,

сложенных сферолитовыми агрегатами. Широко распространены также пустоты с друзами различных кристаллов.

Данные по растворимости рудных компонентов в солевых водных растворах показывают, что объемы гидротерм, которые способны генерировать даже очень крупные интрузии (типа батолитов), недостаточны для выноса из магматического очага тех количеств металлов, которые запасены в гидротермальных залежах. Это привело к пересмотру взглядов на единство источников для части металлов и гидротермальных растворов. В настоящее время признается, что в образовании гидротермальных жил

также могут принимать участие воды глубокой циркуляции метеорного происхождения. Многократная циркуляция в неоднородном тепловом поле магматического очага значительных масс таких вод, обогащенных летучими компонентами, исходящими из интрузии, ведет к выщелачиванию из огромных объемов надинтрузивных вмещающих пород некоторой доли кларковых содержаний таких металлов, как Au, Ag, Cu и Co, что является достаточным для последующего отложения значительных масс рудных минералов. Смешанная природа гидротермальных растворов подтверждается и данными об изотопном составе газовой-жидких включений в жильном кварце.

Минеральный состав гидротермальных месторождений крайне разнообразен. Жилы в подавляющем большинстве случаев представлены массами кварца, которые заключают в себе скопления разнообразных минералов, чаще всего сернистых соединений металлов. Нужно сказать, что именно из гидротермальных месторождений добывается главная масса руд редких (W, Mo, Sn, Bi, Sb, As, Hg, отчасти Ni, Co), цветных (Cu, Pb, Zn), благородных (Au и Ag), а также радиоактивных металлов (U, Ra, Th).

Экзогенные процессы минералообразования

Процессы образования минералов, совершающиеся на поверхности Земли за счет солнечной энергии, гораздо более доступны нашему наблюдению, чем эндогенные процессы.

Как мы знаем, на суше под влиянием воздействия атмосферных агентов (кислорода воздуха, углекислоты, воды) и жизнедеятельности микроорганизмов происходит мощный химический процесс, носящий общее название процесса *выветривания*. Он приводит к физическому и химическому разложению всего того, что было создано эндогенными процессами, и одновременно к образованию новых продуктов, устойчивых в создающихся на поверхности Земли условиях.

Часть этих продуктов текучими поверхностными водами переносится в растворенном или взвешенном состоянии и по пути следования отлагается в местах замедленного движения вод в речных долинах или в озерных и морских бассейнах. Здесь также протекают своеобразные процессы минералообразования, приводящие к отложению осадков в виде пластов на дне водоемов. Этот процесс носит название *осадочного* процесса.

Процессы выветривания выражаются прежде всего в механическом разрушении пород и руд вследствие колебаний температуры, что ведет к дезинтеграции составляющих породы минералов, обладающих различными коэффициентами расширения, а также под действием замерзающей в трещинках и порах воды и других факторов. Но гораздо важнее химическое разложение выветривающихся минералов под влиянием дождевой и поверхностной воды, содержащей в растворенном состоянии кислород, углекислоту и другие газы, вследствие чего она обладает довольно

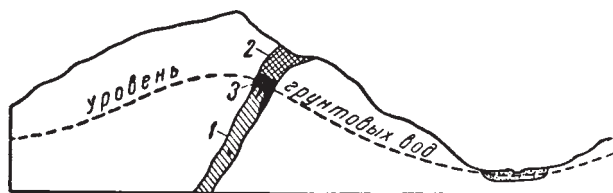


Рис. 57. Схема поперечного разреза сульфидного месторождения, обнаженного на дневной поверхности.
 1 — первичные медносulfидные руды; 2 — железная шляпа;
 3 — зона вторичного обогащения медью (черное)

сильной окисляющей и растворяющей способностью. Эта вода, просачиваясь и спускаясь до уровня грунтовых вод (рис. 57), постепенно теряет свой кислород в процессе происходящих реакций окисления, гидратации и карбонатизации.

Выщелачивание образующихся растворимых соединений приводит к образованию пор, каверн, иногда больших полостей (карстов). Стенки этих пустот часто бывают покрыты натечными образованиями или щетками кристаллов каких-либо экзогенных минералов или, наконец, могут быть выполнены землистым охристым материалом. В тех местах, где происходит массовое выщелачивание более или менее легкорастворимых пород, наблюдается проседание с поверхности почвы, а иногда образование воронок провала и даже больших пещер (в гипсовых и известняковых толщах).

Развивающийся на самой поверхности растительный покров, а вместе с ним и различные органические соединения, переходящие в растворы, значительно усиливают процессы химического разложения пород и руд.

Не разрушающиеся химически минералы (такие как кварц, золото, платина и др.), а также труднорастворимые новообразования накапливаются в остаточных продуктах на поверхности Земли, наблюдающихся в виде глиноподобных масс различных светлых и темных оттенков, чаще бурых, окрашенных гидроокислами железа.

Накапливающиеся таким путем на поверхности или вблизи нее нерастворимые продукты химического выветривания образуют так называемые *остаточные месторождения*, представляющие собой скопления преимущественно гидроокислов и гидросиликатов. Таковы, например, многие месторождения глин, каолинов, бокситов, железных, никелевых и других руд, образующиеся при интенсивном разрушении соответствующих по составу горных пород и занимающие иногда весьма значительные площади.

В тех случаях, когда химическому выветриванию подвергаются какие-либо месторождения полезных ископаемых, возникающие остаточные образования носят название *шляп* (железных, марганцевых, гипсовых и др.).

За счет выщелачивания ряда компонентов содержание остающихся полезных ископаемых в этих шляпах обычно значительно выше, чем в неразложившихся первичных рудах, т. е. залегающих ниже уровня грунтовых вод. Важно отметить, что некоторые выщелачиваемые металлы, особенно медь, а также серебро, цинк и другие, переносимые просачивающимися водами в виде растворов к низам зоны окисления, т. е. к уровню грунтовых вод, вступают в реакции с первичными рудами или с химически активными боковыми породами (известняками). В медносульфидных месторождениях в этих случаях образуется зона *вторичного* сульфидного обогащения со значительно повышенным содержанием меди в рудах (см. рис. 57).

В процессах химического выветривания большую роль играют климатические факторы (средняя годовая температура и количество осадков). При малой влажности и высоких средних годовых температурах процессы окисления и концентрации химических соединений происходят энергичнее. Большое значение имеет также рельеф местности. В гористых районах вследствие большой эрозионной деятельности не успевает происходить накопление продуктов химического разрушения. Иную картину мы наблюдаем в районах с пониженным рельефом.

Формы месторождений, образующихся в процессе выветривания, обычно бывают представлены не совсем правильными гнездообразными или пластообразными залежами, более или менее параллельными дневной поверхности. Вдоль крупных трещин, зон дробления и контактов разнородных по физическим и химическим свойствам пород, т. е. там, где глубже проникают поверхностные агенты выветривания, могут образовываться крутопадающие, выклинивающиеся с глубиной залежи рудных образований поверхностного происхождения.

Осадочные процессы происходят в водных средах: реках, озерах и морях. В морских бассейнах эти процессы во все геологические эпохи приводили к образованию огромной мощности толщ осадочных горных пород. Среди этих образований различают механические и химические осадки.

Механические осадки образуются при размыве продуктов выветривания и переотложении водными потоками химически стойких минералов и обломков пород в виде галечника, гравия, песков и песчаных глин в речных долинах и водных бассейнах. Если размыву подвергаются продукты выветривания месторождений или пород, содержащих химически стойкие ценные минералы, то они в результате повторных перемиывов и перераспределения материала по удельному весу в речных долинах образуют *россыпи* (рис. 58), имеющие часто промышленное значение. Таковы, например, россыпные месторождения золота, платины, алмазов и др.

В процессе накопления механических осадков по существу не происходит образования каких-либо новых минералов. Лишь в древних россыпях иногда устанавливаются некоторые позднейшие химические изменения в обломочном материале.



Рис. 58. Обогащенные ильменитом, рутилом и цирконом темные слойки в песках раннемеловой прибрежно-морской титано-циркониевой россыпи. Нечерноземье, Россия

Химические осадки возникают главным образом в озерах и морских бассейнах. Выпадение осадков может происходить различными путями: либо путем кристаллизации насыщенных солями растворов, либо путем осаждения свертывающихся в виде гелей коллоидных образований, либо, наконец, путем накопления продуктов жизнедеятельности органического мира и самих органических остатков.

1. Образование *кристаллических осадков*, называемых *эвапоритами*, наблюдается во многих усыхающих

озерах, в которых в условиях сухого жаркого климата поверхностное испарение превалирует над притоком пресной воды.

Кристаллизация солей наступает при некотором пересыщении водных растворов. Последовательность выделения минералов при прогрессирующем испарении растворителя (H_2O) определяется двумя главными факторами равновесия системы: составом растворов, вернее, соотношением концентраций компонентов, входящих в систему, и температурой растворов, при которой происходит кристаллизация. Условия равновесия сернокислых и хлористых солей Ca, Mg, K и Na, встречающихся в морской воде, детально изучены при различных концентрациях и температурах Вант-Гоффом, Н. С. Курнаковым и многими другими.

2. Образование *коллоидальных осадков* в озерных и морских бассейнах много сложнее, и не все стороны этого явления изучены в достаточной степени. Установлено, что некоторые образующиеся при выветривании соединения переносятся текучими водами не только в виде истинных растворов, но также в виде коллоидных растворов — золей, устойчивых в пресных водах. Эти растворы, попадая с поверхностными водами в морские бассейны, подвергаются коагуляции под влиянием электролитов, содержащихся в больших количествах в морских водах в виде ионов растворенных солей.

Так ведут себя коллоидальные растворы окислов железа, марганца, кремния и др.

Образующиеся при коагуляции коллоидных растворов микродисперсные минеральные осадки вместе с приносимыми речными водами глинистыми частицами, мелким обломочным материалом и остатками морских организмов отлагаются на дне прибрежных зон бассейнов в виде прослоев или более мощных правильных по форме пластов. С течением времени в этих осадках происходят некоторые преобразования (диагенезис) и превращение их в плотные массы.

На примере марганцевых осадочных месторождений выяснено закономерное изменение парагенетических ассоциаций минералов в осадках в зависимости от физико-химических условий формирования осадков на дне бассейнов. В прибрежных мелководных участках распространены наиболее богатые кислородом соединения четырехвалентного марганца, которые по мере удаления от береговой линии постепенно сменяются карбонатными соединениями двухвалентного марганца в сопровождении редких сульфидов железа. В мелководных участках осадконакопление, очевидно, происходило в условиях доступа кислорода, растворенного в морской воде, до некоторой глубины, тогда как в более глубоководных участках имели место недостаток кислорода, разложение органических остатков с образованием углекислоты и отчасти сероводорода, за счет которых, очевидно, и образовались карбонаты и сопровождающие их сернистые соединения. В результате возникли так называемые фации различных по составу руд (окисных и карбонатных). По-видимому, аналогичные же соотношения различных по составу осадков существуют и в месторождениях железа, для которых давно уже известны фации окисных, силикатных и карбонатных руд.

3. К органогенным, или *биогенным*, осадкам, образующимся в результате сложных процессов жизнедеятельности организмов, относятся известняки, состоящие из скелетных образований морских животных, диатомиты, сложенные преимущественно кремнистыми скелетами диатомей, каустобиолиты (от греч. *каустос* — горячий), возникшие главным образом за счет растительных и отчасти животных организмов (например, ископаемые угли, горючие сланцы, нефти, горючие газы, твердые битумы и пр.).

Органогенные осадки могут возникать путем накопления скелетов отмирающих животных (ракушняки) или тканей высших или низших растений (торф, сапропель). Они могут также являться результатом самой жизнедеятельности организмов, например анаэробных бактерий, разлагающих органические остатки или сульфаты, в процессе чего в конце концов образуются скопления серы. Наконец, за счет продуктов деятельности бактерий могут возникать желвакоподобные образования, как это в лабораторных условиях было доказано для ферробактерий.

При последующем перерождении одни из этих осадков превращаются в неорганические продукты (например, известняки, фосфориты), другие же остаются органическими соединениями (каменные угли и др.).

Региональный метаморфизм и связанные с ним процессы минералообразования

Наиболее сильные изменения как эндогенных, так и экзогенных образований наступают при так называемом региональном метаморфизме, когда вследствие тектонических перемещений целые области верхних участков земной коры могут оказаться в глубинных условиях, т. е. в условиях

сильно повышенных температур и давлений или в условиях мощного проявления горообразующих процессов.

В этих условиях весьма существенно меняется минеральный состав горных пород и руд, а также их свойства и внешний облик. Химический состав при метаморфизме остается неизменным, в отличие от метасоматоза, исключение составляют лишь два компонента — вода и углекислота. Образовавшиеся в экзогенных условиях богатые водой соединения превращаются в безводные или бедные водой (например, опал переходит в кварц, лимонит — в гематит или магнетит и т. д.). Одновременно происходит перекристаллизация вещества (например, органогенный известняк превращается в мрамор с уничтожением прежних структурных особенностей). Во многих породах, в том числе в изверженных, происходит полная перегруппировка компонентов с образованием новых минералов. Некоторые минералы, такие как гипс, самородная сера, каменная соль и др., совершенно не встречаются в метаморфических толщах. Химические реакции под влиянием высокого давления и температуры стремятся идти в сторону образования минералов с уменьшенным объемом и повышенным удельным весом. Парагенезис минералов зависит не только от состава метаморфизирующихся пород, но и в значительной мере также от глубины, на которой происходит метаморфизм, т. е. от термодинамических условий.

Сами породы под влиянием сильных динамических воздействий превращаются в сланцы, способные раскалываться на пластинки и плитки (глинистые сланцы, аспидные сланцы, слюдяные сланцы, гнейсы и др.). Если



Рис. 59. Железистый кварцит плойчатой текстуры (слойки, сложенные кварцем, гематитом и магнетитом, смяты в мелкие складки)

метаморфизму подвергаются тонкослоистые осадочные породы, причем направление давления совпадает с направлением слоистости или близко к нему, то происходит сминание прослоек с образованием многочисленных мелких складок, подобно тому, как это изображено на рис. 59.

В перегруппировках минерального вещества бесспорную роль играют такие компоненты, как H_2O , CO_2 и другие минерализаторы, с помощью которых совершаются не только перекристаллизация масс, но и явления метасоматоза и даже переотложение минерального вещества. Источником H_2O и CO_2 в данном случае являются либо магматические породы, либо те же породы, которые подвергаются метаморфизму. Из некоторых пород, особенно из осадочных, в процессе перекристаллизации их массы в агрегаты безводных минералов должны освободиться весьма существенные количества воды и отчасти угле-

кислоты. В условиях повышения температур и давлений эта метаморфическая вода должна приобретать все свойства типичных гидротерм, а затем — и флюидов, генетически связанных с интрузивной магматической деятельностью, т. е. повышенную способность к растворению, переносу и отложению минералов вдоль трещин или путем метасоматоза.

Среди месторождений полезных ископаемых, встречающихся в метаморфизованных толщах, выделяются следующие несколько различные по генетическим признакам типы: а) *метаморфизованные* месторождения, т. е. месторождения, существовавшие до момента метаморфизма (например, осадочные месторождения железа и марганца); б) *метаморфические* месторождения, возникшие лишь в процессе метаморфизма.

Примером генезиса месторождений последнего типа может служить образование в метаморфических толщах графита за счет органических остатков.

Известны случаи происхождения скрытокристаллического графита с отпечатками растений за счет пластов каменного угля (в метаморфических толщах восточного склона Урала). В данном случае графит как новообразование уже не представляет собой горючее ископаемое вследствие коренного изменения первоначальных свойств и потери летучих веществ.

К этому же типу месторождений относятся чрезвычайно интересные в минералогическом отношении так называемые «жилы *альпийского типа*» (название дано по месту их первоначального изучения). Эти жилы давно обратили на себя внимание минералогов тем, что в них встречаются замечательные по красоте друзы кристаллов различных минералов. Они приурочены к полым трещинам разрыва, возникшим в метаморфических толщах обычно вкрест сланцеватости пород (рис. 60). Характернейшей особенностью состава этих жил является то, что в них выкристаллизовываются те же самые минералы, которые возникают в процессе метаморфизма

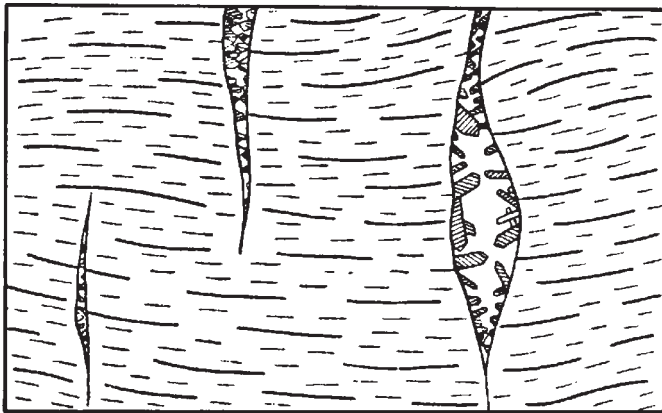


Рис. 60. Схема строения «жил альпийского типа»

в самих *окружающих* породах, и примерно в тех же количественных соотношениях. Лишь более редкие в породах — акцессорные минералы, содержащие Ti, P, Cl, V и др., в трещинах встречаются в несколько больших количествах, чем в боковых породах. Соответствие минерального состава жил альпийского типа составу вмещающих пород позволяет считать, что минеральные компоненты были перенесены в полости непосредственно из метаморфизируемых толщ при участии флюидов или гидротерм, не связанных, по-видимому, с какими-либо магматическими очагами. Пестрота минерального состава альпийских жил приводит к тому, что их выполнение трудно отнести к определенному узкому интервалу температур. Механизм перераспределения компонентов из боковых пород в открытые полости трещин, как предполагается, связан с более высокой растворимостью в поровых растворах породообразующих минералов, а присутствующих в виде мелких зерен акцессорных — в особенности, по сравнению с их растворимостью в растворах полостей.

Тонкие трещины в метаморфических породах нацело выполняются минеральным веществом. Таковы, например, прожилки белого кальцита в серых известняках, молочно-белого кварца в красных яшмах и т. д. При этом размеры кристаллических зерен этих жилок всегда больше, чем в окружающей породе.

ОПИСАТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА МИНЕРАЛОВ

Принципы классификации. За последние пять-шесть десятилетий почти все главные руководства по минералогии строились по схемам химической классификации минералов. В основе всех вариантов этой классификации (В. И. Вернадского, Дж. Дэна, П. Грота, А. К. Болдырева, Х. Штунца и др.) в той или иной форме лежит периодический закон химических элементов, открытый Д. И. Менделеевым.

Этим объясняется то, что основное деление всех минералов на классы по типам химических соединений за небольшими изменениями прочно укоренилось в современной систематике минералов. Однако подразделения внутри классов на подклассы и группы минералов в связи с величайшими достижениями в области изучения строения кристаллических веществ, особенно за последние 70–80 лет, претерпели весьма существенные изменения.

Рентгеноструктурные исследования кристаллов, основанные на выводе Е. С. Федоровым 230 пространственных групп, доказали взаимосвязь между химическим составом и кристаллическим строением вещества, что позволило уточнить химические формулы многих сложных соединений. Этим путем удалось совершенно определенно выяснить, что такие соединения, как минералы группы шпинели, большинство титанатов и ниоботанталатов, выделявшиеся ранее в виде самостоятельных классов, представляют не что иное, как сложные окислы. Коренным образом изменились наши представления и о химической природе силикатов, в кристаллических структурах которых раскрыты самые различные по форме и строению комплексные анионы.

Не менее существенным для нас следствием этих достижений является установление функциональной зависимости от особенностей кристаллического строения не только внешних форм кристаллов, но и таких свойств, как оптические, электрические, механические (твердость, спайность, упругость) и пр. Оказалось, что все эти свойства минералов обусловлены как пространственным расположением структурных единиц (ионов, атомов или молекул) при определенных соотношениях их размеров, так и природой связи между

ними и свойствами самих ионов или атомов, определяемыми положением их в таблице химических элементов Менделеева, а следовательно, и их строением.

Мало того, закономерности сочетания химических элементов при минералообразовании приводят к более глубоким представлениям о генезисе минералов. Становится понятным, почему и в каком порядке происходит «отбор» и сочетание тех или иных ионов при образовании кристаллов, выпадающих из растворов или расплавов, в зависимости от физико-химических факторов равновесия системы (температуры, давления и концентрации химических компонентов). Отсюда нетрудно догадаться, почему в природе происходит направленное распределение химических элементов и типов химических соединений в различных последовательно возникающих продуктах магматической деятельности (изверженных горных породах, пегматитах, гидротермальных образованиях) или в продуктах экзогенных процессов, приводящих к образованию коры выветривания и химических осадков в водных бассейнах, и т. д.

В течение XX в. минералогия прошла большой путь в своем развитии, претерпев постепенное превращение из науки чисто описательной в науку аналитическую, способную обнаруживать связь между фактами и давать им объяснение. Одним из важнейших инструментов естествознания и необходимым условием для понимания закономерностей в устройстве природы, частью которой является царство минералов, служит систематика, имеющая своей задачей распределить объекты науки по классам и другим таксонам (подразделениям) с учетом естественных связей и различий. Взамен устаревших классификаций, основанных на сопоставлении свойств минералов, появлялись классификации, учитывающие химический состав, а в последнее время все более принимаются во внимание особенности конституции минерала в целом. Давно уже стало немыслимым понимание свойств минералов без увязки с химическим составом и разбора кристаллических структур. И наоборот, как показал В. С. Соболев, в тех случаях, когда мы еще не знаем кристаллической структуры минерала, мы можем по физическим и химическим свойствам судить о принадлежности его к тому или иному структурному типу соединений, обладающих общими свойствами.

Таким образом, *классификация минералов должна быть кристаллохимической и основываться на данных изучения взаимосвязи всех свойств природных химических соединений с их химическим составом и кристаллической структурой.*

При разработке классификации минералов, принятой в данном учебнике, были учтены следующие главные положения.

Все природные образования, составляющие предмет минералогии, так же как и все искусственные вещества в химии, необходимо делить прежде всего на две большие самостоятельные группы:

1) *неорганические минералы*, к которым, кроме редко встречающихся самородных элементов, относятся природные соединения (за исключением органических) всех элементов;

2) *органические минералы*, представленные разнообразнейшими соединениями углерода (исключение составляют лишь карбонаты и карбиды, относимые к неорганическим соединениям).

Органические соединения, как известно, весьма существенно отличаются от неорганических не только по химическим свойствам, но и по кристаллическому строению и природе связей между структурными единицами. Степень изученности этих групп минералов крайне неодинакова. В то время как наши знания по неорганическим минералам в настоящее время далеко продвинулись вперед, минералогия органических соединений находится еще в самой начальной стадии развития.

Если 70 лет назад такие природные вещества, как торф, бурые и каменные угли, смолы и нефти рассматривались еще как самостоятельные минералы, то теперь, в результате исследований, в частности, твердых органических веществ с применением новейших методик исследования, стало совершенно ясно, что они представляют собой далеко не однородные по составу массы, состоящие из различных органических веществ и минералов, истинную природу которых начали изучать в самое последнее время.

Классификация *неорганических* минералов построена на следующих принципах. Так как минералы являются кристаллическими продуктами естественных химических реакций, то для наших целей наиболее рациональной должна быть систематизация их по химическому составу и кристаллической структуре. Именно с этими признаками связаны те важнейшие химические и физические свойства, по которым мы распознаем минералы и условия их образования.

Все минералы неорганической природы с химической точки зрения разбивают прежде всего на большие группы, отличающиеся друг от друга по *типу химического соединения* и типу химических связей между структурными единицами. Первоначальное разбиение соединений на наиболее крупные разделы целесообразно проводить по *анионам*, так как их число по сравнению с катионами относительно невелико.

Особое положение при этом занимают *самородные элементы (простые вещества)*, представленные главным образом металлами с характерной для них металлической связью между атомами. К ним же должны быть отнесены и интерметаллические соединения, представляющие собой природные аналоги сплавов.

Самостоятельный раздел составляют *сернистые* и им подобные соединения, по ряду свойств занимающие промежуточное положение между типичными металлами и соединениями с ионной связью; при этом в большинстве сульфидов существенную роль играет также ковалентная составляющая химической связи. К этому же разделу условно присоединим так

называемые *сульфосоли*, имеющие к сульфидам такое же отношение, какое кислородные соли имеют к окислам.

Характерный тип химических соединений, но уже с типичной ионной связью, представляют *галогениды*, или *галоидные соли*, т. е. соединения металлов с фтором, хлором, бромом и йодом.

К следующему разделу должны быть отнесены *окислы и гидроокислы* (простые и сложные соединения металлов с кислородом или гидроксидом).

Наконец, чрезвычайно многочисленную группу минералов составляют *соли кислородных кислот*, т. е. соединения катионов металлов с различными комплексными анионами, содержащими кислород.

В ряде указанных разделов необходимо проводить дальнейшее подразделение минералов *по типам анионов* на *классы* и *подклассы*. Внутри последних в определенном порядке выделяются группы минералов по признакам сходства кристаллических структур и химических особенностей минералов, обусловливаемых главным образом катионами, входящими в их состав.

Таким образом, общая классификация неорганических минералов в схеме может быть представлена в следующем виде (без деления на группы).

Раздел I. Самородные элементы и интерметаллические соединения.

Раздел II. Карбиды, нитриды и фосфиды¹.

Раздел III. Сульфиды, сульфосоли и им подобные соединения.

Класс 1. Простые и двойные сернистые и им подобные соединения (селениды, теллуриды, арсениды и др.).

Класс 2. Сульфосоли.

Раздел IV. Галоидные соединения (галогениды) и галогеносоли.

Класс 1. Фториды и алюмофториды.

Класс 2. Хлориды, бромиды и иодиды.

Раздел V. Окислы (оксиды).

Класс 1. Простые и сложные окислы.

Класс 2. Гидроокислы (гидроксиды).

Раздел VI. Кислородные соли.

Класс 1. Иодаты¹.

Класс 2. Нитраты.

Класс 3. Карбонаты.

Класс 4. Сульфаты и селенаты.

Класс 5. Хроматы.

Класс 6. Молибдаты и вольфраматы.

Класс 7. Фосфаты, арсенаты и ванадаты.

Класс 8. Арсениты, селениты и теллуриты¹.

¹ Эти соединения в данном курсе не рассматриваются.

Класс 9. Бораты.

Класс 10. Силикаты и алюмосиликаты (бериллосиликаты, боросиликаты).

А. Силикаты с изолированными тетраэдрами аниона SiO_4 .

Б. Силикаты с изолированными группами тетраэдров SiO_4 .

В. Силикаты с непрерывными цепочками и лентами тетраэдров SiO_4 .

Г. Силикаты с непрерывными слоями тетраэдров SiO_4 .

Д. Силикаты с непрерывными трехмерными каркасами тетраэдров SiO_4 и AlO_4 .

При описании минералов характеристику зависимости главнейших свойств минералов от состава и кристаллической структуры, во избежание многократных повторений, приведем во введениях к каждому разделу, классу, подклассу и группе, поскольку эта общность связей в минералах является основой для объединения их при группировке. При описании отдельных минералов добавим лишь дополнительные характеристики их свойств, обусловленных специфическими особенностями строения и состава.

Минеральные виды и разновидности. Основной классификационной единицей при систематике природных химических соединений является *минеральный вид*, обладающий химическим составом, изменяющимся в определенном интервале и однотипной кристаллической структурой. Правила выделения и наименования видов в минералогической систематике составляют так называемую *номенклатуру минералов*. Учитывая непостоянство химического состава реальных минералов, становится ясно, что понятие минерального вида является необходимой абстракцией, позволяющей отнести любые конкретные индивиды минералов к определенным классификационным единицам.

Явление полиморфизма приводит к существованию минералов одинакового состава с существенно различными кристаллическими структурами. С этой точки зрения полиморфные модификации одного и того же кристаллического вещества представляют собой самостоятельные минеральные виды (графит и алмаз, α -сера и β -сера и др.).

В тех случаях, когда два изоструктурных вещества образуют друг с другом непрерывный ряд твердых растворов (например, $\text{Au} - \text{Ag}$, $\text{MnWO}_4 - \text{FeWO}_4$, $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и др.), с физико-химической точки зрения мы имеем одну фазу. Однако в практике минералогии во многих случаях укоренилось несколько названий не только для крайних, но и для промежуточных по составу членов изоморфного ряда (например: золото — электрум — серебро; гюбнерит — вольфрамит — ферберит; альбит — олигоклаз — андезин — лабрадор — битовнит — анортит).

В настоящее время минеральные виды в системах с изоморфизмом выделяются по доминирующему компоненту (элементу) в каждом типе позиций, в которых происходит замещение. Формально минеральному виду в рядах (сериях) и полях составов с совершенным изоморфизмом приписывается химическая формула чистого крайнего члена, индивиды

с промежуточными составами относятся к тому или иному минеральному виду по преобладающему в них изоморфному элементу. Традиционно же употреблявшиеся наименования промежуточных составов не считаются видовыми, однако допускается их употребление для ряда в целом, так что они приобретают статус названия для минеральных групп. Так, в ряду форстерит $Mg[SiO_4]$ – фаялит $Fe[SiO_4]$ все минеральные индивиды с Mg, преобладающим над Fe, будут отнесены к форстериту, прочие – к фаялиту. В то же время для любого представителя этого ряда может быть употреблено общее название «оливин» как для представителя группы, но «оливин» не является названием минерального вида.

Таким образом, в двухкомпонентных системах при установлении границы между минеральными видами действует правило 50 %, в случае трехкомпонентной системы – 33,(3) % и т. д. В случае систем с несовершенным изоморфизмом границы видов определяются краями разрывов смесимости, кроме этого также по-прежнему учитываются и процентные границы, определяемые доминированием того или иного изоморфного компонента над остальными в данной позиции структуры. Подобное разделение проводится и для серий с изодиморфизмом, когда чистые компоненты принадлежат к разным структурным типам и в ряду твердых растворов есть состав, при котором скачком изменяется структура. Этот состав также будет границей различных минеральных видов.

Под *разновидностями* подразумевают такие одинаковые или почти одинаковые по составу и кристаллическому строению минералы (т. е. принадлежащие к одному минеральному виду), которые лишь несколько отличаются по следующим признакам:

1) по особенностям химического состава, когда какой-либо из химических компонентов, характеризующих состав данного минерала, отчасти изоморфно замещен другим компонентом (например, кобальтистый пирит $(Fe,Co)S_2$, разновидность пирита, не отличимая от него без химических реакций);

2) по структуре, в зависимости от политипной модификации минерала (так как поли типы, в отличие от полиморфов, относятся за редкими исключениями к одной и той же фазе), например, двухслойный гексагональный MoS_2 – молибденит 2H и трехслойная ромбоэдрическая модификация MoS_2 – молибденит 3R;

3) по физическим признакам, когда состав и структура практически одни и те же, но некоторые физические свойства отличаются (например, диаллаг от обычного диопсида отличим по характерной отдельности; или сажистая разновидность пиролюзита (MnO_2) отличается от кристаллических индивидов (полианит) лишь по степени дисперсности, матовому блеску и ложной низкой твердости);

4) по составу и физическим свойствам одновременно (например, сильно железистая разновидность сфалерита $(Zn, Fe)S$ отличается от основной, мало железистой разновидности, обычно светлоокрашенного вида, гораздо более темной, почти черной окраской и некоторыми другими признаками);

5) по морфологии, в зависимости от различий в форме выделений (например, немалит — параллельно-волокнистая разновидность брусита, обыкновенно таблитчатого или короткостолбчатого, арканзит — изометрического облика дипирамидальные кристаллы брукита, обычные кристаллы которого — удлиненные пластинки).

Каждый минеральный вид определенного химического состава носит специальное название. Полиморфные модификации в большинстве своем также имеют свои названия или одно общее название, но с приставками греческих букв α -, β -, γ -... Что касается разновидностей минералов, то в прежние времена им широко давались особые названия даже в тех случаях, когда они имели несущественное отличие в химическом составе. К настоящему времени многие из этих названий утратили свое существование. Сохранились лишь названия драгоценных камней (изумруд, рубин, сапфир, аметист, цитрин, морион и др.).

Разновидности минералов по химическому составу обычно называют собственными именами с прилагательным, характеризующим какую-либо особенность состава данной разновидности (например, магнезиальный магнетит, стронцистый арагонит и др.). Употребление приставок для именованья разновидностей по составу (например — титанавгит, манганкальцит) в настоящее время не приветствуется, так как подобные приставки закономерно используются для именованья определенных минеральных видов, например — ферроаксинит, манганколумбит и др. Для разновидностей по составу общепринята следующая форма записи названий: Мп-кальцит — марганцовистый кальцит, Тi-андрадит — титанистый андрадит, Ст-диопсид — хромистый диопсид (но не хромдиопсид). Следует при этом обратить внимание на то, что существует особая форма записи наименований минеральных видов для минералов с изоморфизмом редкоземельных элементов: монацит-(La) — лантан-доминантный монацит, монацит-(Nd) — неодим-доминантный монацит, паризит-(Y) — иттрий-доминантный паризит (или иттриевый паризит, но не иттристый) и т. п.

Подобная практика недавно утвердилась и в отношении минералов явно перегруженной группы цеолитов, в которой реализуется около 40 различных структурных типов. Для именованья различных минеральных видов — крайних членов изоморфных рядов изоструктурных цеолитов — также применяются суффиксы, но без скобок: шабазит-Са — $\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, шабазит-Na — $(\text{Na},\text{Ca}_2)[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и т. п.

Число названий лишь минеральных видов, благодаря открытиям новых минералов, каждый год увеличивается на несколько десятков и сейчас превосходит 4000, так что во избежание путаницы и засорения геологической литературы излишними терминами, следует по возможности воздерживаться от употребления многочисленных синонимов, а названия разновидностей приводить лишь в дополнение к видовому, которое должно употребляться обязательно.

Особое положение в таблице занимает также группа благородных металлов (Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt и Au), располагающихся в больших периодах менделеевской таблицы — пятом и шестом. Характерно, что в этих периодах атомные радиусы элементов в вертикальных группах почти тождественны (явление так называемого лантаноидного сжатия атомных объемов). Это обстоятельство играет очень важную роль в химизме этих элементов в природных условиях, особенно в образовании изоморфных смесей для благородных металлов. Металлы платиновой группы, образуя твердые растворы, в месторождениях распространены всегда совместно. Элементы триады Fe, Co, Ni в составе этих минералов занимают обычно подчиненное положение. Еще резче проявлен изоморфизм для Au и Ag, тогда как Cu в виде твердого раствора в них встречается очень редко.

Из остальных встречающихся в самородном состоянии элементов, расположенных в субпериодах правой части таблицы, чаще других распространены так называемые полуметаллы: As, Sb и Bi. Несмотря на общность некоторых химических свойств этих элементов, они в природе наблюдаются в разных условиях. Лишь иногда мышьяк и сурьма дают интерметаллическое соединение AsSb (*алемонтит*).

Для углерода характерно нахождение его в двух различных по кристаллическому строению модификациях. Самородная сера в главной своей массе возникает путем частичного окисления H_2S , реже при восстановлении SO_2 , а также некоторых сернокислых и органических соединений, богатых серой.

Собственно самородные элементы составляют чуть более 30 минеральных видов. Некоторые элементы, как известно, устанавливаются в двух или более *полиморфных* модификациях (алмаз, графит, α -сера, β -сера и др.). Большинство элементов, кроме того что встречается в чистом виде, образует *твердые растворы* друг с другом, например: электрум (Au, Ag), палладистая платина (Pt, Pd), рассматриваемые, соответственно, в качестве разновидностей золота и платины.

Распространены также чрезвычайно близкие по свойствам к металлам *интерметаллические* соединения, обладающие стехиометрическими формулами и характеризующиеся своими особенностями кристаллической структуры (например, *мальдонит* Au_2Bi , *нигглит* PtSn, *аурикуприд* Cu_3Au , *кабриит* Pd_2CuSn , *потарит* PdHg и др.). Кроме стехиометрических соединений, среди интерметаллидов встречаются и соединения переменного состава, например *тетраферроплатина* (Pt, Fe)Fe, *полярит* Pd(Pb, Bi), *хатырkit* (Cu, Zn)Al₂ и др.

Общее число минеральных видов (за счет, главным образом, интерметаллидов), относящихся к данному разделу, превышает 100, т. е. оно значительно больше, чем число элементов, в них входящих. Количество искусственно полученных интерметаллических соединений достигает огромной цифры.

Кристаллические структуры и физические свойства минералов. Самородные элементы, встречающиеся в твердом состоянии, обладают

различными кристаллическими структурами. По типу сил связей между атомами преобладающее значение имеют атомные структуры плотнейшей упаковки с металлической связью, иногда с признаками связей, переходных к гетерополярной и вандерваальсовской. Этими особенностями обусловлен ряд важных общих свойств самородных металлов.

Из всех природных веществ самородные *металлы* обладают наилучшей электропроводностью и теплопроводностью. Все они в полированном виде обладают сильным металлическим блеском, т. е. высокой отражательной способностью. Показатели преломления, от которых зависит блеск, являются наивысшими. Лишь для золота, серебра и меди они меньше 1, но это также обуславливает высокую отражательную способность (см. рис. 26). Точно так же и показатели поглощения света исключительно высоки.

Большинство этих характеристик находится в прямой связи с электронной структурой металлов. Энергетические уровни электронных состояний в металлах лишены дискретности и образуют широкие сплошные полосы — энергетические зоны. Зоны валентных электронов и электронов проводимости в соединениях с преобладающей металлической связью перекрываются, что позволяет валентным электронам быть подвижными носителями заряда и обеспечивать высокую электропроводность. Далее большая ширина зон позволяет электронам совершать переходы в широком диапазоне энергий. Возможность таких переходов обеспечивает поглощение квантов электромагнитного излучения различных длин волн — практически всего видимого спектра, что и приводит к полной непрозрачности металлов.

Цвет преобладающего большинства самородных металлов серебристо- или оловянно-белый. Бросающимся в глаза исключением являются цвета золота и меди. Эти элементы могут обнаруживать более высокие валентности, чем следует по их положению в таблице элементов ($\text{Cu}^{2+}\text{Cl}_2^1$; $\text{Au}^{3+}\text{Cl}_3^1$). Допускают, что избирательное отражение света связано с особенностями зонной структуры этих металлов.

Из всех известных минералов самородные металлы обладают наибольшим удельным весом (особенно минералы элементов платиновой группы). Металлы, структура которых характеризуется координационным числом 12 и отсутствием направленных сил связей, обладают высокой ковкостью, отсутствием ясно выраженной спайности в изломе и обычно невысокой твердостью. В отношении твердости исключения составляют лишь иридий и минералы, содержащие этот элемент в значительных количествах.

Ковкость и пластичность металлов обусловлены главным образом числом направлений, нормально к которым расположены плотнейшие упакованные слои. В средах, обладающих кубической плотнейшей упаковкой, таких направлений мы имеем четыре, тогда как в гексагональной структуре — одно. Поэтому металлы со структурами кубической упаков-

ки обладают большей пластичностью по сравнению с металлами с гексагональной структурой.

Благородные металлы, характеризующиеся лантаноидным сжатием атомных объемов, более устойчивы в химическом отношении. Вследствие этого золото и минералы платиновой группы широко распространены в россыпях речных долин.

Физические свойства группы *полуметаллов* (мышьяка, сурьмы и висмута), характеризующихся существенной долей участия ковалентных связей и как бы частично искаженными до ромбоэдрической симметрии примитивно упакованными кубическими структурами, несколько отличаются от свойств типичных металлов. Проводимость этих веществ с ростом температуры повышается, в отличие от металлов. Наименьшие искажения в кристаллической структуре от кубического прототипа (искусственного α -Po) наблюдаются у висмута, который обладает наибольшим в данной группе блеском, наименьшей хрупкостью, наименьшей твердостью и др. Общими для всех трех металлов являются морфологические особенности кристаллов и направления спайности, что строго согласуется с особенностями их кристаллического строения.

Твердые при нормальных условиях *неметаллы* по кристаллическим структурам и связанным с ними свойствам совершенно не похожи на типичные металлы. На характеристике их подробно остановимся при описании минералов.

1. Группа золота

В эту группу входят типичные самородные металлы: медь, серебро, золото и их разновидности по химическому составу.

Из указанных элементов золото в природе наблюдается главным образом в самородном виде, изредка в виде теллуридов. Серебро нередко встречается также в виде сернистых и галоидных соединений. Медь в самородном виде распространена значительно реже, чем сернистые, кислородные и другие ее соединения.

Все эти металлы кристаллизуются в кубической сингонии, образуя однотипные плотноупакованные кристаллические структуры. Золото и серебро, имеющие почти одинаковые размеры элементарных ячеек, образуют твердые растворы, тогда как медь, обладающая меньшими размерами ячейки, только при высокой температуре дает с золотом твердые растворы, распадающиеся при охлаждении. Для системы «серебро — медь» наблюдаются крайне узкие пределы растворимости друг в друге.

МЕДЬ — Cu. **Химический состав.** Обычно бывает химически чистой. В качестве примесей иногда содержатся Fe (до 2,5 %), Ag (нередко в виде включений самородного серебра), изредка Au в виде твердого раствора до 2–3 % (золотистая медь).

Сингония кубическая; гексооктаэдрический в. с. $3L^4L_6^3L_2^9PC$. Пр. гр. $Fm\bar{3}m(O_h^5)$. $a_0 = 3,6077$. **Кристаллическая структура** — простейшая

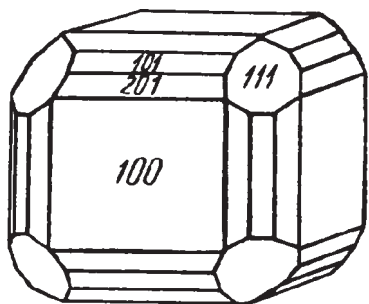


Рис. 62. Кристалл самородной меди. Окрестности Екатеринбурга (Урал)

и представлена гранецентрированным кубом: атомы Cu располагаются в вершинах куба и в центре каждой грани элементарной ячейки, что отвечает кубической плотнейшей упаковке.

Облик кристаллов. Правильно образованные кристаллы редки (рис. 62). Главные формы: $\{100\}$, $\{111\}$, $\{110\}$. Встречаются двойники срастания по (111) (рис. 63) и кратные двойники (рис. 64), иногда в виде кристаллических дендритов (рис. 65). **Агрегаты.** Часто на-

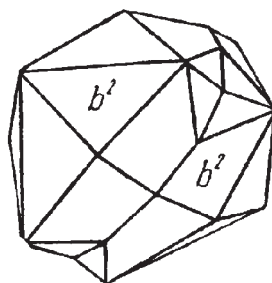
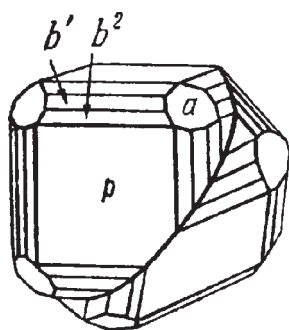


Рис. 63. Двойники кристаллов самородной меди по (111) : $p \{100\}$, $a \{111\}$, $b^1 \{101\}$, $b^2 \{201\}$

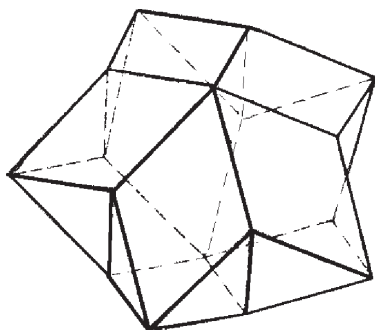


Рис. 64. Кратный двойник (пятерник) октаэдрических кристаллов по (111)

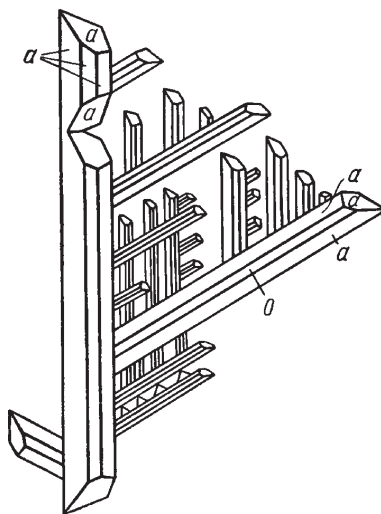


Рис. 65. Кристаллический дендрит самородной меди, состоящий из ряда вытянутых двойников. Турьянские рудники (Урал)

блюдаются неправильные пластинчатые дендриты или реже целые пластины, образовавшиеся в трещинах пород при экзогенных процессах. В верхних частях месторождений (в зонах окисления) находили даже сплошные массы в несколько тонн весом.

Цвет меди медно-красный, в свежем изломе — розовый, часто с побелостью. **Черта** розовая, металлически блестящая. **Блеск** типичный металлический.

Твердость 2,5–3. Обладает ковкостью. Излом крючковатый. **Спайность** отсутствует. **Уд. вес.** 8,5–8,9. **Прочие свойства.** Прекрасный проводник электричества. Электропроводность 99,95 (для серебра 100).

Диагностические признаки. Легко узнается по цвету, зеленоватым налетам малахита или красным пленкам куприта, ковкости и удельному весу. П. п. тр. плавится (температура плавления 1080 °С). В разбавленной HNO_3 легко растворяется. В HCl растворяется с трудом, образуя хлорид меди. Водный раствор в аммиаке обладает характерным синим цветом.

Происхождение и месторождения. Самородная медь образуется в восстановительных условиях при различных геологических процессах.

Типичные *гидротермальные* месторождения, имеющие самостоятельное значение, очень редки, они тяготеют к основным породам. Примером могут служить крупные месторождения самородной меди, нередко серебросодержащей (*мохавкит*), в районе *Верхнего Озера* (в штате Мичиган, США), где вкрапления ее в габбро-долеритах ассоциируют с цеолитами, пренитом, датолитом, кальцитом и другими минералами. Крупные самородки аналогичного генезиса наблюдались в России в диабазах на берегу бухты *Пропащая Губа* (остров Новая Земля) и в *Тайметском* месторождении (Кемеровская обл.).

В виде микроскопических выделений медь нередко наблюдается в гидротермально измененных основных изверженных породах, где она могла образоваться в результате разложения медьсодержащих сульфидов.

Наиболее обычно нахождение меди в нижних частях зон окисления медносульфидных месторождений в ассоциации с купритом (Cu_2O), малахитом, иногда халькозином (Cu_2S) и другими медными минералами. В виде пластинок и неправильной формы пластинчатых ветвистых образований она может быть встречена в трещинах боковых пород по соседству с месторождением. В центральном Казахстане обильные находки меди делались на верхних горизонтах *Джезказганского* месторождения медистых песчаников. В музее Санкт-Петербургского горного института и в музее Московского геолого-разведочного института сохранились образцы плитообразных больших глыб самородной меди, доставленные в свое время из старых рудников в *Дегеленских горах* (Восточный Казахстан), где отдельные глыбы достигали нескольких тонн весом.

Известны месторождения меди в *осадочных* породах, преимущественно в песчаниках в виде цемента между песчинками или в виде неправильной формы конкреций, иногда в ассоциации с купритом, малахитом, азуритом

и другими без видимой связи с первичными медными месторождениями. Условия образования этого типа месторождений еще недостаточно изучены. Несомненный интерес представляют скопления меди в виде неправильной формы конкреций в песчаниках *Наукатского* месторождения в Ферганской долине (Таджикистан).

Замечательные кристаллические двойниковые сростки и дендриты из верхних горизонтов известных *Турьинских* месторождений (Северный Урал) были описаны Г. Розе в 1837 г.

Наконец, необходимо упомянуть о так называемой цементной меди, которая выделяется на железных предметах (скобах, болтах, рельсах и т. д.) в заброшенных горных выработках, залитых рудничными водами, содержащими в растворе сульфаты меди. Свойство металлического железа высаживать из растворов медь используется для целей получения этого металла в промышленных масштабах (с помощью железных опилок в специальных бетонированных водоемах, куда периодически вливаются рудничные медьсодержащие воды).

Поведение самородной меди в кислородной обстановке характеризуется образованием окислов меди на ее поверхности, а в водно-воздушной среде — основных карбонатов меди (малахита и азурита) в виде корок.

Псевдоморфозы самородной меди известны по куприту, халькозину, изредка по органическим остаткам (чаще по обломкам древесины).

Практическое значение. Применение меди как металла общеизвестно (в электротехнике, машиностроении, для изготовления различных приборов, посуды и т. д.). Процесс извлечения самородной меди из содержащих ее руд довольно прост (применяются гравитационные методы обогащения). Поэтому промышленное содержание этого металла в рудах значительно ниже по сравнению с сульфидными и окисленными рудами (до 0,5 % для крупных месторождений).

СЕРЕБРО — Ag. Самородное серебро в природе распространено реже, чем медь, и несравненно реже, чем золото.

Химический состав. Кроме химически чистого серебра встречаются разновидности: кюстелит с изоморфной примесью золота до 10 % и выше, висмутистое серебро (чиленит), медистое серебро, сурьмянистое серебро и др.

Сингония кубическая, гексаоктаэдрический в. с. $3L^4 4L_6^3 L^2 9PC$. Пр. гр. $Fm\bar{3}m(O_h^5)$. $a_0 = 4,0772$. Обнаружены также два гексагональных политипа: *серебро 2H* и *серебро 4H*. **Кристаллическая структура.** Атомы расположены в узлах гранецентрированной кубической решетки, т. е. относится к структурному типу Cu. **Облик кристаллов.** Правильно образованные кристаллы очень редки. Встречающиеся формы: {100}, {111}. Двойники по (111). **Агрегаты.** Встречается иногда в виде типичных «вязаных» перистых дендритов (рис. 66), тонких неправильных пластин и листочков. Характерны также моховидные, волосовидные и проволочные формы (рис. 67), иногда антолиты. Наиболее распространены зерна неправильной формы и бо-

лее крупные сплошные скопления — самородки.

Цвет серебра в свежем изломе серебряно-белый, иногда с кремовым оттенком. С поверхности часто бывает покрыто черным налетом.

Черта металлически блестящая.

Блеск типичный металлический.

Твердость 2,5. Весьма ковко. Расплющивается в тончайшие листочки. Излом крючковатый. **Спайность** отсутствует. **Уд. вес** 10,1–11,1. **Прочие свойства.** Наилучший проводник тепла и электричества.

Диагностические признаки. Узнается по цвету, сильному блеску, характерному крючковатому, занозистому излому, ковкости (острие ножа легко оставляет след) и удельному весу. От платины отличается меньшей твердостью и меньшим удельным весом. Аргентит и акантит Ag_2S , которые часто сопровождают самородное серебро, обладают более темным свинцово-серым или черным цветом.

П. п. тр. плавится. Раствор в HNO_3 с HCl дает характерный белый творожистый осадок AgCl . От H_2S чернеет.

Происхождение и месторождения. Образование самородного серебра в природе во многом аналогично образованию меди. Оно вместе с другими серебросодержащими минералами встречается в гидротермальных жильных месторождениях в ассоциации с *аргентитом* (Ag_2S) и кальцитом (месторождение *Конгсберг* в Норвегии), иногда в ассоциации со сложными сернистыми, мышьяковистыми, сурьмянистыми соединениями разных металлов, в том числе никеля и кобальта. К гидротермальному типу относится крупнейшее в России месторождение серебра *Дукат* в Магаданской области; в его рудах совместно с акантитом присутствует и самородное серебро. Многочисленные гидротермальные месторождения серебра находятся в Мексике и в Чили, откуда известны и самородки.

В экзогенных условиях самородное серебро, так же как и самородная медь, встречается в зонах окисления месторождений сернистых и мышьяково-сурьмянистых руд, являясь продуктом их разложения и восстановления из поверхностных растворов различными органическими

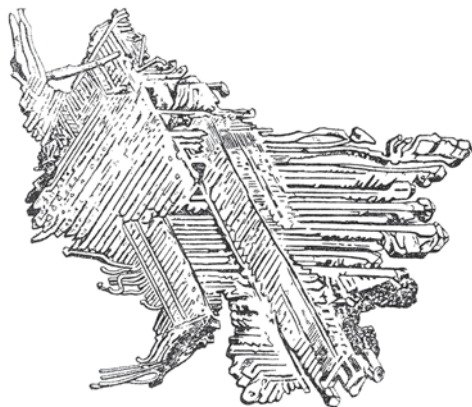


Рис. 66. Перистые дендриты серебра

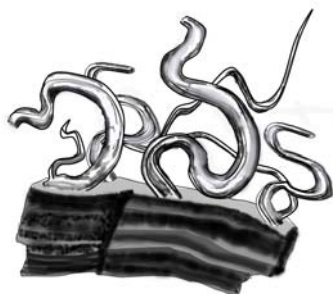


Рис. 67. Нитевидные кристаллы (антолиты) серебра на корочке самородного мышьяка (Казахстан)

соединениями. Образующееся в этих условиях самородное серебро нередко имеет вид дендритов, пластинок, моховидных, проволочных, волосовидных форм и др. Экспериментально доказано, что тончайшие нитевидные и дендритовые образования, иногда в виде красивых узоров, образуются на кусочках угля из раствора, особенно в присутствии растворимых органических соединений.

В поверхностных условиях самородное серебро менее устойчиво, чем золото. Оно часто покрывается пленками и примазками черного цвета. В местностях с жарким сухим климатом с поверхности нередко переходит в устойчивые галоидные соединения (AgCl и др.).

Самородки серебра в прежнее время находили в *Турьинских рудниках* на Северном Урале, в ряде свинцово-цинковых месторождений Алтая (*Греховское, Змеиногорское*), Хакасии (*Сорское*), Восточной Сибири и в других местах.

Практическое значение. Серебро применяется главным образом в сплавах с медью для выделки серебряных изделий, монет и др. Чистое серебро употребляется для филигранных работ, изготовления тиглей для плавления щелочей, для серебрения, для получения химических соединений и других целей. Главная масса серебра (около 80 %) добывается не в самородном виде, а в качестве побочного продукта из богатых серебром свинцово-цинковых, золотых и медных месторождений.

ЗОЛОТО — Au. Золото является одним из металлов, известных человеку с древнейших времен. Среди минералов рассматриваемой группы оно пользуется наибольшим распространением в природе.

Химический состав. В химически чистом виде золото встречается исключительно редко. Так называемое самородное золото в подавляющем большинстве случаев содержит в виде изоморфной примеси серебро (обычно от 4 до 15 % по весу). Встречаются разности и более богатые серебром (электрум).

К числу разновидностей золота относятся следующие: медистое золото с содержанием Cu до 20 % (по весу); порпечит — палладистое золото с содержанием Pd от 5 до 11 % и Ag до 4 %; висмутистое золото (бисмутоаурит) с содержанием Bi в твердом растворе до 4 %.

Сингония кубическая; гексаоктаэдрический в. с. $3L^4 4L^3_6 L^2 9PC$. Пр. гр. $Fm\bar{3}m(O^5_h)$. $a_0 = 4,0699$. **Кристаллическая структура.** Гранецентрированный куб. **Облик кристаллов.** Кристаллы встречаются редко, притом преимущественно в виде октаэдров {111} (рис. 68), реже ромбододекаэдров {110} и изредка в виде кубов {100}. Плоскости граней обычно бывают тусклыми, неровными; иногда обладают комбинационной штриховкой параллельно ребрам (111) : (310) и (111) : (110). Часты сростки и двойники по (111). **Агрегаты.** Обычно наблюдается в виде неправильной формы зерен, включенных в кварцевую или рудную массу. Размеры их могут быть самые различные, но чаще встречаются микроскопически мелкие зерна, иногда с трудом различимые даже в полированных шлифах при больших увели-

чениях под микроскопом. В россыпях речных долин при промывке песков нередко находят самородки окатанной формы весом от нескольких граммов, крайне редко — до десятков килограммов. В зонах выветривания месторождений удавалось находить мелкие сталактитообразные формы самородков вторичного происхождения. В рудах коренных месторождений среди пустот наряду с кристалликами встречались дендритообразные кристаллические сростки (рис. 69) и пластины сетчатого рисунка (рис. 70).

Цвет самородного золота золотисто-желтый (у богатых серебром разновидностей — бледно-желтый). **Черта** металлическая, желтая. **Блеск** типичный металлический.

Твердость 2,5–3,0. Ковко и тягуче. Легко расплющивается в тончайшие листочки. **Спайность** отсутствует. Уд. вес 19,3 (для чистого золота 19,30).

Прочие свойства. Обладает высокой тепло- и электропроводностью.

Диагностические признаки. Характерны золотисто-желтый цвет, низкая твердость (легко режется ножом), большая ковкость, высокий удельный вес и неокисляемость на воздухе. От похожих на него пирита, халькопирита (CuFeS_2) и миллерита (NiS) отличается по сильному блеску и характерному оттенку цвета.

П. п. тр. плавится. Не растворяется в кислотах, кроме царской водки; растворяется в KCN и реагентах, выделяющих свободный хлор и бром. Горячие многосернистые щелочи растворяют золото, образуя сернистые соединения.

Происхождение и месторождения. Наибольшая масса золота распространена в типичных *гидротермальных*

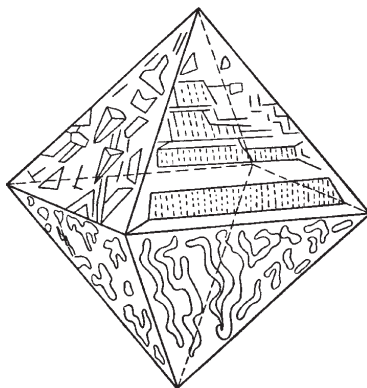


Рис. 68. Октаэдрический кристалл золота. Сысертский район (Урал)

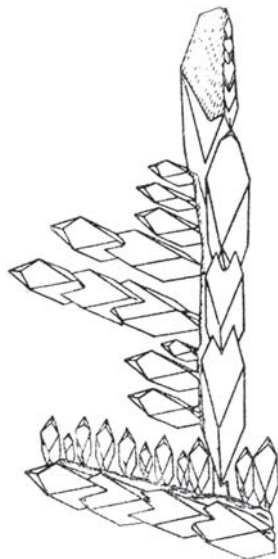


Рис. 69. Дендритовидный скелетный кристалл золота

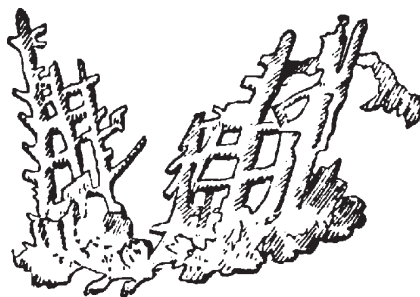


Рис. 70. Сетчатый дендрит золота

месторождениях, генетически связанных с интрузивами кислых изверженных пород. Парагенетически оно чаще всего связано с кварцем и сульфидами (пиритом, арсенопиритом, блеклыми рудами, халькопиритом, реже с галенитом, сфалеритом), иногда с теллуридами золота и серебра и др. Весьма характерно, что так называемое видимое золото, как правило, выделяется в числе самых последних минералов, нередко приурочиваясь к трещинкам в ранее образовавшихся минералах. Кроме видимого, различают также «связанное» золото, открываемое в существенных количествах химическими анализами в сульфидах, главным образом в пирите и арсенопирите ($\text{Fe}[\text{AsS}]$), лишь частично наблюдаемое под микроскопом. Очевидно, часть его находится в рассеянном тонкодисперсном состоянии подобно тому, как в кристаллозолях распределена дисперсная фаза.

Как новообразование самородное золото встречается в зонах окисления сульфидных месторождений в ассоциации с лимонитом, азуритом, свинцовыми, висмутовыми, сурьмяными охрами и др. Установлено также, что серебро, содержащееся в золоте, в условиях поверхностного выветривания частично выносится, и вследствие этого золото по периферии и вдоль трещинок становится более высокопробным. Точно так же давно было подмечено, что золото, намываемое из россыпей, содержит меньше серебра, чем золото из коренных месторождений.

Россия обладает весьма многочисленными как россыпными, так и коренными месторождениями золота, распространенными на Урале и главным образом в Восточной и Северо-Восточной Сибири. Укажем лишь на некоторые из них.

Березовское месторождение (в 12 км к северо-востоку от Екатеринбурга). Это месторождение знаменито не только тем, что в нем вообще впервые свыше 200 лет тому назад было открыто самородное золото в нашей стране, но и своими замечательными ассоциациями минералов, коллекции которых украшают витрины многих наших и зарубежных музеев. Золото здесь приурочено к сериям небольших кварцевых жил, обычно залегающих среди мощных жил измененного гранит-порфира — березита (кварцевые жилы расположены перпендикулярно к стенкам гранит-порфировых жил). Золото преимущественно связано с сульфидами, распространенными в кварцевых жилах, главным образом с пиритом, блеклой рудой, галенитом, халькопиритом, айкинитом и др. В зоне выветривания оно сопровождается различными кислородными соединениями железа, меди, свинца, висмута и др.

Дарасунское месторождение (в 75 км к северо-западу от ст. Шилка, Забайкальской ж. д.) представлено кварцевыми жилами, характеризующимися большим разнообразием минералогического состава; кроме кварца, в них наблюдаются турмалин, карбонаты, пирит, арсенопирит, халькопирит, галенит, сфалерит, блеклые руды и ряд других минералов. Золото приурочено к скоплениям сульфидов, главным образом арсенопирита.

Балейское месторождение (в 55 км к юго-западу от ст. Приисковая, Забайкальской ж. д.) интересно тем, что золото часто наблюдается в скрытокристаллических кварцевых массах в тонкораспыленном виде, вследствие чего обогащенные им участки имеют слабый зеленоватый оттенок. В таких рудах золото заметно лишь под микроскопом.

В *Дмитриевском* месторождении (в верховьях р. Кары, притока р. Шилки, в Восточном Забайкалье) золото находится в ассоциации с сульфидами в богатых турмалином кварцевых жилах.

Месторождение *Кубака* в Магаданской области является одним из крупнейших в России, золото сосредоточено в кварцевых жилах с сульфидами. Значительные запасы золота, большей частью заключенного в виде механической примеси пирите, сосредоточены среди черных сланцев месторождения *Сухой Лог* (Иркутская область).

Крупные россыпные месторождения распространены во многих районах Урала и Сибири. В Миасском районе (Ю. Урал) из россыпи по р. Ташкутаргану, притоку р. Б. Ирмель, в 1842 г. был найден самый крупный у нас самородок золота весом 35 кг. Известны также золотоносные россыпи на Алдане, в Приамурье, Колымском крае и на Чукотке.

Из месторождений зарубежных стран широкой известностью пользуется крупнейшее месторождение *Витватерсранд* в Трансваале (Южная Африка), дававшее до недавнего времени около 40 % всей мировой добычи золота. Золото здесь содержится в метаморфизованных древнейших конгломератах, очевидно, представлявших собой первоначально золотоносные россыпи. Горные выработки достигли глубины свыше 2 км.

Уникальными месторождениями являются *Мурунтау* в Узбекистане, его руды не богаты, но запасы огромны, и *Кумторское* — в Киргизии. *Зодское* месторождение в Армении характеризуется своеобразным парагенезисом: золото в фестончатых кварцевых жилах ассоциировано с теллуридами. Много золота добывается также в США (в западных штатах и на Аляске) и ряде районов Канады и Австралии (*Бендиго*). Месторождения преимущественно представлены кварцевыми жилами, в которых золото парагенетически связано чаще всего с сульфидами. Обширные районы золотоносных россыпей известны в Калифорнии, на Аляске (р. Клондайк в бассейне Юкона и др., а также на полуострове Сьюорд) и в Австралии. В россыпях провинции Виктория (Австралия) были найдены самые крупные самородки в мире: «Приятный незнакомец», весом 59,67 кг (1858 г.) и «Желанный», весом 68,08 кг (1869 г.).

Практическое значение. Как известно, золото является основным валютным и денежным металлом. Расходуется также на проводящие элементы электроники, украшения, предметы роскоши, физические и химические приборы, в зубоврачебном деле и для других целей.

Минимальное промышленное содержание золота в коренных рудах колеблется в пределах от 1 до 10 г/т, т. е. от 0,0001 до 0,001 % (в зависимости от масштабов месторождений и экономических условий их освоения).

2. Группа железа–платины

Здесь объединяются самородные металлы VIII группы менделеевской таблицы (за исключением рутения и осмия, о которых речь будет идти ниже): Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir и Pt. В этой таблице, построенной по длинным периодам, эти элементы примыкают слева к элементам вышерассмотренной группы (Cu, Ag и Au).

Рассматриваемая здесь группа минералов по условиям нахождения в природе и кристаллохимическим данным делится на две подгруппы: а) железа и б) платины.

Среди минералов подгруппы *самородного железа*, встречающихся в земной коре, по происхождению следует различать: 1) минералы космического происхождения, слагающие железные метеориты, и 2) крайне редко встречающиеся теллурические (земные) образования.

Минералы, входящие в подгруппу *самородной платины*, представлены довольно большим числом минеральных видов и их разновидностей, представляющих твердые растворы металлов Pt, Fe, Ir, Pd, Rh, иногда Ni, Cu, изредка Au, Os, Sn (иногда в существенных количествах), а также Pb, Zn, Ag, Co, Mn, Mo (до 0,006 %) и Re (до 0,000 08–0,002 %).

Из всех этих минеральных видов наибольшим распространением в земной коре пользуется *платина* и твердые растворы на ее основе от железистой платины до *изоферроплатины* (Pt,Pd)₃(Fe,Cu), объединяемые часто под названием «поликсен». То, что обычно называют собирательным термином «самородная платина», в большинстве случаев относится к поликсену. Характерной особенностью минералов подгруппы самородной платины является то, что в их составе Ru и Os в виде изоморфных примесей не участвуют. Несмотря на то что все шесть элементов платиновой группы (рис. 71) обладают многими общими признаками как в физическом, так и химическом отношении, поведение их в природных условиях все же не совсем одинаково. Элементы с максимальным атомным весом в триадах — Pd и Pt, занимающие правую часть приведенной таблички, ведут себя резко отлично от Ru и Os, т. е. от элементов, располагающихся в крайнем левом столбце. До сих пор не удавалось установить, могут ли эти две крайние пары элементов изоморфно замещать друг друга, хотя минералы, их содержащие, бывают парагенетически тесно связаны, нередко образуя непосредственные сростания. Элементы Rh и Ir, занимающие промежуточное положение (рис. 71), играют двойственную роль: они, с одной стороны, образуют химические соединения переменного состава с элементами Ru и Os, а с другой — входят в состав

43 Tc	44 $n \cdot 10^{-7}$ 15 18 8 2 (Ru) 101,1	45 $n \cdot 10^{-7}$ 16 18 8 2 (Rh) 102,91	46 $n \cdot 10^{-6}$ 18 18 8 2 (Pd) 106,4	47 Ag
75 Re	76 $n \cdot 10^{-8}$ 2 14 32 18 8 2 (Os) 190,2	77 $n \cdot 10^{-7}$ 2 15 32 18 8 2 (Ir) 192,2	78 $n \cdot 10^{-7}$ 1 17 32 18 8 2 (Pt) 195,09	79 Au

Рис. 71. Триады металлов платиновой группы

элементы Rh и Ir, занимающие промежуточное положение (рис. 71), играют двойственную роль: они, с одной стороны, образуют химические соединения переменного состава с элементами Ru и Os, а с другой — входят в состав

твердых растворов с Pd и Pt, нередко вместе с Fe, Ni, Cu и др. Характерно также, что правые и левые пары элементов платиновой группы способны образовывать, правда, редкие природные химические соединения с S, As, Sb и отчасти с Te, для Rh и Ir подобных соединений известны единицы. Не менее показательны то, что минералы ряда Pd—Pt, как правило, кристаллизуются в кубической сингонии (с кристаллической структурой типа меди), тогда как минералы ряда Ru—Os явно индивидуализированы в виде соединений переменного состава, кристаллизующихся в гексагональной сингонии (в кристаллических структурах типа осмия).

Все это и заставляет разбить на две части минералы, образуемые химическими элементами платиновой группы. Одну часть рационально объединить с группой железа, а другую (осмия—рутения) выделить в самостоятельную группу.

ЖЕЛЕЗО — α -Fe. Синоним — феррит.

Химический состав. Согласно имеющимся данным химических анализов теллурическое железо является почти чистым железом с незначительными примесями: Ni — до 0,6, иногда до 2 %, редко больше; Co — до 0,3 %; Cu — до 0,4 %; Pt — до 0,1 %. Для метеоритного железа характерны заметные примеси Ni, в камасите около 7 %, а в *тэните* γ -(Fe,Ni), кристаллизующемся в структурном типе Cu и потому выделяющемся в отдельный минеральный вид, — от 24 до 48 %.

Сингония кубическая; гексаоктаэдрический в. с. $3L^44L^3L^29PC$. Пр. гр. $Im\bar{3}m(O_h^9)$. $a_0 = 2,8607$.

В кристаллах, и притом очень мелких, встречается крайне редко. Обычно наблюдается в виде мельчайших неправильной формы зерен, реже образует более крупные скопления. **Кристаллическая структура.** Для железа установлено несколько полиморфных модификаций, из которых высокотемпературная модификация — γ -Fe (выше 906 °С) образует структуру гранцентрированного куба типа Cu ($a_0 = 3,63$), а низкотемпературная — α -Fe — структуру центрированного куба типа W ($a_0 = 2,86$).

Цвет железа стально-серый, в полированных шлифах металлически-белый. **Черта** блестящая стально-серая. **Блеск** в свежем изломе типичный металлический.

Твердость 4–5. Обладает ковкостью. **Спайность** наблюдается по {100}. **Уд. вес** 7–7,8. **Прочие свойства.** Обладает резко выраженной магнитностью (тэнит, наоборот, лишь слабо магнитен).

Диагностические признаки. От самородной платины отличается растворимостью в HNO_3 , меньшим удельным весом, сильной магнитностью и легкой окисляемостью на воздухе. Бедные никелем разности из раствора медного купороса высаживают на поверхности металлическую медь. Метеоритное железо на полированных поверхностях после травления обычно обнаруживает крупнорешетчатое строение (видманштеттовы фигуры), чего никогда не наблюдается в теллурическом железе.

Происхождение и месторождения. Редкие находки теллурического самородного железа приурочены к основным и ультраосновным изверженным породам. Более крупные выделения были встречены в базальтах в *Овифаке* (на о. Диско, у западного берега Гренландии) и вблизи г. *Касселя* (Германия). В обоих пунктах с ним ассоциируют троилит (FeS) и когенит (Fe_3C — карбид железа).

В России теллурическое железо известно в диабазах (метадолеритах) *Хунтукунского* массива и горы *Озерной* на Севере Центральной Сибири. В микроскопических зернах оно не раз устанавливалось в измененных (серпентинизированных) ультраосновных породах также в парагенезисе с пирротинном, иногда с магнетитом, за счет которых оно и возникает при восстановительных реакциях.

Имеются указания также на образование его экзогенным путем в виде вкраплений в кремнистых сланцах (о. Калимантан), в продуктах каменноугольных пожаров, в «болотных рудах» и в торфяниках.

Практического значения все эти находки не имеют.

ПЛАТИНА — (Pt, Fe, Pd). Название пошло от исп. *platina* — уменьш. от *plata* (серебро), т. е. серебрецо, серебришко. Чистая платина встречается весьма редко, большинство образцов представлено железистой разновидностью (поликсеном), а нередко и интерметаллидами: *изоферроплатиной* (Pt, Fe)₃Fe и *тетраферроплатиной* (Pt, Fe)Fe. Название поликсену дано по обилию изоморфных примесей (от греч. *поли* — много, *ксенос* — чужой). Платина, представленная поликсеном, является наиболее распространенным в земной коре из минералов платиновой подгруппы.

Химический состав. Pt 80–88 %, постоянно присутствует Fe — до 9,2 % (в изоферроплатине), иногда снижается до 4–5 % (соответственно меняется и содержание Pt). Из других изоморфных примесей устанавливаются: Pd — 0,1–2,0 %, иногда до 21 % — палладистая платина; Ir — до 7 % — иридийская платина; Rh — 0,1–0,5 %, иногда до 4–5 % — родистая платина; Cu — до 0,8 %; Ni — следы до десятых долей процента, иногда в весьма существенных количествах — *никелистая* платина.

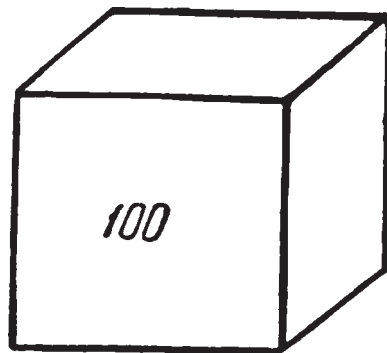


Рис. 72. Кристалл платины (Урал)

Сингония кубическая; гексаоктаэдрический в. с. $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$. Пр. гр. $Fm\bar{3}m (O^5_h)$. $a_0 = 3,9158$. **Кристаллическая структура** плотноупакованная кубическая — атомы в узлах гранцентрированной кубической решетки (тип Cu). **Облик кристаллов.** Обычно наблюдается в виде неправильной формы зерен. Редко встречающиеся мелкие кристаллы большей частью имеют кубическую форму (рис. 72). В комбинациях граней, кроме господствующей формы $\{100\}$, наблюдаются $\{110\}$, $\{210\}$, $\{310\}$ и не-

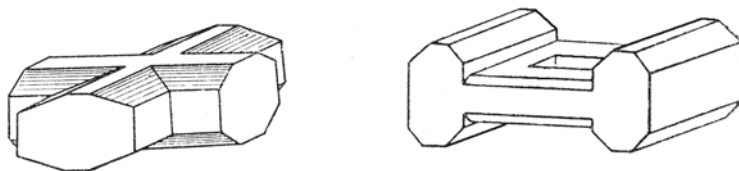


Рис. 73. Скелетные кристаллы поликсена (Урал)

которые другие. Из двойников преимущественно развиты двойники про­растания по (100) и срастания по (111). Известны кристаллы поликсена скелетного развития (рис. 73). **Агрегаты.** Отдельные зерна самородной платины, встречающиеся в рудах, часто группируются в мелкие кучки, иногда образуя сплошные массы — самородки. Самый крупный самородок, встреченный в коренных месторождениях Урала, весил 427,5 г. Самородки, находящиеся в россыпях, достигали размера 10 × 18 см и веса 8–9 кг.

Цвет поликсена от серебряно-белого до стально-черного. **Черта** металлическая стально-серая. **Блеск** типичный металлический.

Твердость 4–4,5, у богатых иридием разновидностей — до 6–7. Обладает ковкостью. Излом крючковатый. **Спайность** обычно отсутствует. **Уд. вес** — 15–19. Подмечена связь пониженного удельного веса с наличием пустот, занятых природными газами, а также включениями посторонних минералов. **Прочие свойства.** Чистая платина немагнитна, но такие зерна крайне редки. Поликсен обладает магнитностью, тетраферроплатина сильно магнитна. Хорошо проводит электричество.

Диагностические признаки. По внешнему виду поликсен ближе всего напоминает самородное серебро и самородное железо. От первого отличается повышенной твердостью, удельным весом и тем, что не плавится п. п. тр. и не растворяется в кислотах (кроме царской водки). Нерастворимость в кислотах отличает его и от самородного железа.

Происхождение и месторождения. Минералы платиновой группы в большинстве случаев встречаются в типичных магматических месторождениях, генетически связанных с *ультраосновными* изверженными породами. Эти минералы в рудных телах выделяются в числе последних (после силикатов и окислов) в моменты, отвечающие гидротермальной стадии магматического процесса.

Минералы платины, бедные палладием (поликсен, иридиевая платина и др.), встречаются в месторождениях среди дунитов — оливиновых бесполовошпатовых пород, богатых магнием и бедных кремнеземом. При этом парагенетически они чрезвычайно тесно связаны с хромшпинелидами — окислами сложного состава: $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$.

Палладистая и никеле-палладистая платина преимущественно распространены в *основных* изверженных горных породах (норитах, габбро-

норитах) и ассоциируют обычно с сульфидами: пирротином (Fe_{1-x}S), халькопиритом (CuFeS_2) и пентландитом — $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$.

В экзогенных условиях в процессе разрушения коренных месторождений и пород образуются платиноносные россыпи. Большинство минералов подгруппы в этих условиях химически стойко.

Платина, наряду с золотом, несомненно, была известна человеку еще в глубокой древности. В Европе платина привлекла к себе внимание лишь в середине XVIII в., после того как испанский математик Антонио де-Ульоа, путешествовавший по Южной Америке, в 1735 г. привез из Колумбии металлические зерна, по цвету похожие на серебро, но сильно отличавшиеся от него по другим свойствам.

На Урале первые находки самородной платины, обратившие на себя внимание, относятся к 1819 г. Там она была открыта в виде примеси к россыпному золоту. Самостоятельные богатейшие платиноносные россыпи, пользующиеся мировой известностью, были открыты позднее. Они распространены на *Среднем* и *Северном Урале* и все пространственно приурочены к выходам массивов ультраосновных пород (дунитов и пироксенов). Многочисленные небольшие коренные месторождения были установлены в *Нижне-Тагильском* дунитовом массиве. Скопления самородной платины (поликсена) приурочены главным образом к хромитовым рудным телам, состоящим преимущественно из хромшпинелидов с примесью силикатов (оливина и серпентина). Из гетерогенного ультраосновного массива *Кондер* в Хабаровском крае поступают кубического габитуса кристаллы платины около 1–2 см в ребре. Большое количество палладистой платины добывается из ликвационных сульфидных медно-никелевых руд месторождений *Норильской* группы (Север Центральной Сибири). Платина может также извлекаться из связанных с основными породами позднемагматических титаномагнетитовых руд таких месторождений, как, например, *Гусевогорское* и *Качканарское* (Ср. Урал).

Крупное значение в платинодобывающей промышленности имеет аналог Норильска — известное месторождение *Садбери* в Канаде, из медно-никелевых руд которого платиновые металлы добываются попутно с никелем, медью и кобальтом.

Практическое значение. В первый период добычи самородная платина не находила надлежащего применения и даже считалась вредной примесью к россыпному золоту, с которым она улавливалась попутно. Вначале ее просто выбрасывали в отвал при промывке золота или применяли вместо дроби при стрельбе. Затем производились попытки фальсификации ее путем золочения и сдачи в таком виде скупщикам. В числе самых первых изделий из уральской самородной платины, хранившихся в Ленинградском горном музее, были цепи, кольца, обручи для бочек и пр. Замечательные свойства металлов платиновой группы были открыты несколько позднее.

Главнейшими ценными свойствами платиновых металлов являются трудноплавкость, электропроводность и химическая стойкость. Эти свойства обуславливают использование металлов этой группы в химической промышленности (для изготовления лабораторной посуды, в производстве серной кислоты и пр.), электротехнике и других отраслях промышленности. Значительные количества платины расходуются в ювелирном и зубоврачебном деле. Важнейшую роль платина играет в качестве материала поверхности катализаторов в переработке нефти.

Добываемая «сырая» платина поступает на аффинажные заводы, где производятся сложные химические процессы разделения ее на составляющие чистые металлы.

3. Группа осмия–рутения (осмистого иридия)

Эти два элемента в менделеевской таблице располагаются в левой стороне триад элементов платиновой группы (см. рис. 71). Весьма характерно, что они, изоморфно замещая друг друга, в природных условиях легко образуют твердые растворы с элементами, располагающимися в середине этих триад, — с родием и особенно с иридием, но не с палладием и платиной. Наличие платины как элемента хотя и часто указывается в данных химических анализов минералов рассматриваемой группы, однако, по всей вероятности, она присутствует в виде механической примеси, как это иногда устанавливается в полированных шлифах под микроскопом. Таким образом, главными металлами в этой группе являются осмий и иридий, в меньшей степени — рутений и родий.

Минералы этой группы встречаются совместно с минералами железо-платиновой группы, но по целому ряду свойств резко отличаются от них: 1) весьма характерен пластинчатый облик кристаллов; 2) большей частью отчетливо выражена оптическая анизотропия; 3) характерна явно повышенная твердость, благодаря чему пластинки осмистого иридия рельефно выделяются в полированных шлифах на фоне самородной платины; 4) относительно повышенными оказываются и удельные веса минералов; 5) минералы группы осмистого иридия обладают, наконец, исключительной химической устойчивостью (не растворяются даже в кипящей царской водке).

Главные минеральные виды принято различать по соотношению и содержанию в них иридия и осмия, с учетом изодиморфизма в этом ряду. Собственно *иридий* кубический (менее 20–25 % ат. Os), обычно содержащий заметные примеси платины, встречается чрезвычайно редко — в платиновых россыпях Урала и Бразилии.

ОСМИРИД (Ir,Os). Назван по составу. Синоним — *невьянскит*, по месту нахождения: Невьянский район, к северу от Екатеринбурга (Урал). Является наиболее широко представленной в природе разновидностью из минералов данной группы.

Химический состав. Минералы, описанные под названием невянскит, имели следующие колебания в содержании отдельных металлов (в %): Ir — 46,8–77,2, Os — 21,0–49,3, Ru — 0–0,5, Rh — 0,5–7,7, Pt — 0,1–5,5, Cu — 0–0,9, Fe — 0–1,4. Отношение Ir : Os колеблется в пределах от 3 : 1 до 1 : 1. В некоторых случаях в виде изоморфной примеси к иридию обнаруживается в значительном количестве родий.

Сингония гексагональная; дигексагонально-дипирамидальный в. с. L^66L^27PC . Пр. гр. $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$. $a_0 = 2,62$; $c_0 = 4,60$.

Кристаллическая структура гексагональная, плотнейшей упаковки. **Облик кристаллов.** В противоположность минералам железоплатиновой группы, минеральные виды этой группы в кристаллографическом отношении индивидуализированы очень хорошо. Кристаллы благодаря преимущественному развитию пинакоида $\{0001\}$ представлены обычно мелкими шестиугольными пластинками или таблитчатыми зернами (рис. 74), ограниченными с боков гранями призмы $\{10\bar{1}0\}$ и гексагональных дипирамид, чаще $\{10\bar{1}1\}$. Встречаются кристаллы в виде неравносторонних шестиугольников, по форме приближающихся к треугольнику. Нередки скелетные пластинчатые выделения наподобие каркаса (рис. 75).

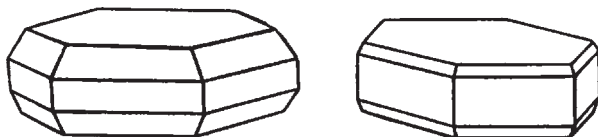


Рис. 74. Кристаллы осмирида (Урал)

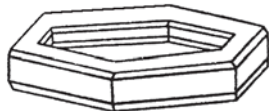


Рис. 75. Кольцеобразный кристалл осмирида (Урал)

Цвет осмирида оловянно-белый или светло-серый. **Блеск** металлический. Оптически анизотропен.

Твердость 6–7. Хрупок. **Спайность** совершенная по $\{0001\}$, но отщепление листочков происходит с трудом. Листочки ломки. **Уд. вес** колеблется от 17,0 до 21,0. На понижение удельного веса влияет наличие мелких газовых пустот, иногда очень многочисленных (их количество в некоторых случаях достигает 17 % по объему).

Диагностические признаки. Легко узнается по пластинчатому облику, более светлой окраске (по сравнению с иридосмином) и высокой твердости.

П. п. тр. не плавится. Чрезвычайно кислотоупорен. При сплавлении с селитрой выделяет пары осмиевого ангидрида OsO_4 , обладающие резким неприятным запахом гнилой редьки. При растворении этого сплава в воде выпадает черный порошок иридия.

Происхождение и месторождения. Минералы этой группы генетически связаны главным образом с массивами изверженных ультраосновных пород (дунитов и перидотитов), где они встречаются в тес-

ной ассоциации с минералами группы платины, хромшпинелидами, иногда сульфидами меди. Встречаются и непосредственно в самих породах, т. е. не сопровождаются другими рудными минералами.

Указывались находки их в гидротермальных золотоносных кварцевых жилах. Встречались сростки осмирида с золотом.

При выветривании и размыве месторождений осмирид благодаря химической стойкости вместе с минералами самородной платины и золотом переходит в россыпи.

Осмирид встречается в россыпях, приуроченных к выходам массивов ультраосновных изверженных пород. В России известен в *Нижне-Тагильских* платиновых россыпях, в *Гулинском* щелочно-ультраосновном массиве (север Ср. Сибири), в *Чирьнайском* перидотитовом массиве (Корякия). В незначительных количествах он присутствует в виде примесей во многих золотоносных россыпях Урала, Сибири, а также в Калифорнии и Орегоне (США). На о. *Тасмания* известны россыпи, в которых минералы группы осмистого иридия преобладают над платиновыми металлами. Попутно с золотом осмирид добывается также в крупнейшем месторождении золота *Витватерсранд* (в Трансваале, Южная Африка).

Практическое значение. Более крупные кристаллы осмистого иридия (диаметром не меньше 1 мм) употребляются в сыром виде (т. е. без химической обработки) при изготовлении приборов специального назначения (для этой цели необходимы зерна не менее 0,5 мм, предпочтительно овальной, а не пластинчатой формы). Мелкие зерна находят применение для кончиков вечных перьев, режущих частей хирургических инструментов и т. д.

ИРИДОСМИН (Os, Ir). Назван по составу. Синоним — сысертскит, по месту нахождения: Сысертский район (около Екатеринбурга) на Урале.

Химический состав. Содержание осмия преобладает над содержанием иридия. Нередко в значительных количествах присутствует изоморфная примесь Ru.

Сингония гексагональная; дигексагонально-дипирамидальный в. с. Структура аналогична структуре осмирида. Наблюдался в виде шестиугольных пластинчатых кристаллов, окатанных пластинок, обломков (при промывке платиноносных россыпей).

Цвет иридосмина стально-серый до темно-серого. **Блеск** металлический, тусклый.

Твердость около 6. Хрупок. **Спайность** по {0001} ясная. **Уд. вес** изменчивый: 17,8–22,5. Магнитные свойства не изучены.

Диагностические признаки. От осмирида отличается лишь по более темной окраске. В остальном определенных различий без химического анализа установить нельзя.

П. п. тр. не плавится. При сильном прокаливании в окислительном пламени становится черным и выделяет пары осмиевого ангидрида OsO₄ с резким неприятным запахом (осмирид при прокаливании без селитры

обычно не выделяет паров OsO_4). При сплавлении с селитрой образуется зеленая масса; при кипячении этот сплав выделяет черный порошок иридия. По отношению к кислотам чрезвычайно устойчив.

Происхождение — см. невьянскит. Часто встречается совместно с невьянскитом как в россыпях, так и в коренных месторождениях платины.

4. Группа полуметаллов

В эту группу, кроме мышьяка, входят сурьма и висмут, т. е. элементы больших периодов V группы таблицы Менделеева. Все они в природных условиях хотя и редко, но наблюдаются в самородном состоянии, кристаллизуясь в одной сингонии и образуя однотипные кристаллические структуры. Однако, несмотря на это, они не встречаются совместно и не дают в природе ни твердых растворов, ни определенных соединений, за исключением мышьяка и сурьмы, которые при высоких температурах образуют твердые растворы во всех пропорциях, а при низких — лишь устойчивое интерметаллическое соединение AsSb (аллемонит).

Характерной особенностью структуры рассматриваемых полуметаллов является то, что каждый атом ковалентно связан с тремя из окружающих его шести атомов, образуя гофрированные слои тесно соединенных между собой структурных единиц. Связи между такими слоями — вандерваальсовские, т. е. очень слабые, что обуславливает совершенную спайность по (0001), высокую оптическую анизотропию и пониженную твердость. Таким образом, кристаллические структуры минералов этой группы молекулярные, молекулами являются бесконечные слои.

МЫШЬЯК — As. Встречается сравнительно редко и обычно в небольших количествах¹.

Химический состав. Содержание As — 84–98 %. Примеси: Sb — 1,7–9,2 %, реже Ag, Fe, Ni, иногда Bi и V. Возможно, что содержание Ag, Ni, Fe и Bi обусловлено механическими включениями посторонних минералов (самородного висмута и арсенидов никеля и железа, с которыми самородный мышьяк встречается иногда в тесном сростании).

Сингония тригональная; дитригонально-скаленоэдрический в. с. $L_6^3L^2ЗРС$. Пр. гр. $R\bar{3}m(D_{3d}^5)$. $a_{rh} = 4,142$; $\alpha = 54^\circ 07'$. **Кристаллическая структура** может быть описана как искаженная примитивная кубическая упаковка атомов, при этом три межатомных расстояния укорочены, три других — удлинены. **Облик кристаллов.** Кристаллы крайне редки, имеют ромбоэдрический (рис. 76) или псевдокубический облик. **Агрегаты.** Обычно наблюдается в виде корок с натечной почко-

¹ Известно несколько синтезированных модификаций мышьяка, из которых наиболее устойчива ромбоэдрическая.

видной поверхностью, сталактитов, скорлуповатых образований, в изломе обнаруживающих кристаллически-зернистое строение.

Цвет мышьяка в свежем изломе оловянно-белый. С течением времени довольно быстро становится желто-бурым, а затем черным. **Черта** серая, оловянно-белая. **Блеск** металлический, сильный (в свежем изломе); быстро тускнеет и становится матовым на окислившейся, почерневшей с течением времени поверхности.

Твердость 3,5. Хрупок. **Спайность** совершенная по $\{0001\}$ и менее совершенная по $\{01\bar{1}2\}$. Излом зернистый. **Уд. вес** 5,63–5,78.

Диагностические признаки. Самородный мышьяк довольно легко узнается по форме выделений, почерневшей поверхности, значительному удельному весу, сильному металлическому блеску в свежем изломе и совершенной спайности.

П. п. тр. улетучивается, не плавясь (при температуре около 360°C), издавая характерный чесночный запах и образуя белый налет As_2O_3 на угле. В жидкое состояние переходит лишь при повышенном внешнем давлении. В закрытой трубке образует зеркало мышьяка. При резком ударе молотком издает чесночный запах.

Происхождение и месторождения. Мышьяк встречается в *гидротермальных* месторождениях в виде скорлуповатых сферолитовых образований в пустотах, образуясь, очевидно, в последние моменты гидротермальной деятельности. В ассоциации с ним могут встречаться различные по составу мышьяковистые, сурьмянистые, реже сернистые соединения никеля, кобальта, серебра, свинца и др., а также нерудные минералы.

В литературе имеются указания на вторичное происхождение мышьяка в зонах выветривания месторождений мышьяковистых руд, что, вообще говоря, маловероятно, если учесть, что в этих условиях он очень неустойчив и, быстро окисляясь, разлагается полностью. Черные корочки состоят из тонкой смеси мышьяка и арсенолита (As_2O_3). В конце концов образуется чистый арсенолит.

На территории России самородный мышьяк был встречен в нескольких месторождениях. Из них отметим *Садонское* гидротермальное свинцово-цинковое месторождение (Северная Осетия), где он неоднократно наблюдался в виде почковидных масс на кристаллическом кальците с галенитом и сфалеритом. Крупные почкообразные скопления самородного мышьяка с концентрически-скорлуповатым строением были встречены на левом берегу р. *Чикой* (Забайкалье). В парагенезисе с ним наблюдался лишь кальцит в виде оторочек на стенках тонких жил, секущих древние кристаллические сланцы. В виде обломков мышьяк был найден также

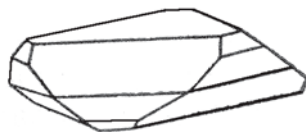


Рис. 76. Кристалл мышьяка пинакоидально-ромбоэдрического габитуса

в районе ст. *Джалинда* в отрогах Малого Хингана (Приамурье), и в других местах. В гидротермальных доломит-анкеритовых жилах с никелином сферолиты мышьяка обнаружены на *Белореченском* месторождении в Краснодарском крае.

В ряде месторождений Саксонии (*Фрайберг, Шнееберг, Аннаберг* и др.) самородный мышьяк наблюдался в ассоциации с мышьяковистыми соединениями кобальта, никеля, серебра, самородным висмутом и др.

Все эти и другие находки этого минерала практического значения не имеют.

ВИСМУТ — Bi . Самородный висмут, хотя встречается значительно чаще, чем мышьяк и сурьма, все же принадлежит к числу довольно редких минералов и обычно не дает крупных скоплений.

Химический состав. Как правило, висмут почти чист. В виде примесей к нему устанавливаются в очень незначительных количествах или в виде следов Fe, S, As и Sb.

Сингония тригональная; дитригонально-скаленоэдрический в. с. $L_6^3ZL^2ZPC$. Пр. гр. $R\bar{3}m(D_{3d}^5)$. $a_{rh} = 4,736$; $\alpha = 57^\circ 16'$. **Кристаллическая структура** аналогична структуре мышьяка, однако более близка к примитивной кубической упаковке: различия между тремя ближайшими и тремя последующими по величине межатомными расстояниями заметно меньше. В кристаллах висмут встречается крайне редко, причем его кристаллы обычно плохо образованы. Чаще наблюдается в виде вкрапленных зерен, иногда крупных, листоватых или зернистых агрегатов. Встречаются также перистые дендриты.

Цвет висмута в свежем изломе серебрино-белый с желтоватым оттенком; с течением времени появляется характерная красноватая побежалость. **Черта** серая. **Блеск** металлический, сильный.

Твердость 2,5. Слабо ковок. **Спайность** весьма совершенная по {0001} и средняя по {1011}. **Уд. вес** 9,70–9,83 (в жидком состоянии 10,03). **Прочие свойства.** Температура плавления около 270°C . Точка кипения около 1450°C . Обладает диамагнитными свойствами.

Диагностические признаки. Висмут легко узнается по слабому желтовато-красноватому оттенку побежалости, сильному металлическому блеску, совершенной спайности, относительно низкой твердости и относительно высокому удельному весу.

П. п. гр. очень легко плавится, при продолжительном дутье испаряется, образуя налеты на угле, которые вначале имеют белый цвет, потом окрашиваются в оранжево-желтый, а по охлаждении — лимонно-желтый цвет. При сплавлении с KJ и S образует на угле характерный налет с ярко-красной каймой BiJ_3 (реакция на Bi). Легко растворяется в HNO_3 , из раствора после разбавления выпадает белый осадок.

Происхождение и месторождения. Почти все известные находки висмута приурочены к образованиям *гидротермального* происхождения.

В одних случаях он генетически связан с высокотемпературными образованиями — изредка в пегматитах, чаще в грейзеново-кварцевожильных оловянно-вольфрамовых месторождениях, в ассоциации с такими минералами, как арсенопирит (FeAsS), висмутин (Bi_2S_3), ферберит (FeWO_4), молибденит (MoS_2), касситерит (SnO_2), топаз, берилл, турмалин и др. Так, на месторождении *Кара-Оба* в Центральном Казахстане, висмут с висмутином, пиритом, вольфрамитом и козалитом находится в виде полиэдрических зерен, выполняющих интерстиции в кварце. Отмечен и в грейзенах *Шерловой Горы* (Забайкалье).

Отмечен висмут и в своеобразных бериллиеносных метасоматитах *Изумрудных копей* на Ср. Урале, представляющих собой результат грейзенизации ультраосновных пород. На этом месторождении, в кварц-полевошпатовых с бериллом и фенакитом гнездах и жилах среди слюдитов, висмут образует изолированные выделения с висмутином, флюоритом и молибденитом.

В других случаях самородный висмут бывает тесно связан с мышьяковистыми соединениями никеля, кобальта, урановыми минералами, сернистыми соединениями серебра, свинца, цинка и др. Таковы, например, ассоциации в многочисленных жильных месторождениях Рудных гор (на границе Саксонии и Богемии) — *Шнееберг*, *Аннаберг*, *Яхимов* и др. В более значительных количествах вместе с висмутином (Bi_2S_3) он встречается в кварцево-баритовых жилах боливийских месторождений — *Тасна*, *Оруро* и др.

5. Группа серы

Сюда относятся самородные элементы VI группы таблицы Менделеева: сера, селен и теллур. Из них сера является типичным металлоидом, тогда как селен и особенно теллур обладают свойствами полуметаллов.

Для самой серы устанавливаются три полиморфные модификации, из которых в природных условиях наиболее устойчивой является ромбическая модификация — α -сера. При атмосферном давлении и температуре выше $96,5^\circ\text{C}$ она переходит в β -серу моноклинной сингонии, а при охлаждении вновь возвращается в прежнее кристаллическое состояние; γ -сера также моноклинна, но неустойчива при атмосферном давлении при низких температурах, при комнатной температуре превращается в α -серу. Другие три искусственно полученные полиморфные модификации серы в природных условиях не встречаются.

СЕРА — S. Наиболее устойчивую при комнатной температуре α -модификацию серы называют обычно ромбической серой, или просто серой.

Химический состав. В ряде случаев устанавливается химически чистая сера, но обычно она бывает загрязнена посторонними механическими примесями: глинистым или органическим веществом, капельками нефти, газами и пр. Известны также редкие разновидности с изоморфной примесью Se обычно до 1 %, изредка до 5,2 % — *селенистая* сера, а также Te, иногда As и в исключительных случаях Tl.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Fddd(D_{2h}^{24})$. $a_0 = 10,48$; $b_0 = 12,92$; $c_0 = 24,55$. **Кристаллическая структура.** Согласно рентгенометрическим исследованиям, ромбическая сера обладает редкой для неорганических соединений *молекулярной* и притом очень сложной кристаллической структурой. В структуре каждый атом серы с двух сторон перекрывается со сферами соседних атомов, причем цепочки, состоящие из 8 атомов, замкнуты в виде зигзагообразно «сморщенного» кольца (рис. 77). Отсюда видно, что молекула серы — S_8 . Расстояние между атомами S—S равно $2,12 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка сложена 16 такими электрически нейтральными молекулами (кольцами), очень слабо связанными друг с другом вандерваальсовской связью. **Облик кристаллов.** Кристаллы чаще имеют пирамидальный (рис. 78) или усеченно-пирамидальный вид (рис. 79), реже ромботетраэдрический (рис. 80). Последний случай, когда кристалл по внешней морфологии имеет

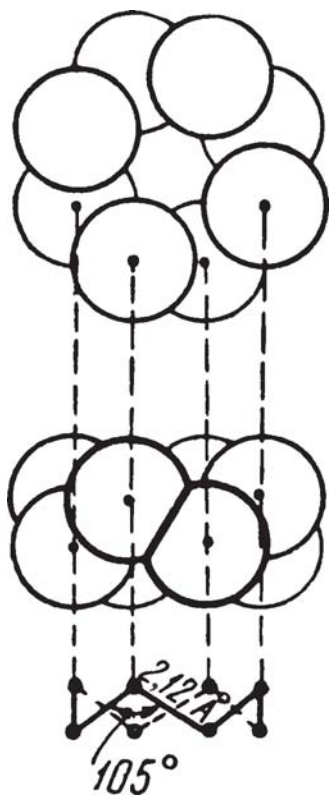


Рис. 77. Вид сверху и сбоку восьмиатомного кольца (молекулы) серы. Ниже дана схема расположения центров атомов

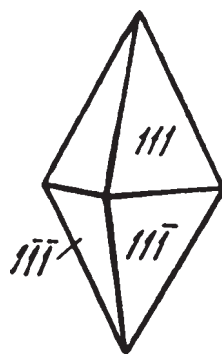


Рис. 78. Кристалл серы пирамидального облика

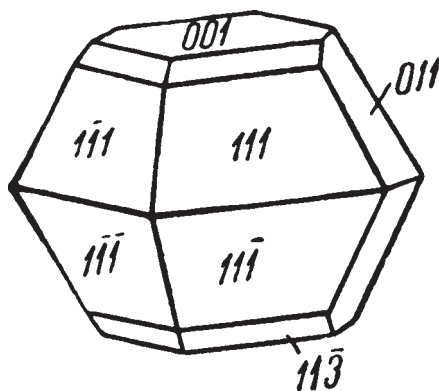


Рис. 79. Кристалл серы усеченно-пирамидального облика

симметрию более низкую, чем установлено рентгеновским анализом для его структуры, относится к явлению *гипоморфизма* (от греч. *гипо* — низкий, *морфэ* — форма). Характерные габитусные формы серы: $\{001\}$, $\{011\}$, $\{111\}$, $\{11\bar{1}\}$ и др. Двойники редки — с плоскостью срастания по (111) , иногда по (011) и (110) . **Агрегаты.** Часто встречается в сплошных, иногда землистых массах. Изредка наблюдаются натечные почковидные формы и налеты (в районах вулканических извержений).

Цвет. У α -серы наблюдаются различные оттенки желтого цвета: соломенно-желтый, медово-желтый, желтовато-серый, бурый и черный (от углеродистых примесей). **Черты** почти не дает, порошок слабо-желтоватый. **Блеск** на гранях алмазный, в изломе жирный. В кристаллах просвечивает.

Твердость 1–2. Хрупка. **Спайность** несовершенная по $\{001\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$. **Уд. вес** 2,05–2,08. **Прочие свойства.** Электропроводность и теплопроводность очень слабые (хороший изолятор). При трении заряжается отрицательным электричеством. Растрескивается от теплоты руки.

Диагностические признаки. Характерны цвет, низкая твердость, хрупкость, жирный блеск в изломе кристаллов и легкоплавкость.

П. п. тр. и от спички легко плавится (при $112,8^\circ\text{C}$) и загорается голубым пламенем с выделением характерного запаха SO_2 (отличие от похожего на серу аурипигмента — As_2S_3). Легко растворима в сероуглероде, скипидаре, керосине, но не разлагается в HCl и H_2SO_4 . Крепкая HNO_3 и царская водка окисляют серу, переводя ее в H_2SO_4 .

Таким образом, самородная сера как единственный среди рассматриваемых в этом разделе минерал, обладающий *молекулярным* строением вещества, характеризуется совершенно особыми свойствами. Наличие в структуре в качестве структурных единиц электрически нейтральных молекул S_8 легко объясняет такие свойства, как плохая электропроводность, низкая теплопроводность, слабая связь между молекулами, что выражается в низких температурах плавления и возгонки, слабых механических свойствах, низкой твердости, в отсутствии ясно выраженной спайности, в связи с чем находятся очень неровный излом и жирный блеск, а кольцевая форма структурных единиц (молекул S_8), сильно отличающаяся от формы шара, обуславливает резкую оптическую анизотропию кристаллического вещества, анизотропию теплового расширения и т. д.

Следует добавить, что такие свойства, как небольшой удельный вес и невысокая температура плавления остроумно используются при добыче самородной серы из глубоко залегающих сероносных пластов: по трубам

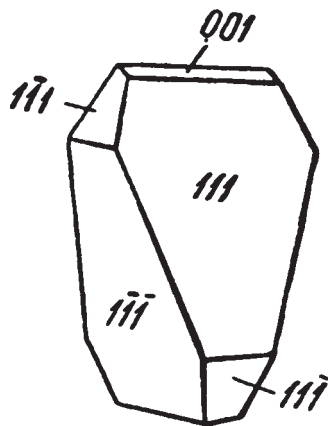
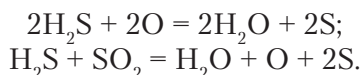


Рис. 80. Ромбо-тетраэдрический кристалл серы

в буровые скважины нагнетается перегретый водяной пар, и расплавленная сера, освободившись одновременно от посторонних механических примесей, с восходящей струей поднимается на поверхность, где улавливается самыми простыми способами.

Происхождение и месторождения. Самородная сера встречается исключительно в самой верхней части земной коры и на ее поверхности. Образуется различными путями.

1. При вулканических извержениях, осаждаясь в виде возгонов на стенках кратеров, в трещинах пород, иногда изливаясь в расплавленном виде с горючими водами сольфатарных источников и застывая в логах и долинах в виде потоков в районах современной вулканической деятельности (Курильские острова, Япония). Часто ассоциирует с другими продуктами возгона и сульфатами, образовавшимися при воздействии SO_2 на окружающие породы. Возникает в результате неполного окисления сероводорода в сольфатарах или как продукт реакции его с сернистым газом:



2. При разложении сернистых соединений металлов, главным образом пирита, в нижних частях зоны окисления рудных месторождений. Обычно бывает сильно загрязнена различными механическими примесями.

3. При разложении гипсоносных осадочных толщ. Часто наблюдается парагенезис самородной серы с гипсом, на разъеденных участках которого она образуется в виде кристаллических и порошковатых масс. Многое в этом процессе образования еще неясно.

4. Осадочным (биохимическим) путем в нормальных осадочных породах, представленных обычно пластами, содержащими гипс, твердые и жидкие битумы (асфальт, нефть) и др. Этот тип месторождений широко распространен на земном шаре и имеет большое промышленное значение. При этом основная масса самородной серы образовалась, очевидно, сингенетически, т. е. одновременно с другими осадками. Однако нередко наблюдаются и эпигенетические образования серы во вмещающих породах, происшедшие, по-видимому, при позднейшей миграции ее под влиянием тектонических процессов, переноса нефтями, растворами и т. п.

Происхождение серы биохимическим путем связывают с жизнедеятельностью анаэробных бактерий, перерабатывающих сульфаты, в результате чего образуется сероводород, неполное окисление которого приводит к выпадению серы.

В России и ближнем зарубежье залежи серы широко распространены. В районе Самары в Поволжье известны крупные осадочные месторождения, например *Алексеевское* и *Водинское*, где сера встречается в виде кристаллов до 15 см с кальцитом, гипсом и целестином. Заслуживают

упоминания ячеистые массы гипергенной самородной серы, сохраняющие отпечатки кристаллов пирита, замещенных серой при выветривании в зоне окисления *Березовского* месторождения (Средний Урал). На территории Средней Азии следует отметить: 1) месторождение *Гаурдак* (Туркменистан); 2) *Шор-Су* (Узбекистан) — в трещинах и пустотах различных осадочных пород в парагенезисе с нефтью, озокеритом, гипсом, целестинном, кальцитом, арагонитом и др. В числе зарубежных месторождений большой известностью пользуются крупные месторождения *Сицилии*, очень мощные месторождения в штатах *Техас* и *Луизиана* (США), связанные с соляными куполами. Представляет интерес огромная залежь серы, образовавшаяся в кратерном озере в районе *Хоробетсу* (Япония), аналогичные скопления имеются и на Курильских островах.

Практическое значение. Главное применение сера имеет в производстве серной кислоты, используемой во многих отраслях промышленности, затем в сельском хозяйстве (для борьбы с вредителями), в резиновом производстве (процесс вулканизации резины), при изготовлении спичек, фейерверков, красок и пр.

6. Группа углерода

Относящиеся сюда минералы также занимают особое положение среди самородных элементов. Эта группа представлена двумя резко различными по физическим свойствам полиморфными модификациями углерода: алмазом и графитом.

Кристаллическая структура *алмаза* (рис. 81) характеризуется решеткой гранцентрированного куба, но атомы углерода располагаются не только в вершинах и на гранях куба, но также в центрах половинного числа малых кубов (октантов), чередующихся с пустыми малыми кубами. Более наглядно эта структура показана на рис. 81б в виде комбинации тетраэдров, в которых, кроме четырех атомов по вершинам, в центре располагается пятый атом (рис. 82в). Каждая вершина тетраэдра является общей для четырех смежных тетраэдров.

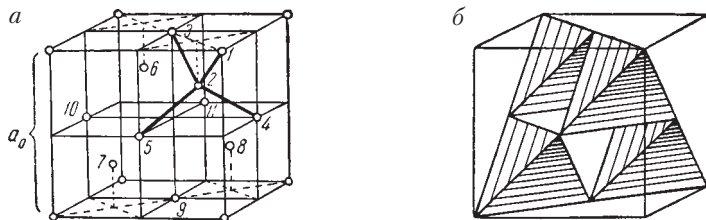


Рис. 81. Кристаллическая структура алмаза.

a — изображение центров атомов; *б* — та же структура в виде тетраэдров, вершины и центры которых являются центрами атомов углерода

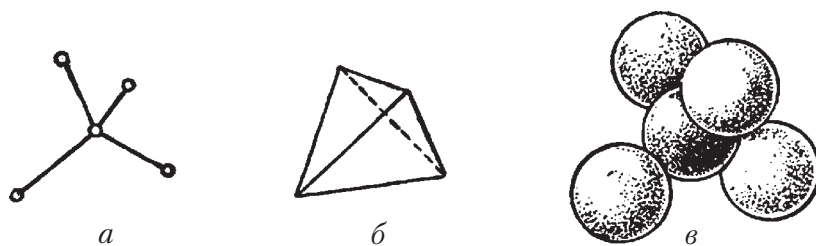


Рис. 82. Разные способы изображения тетраэдрического расположения атомов. Расстояния от центров атомов на всех трех фигурах одинаковы

Атомы углерода в кристаллической структуре алмаза находятся в состоянии sp^3 -гибридизации валентных электронов, они соединены друг с другом исключительно ковалентными жесткими связями по направлениям, соединяющим центр тетраэдра с его вершинами. Связывающие электронные пары находятся в серединах отрезков, соединяющих центры ближайших атомов углерода и прочно локализованы, энергетический зазор между состоянием этих электронов и уровнем электронов проводимости составляет очень большую величину — 3,6 ЭВ. Поэтому алмаз является типичным диэлектриком, что обуславливает ряд таких специфических свойств, как бесцветность и прозрачность, низкая электропроводность, необычайно высокая твердость, весьма высокая устойчивость при широких колебаниях температуры и давления (в частности, при нагреве до температуры 2500 °С в отсутствие кислорода не обнаруживает никаких изменений), очень высокая устойчивость по отношению к кислотам и щелочам и др.

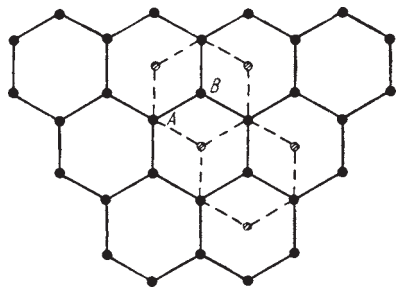


Рис. 83. Расположение центров атомов в слоях структуры графита. Каждый следующий слой как бы сдвинут на расстояние в половину диаметра шестерных колец

Структура *графита* весьма существенно отличается от структуры алмаза. Ионы углерода в графите лежат слоями, представленными плоскими гексагональными сетками (рис. 83). Каждый ион в плоской сетке окружен тремя соседними ионами на расстоянии 1,42 Å (в алмазе 1,54 Å), расстояние же между плоскими сетками — 3,40 Å (больше чем в два раза). Состояние атомов углерода в графите таково (sp^2 -гибридизация), что каждый из них способен образовать лишь три ковалентные σ -связи. Третий электрон каждого атома участвует в p -связи, электронные облака которой в виде сообщающихся каналов сосредоточены по обе стороны от слоя, содержащего центры атомов углерода. Электроны в этих каналах делокализованы и могут передвигаться вдоль плоскости слоя, обеспечивая проводимость металлического типа.

Отсюда становится понятным ряд свойств графита: его значительно меньший удельный вес по сравнению с алмазом, чрезвычайно легкая расщепляемость на тонкие чешуйки и резко выраженная оптическая анизотропия. Налицо также анизотропия твердости, которую удается установить при очень точных тонких исследованиях (перпендикулярно плоскости спайности 5,5 по Моосу, но в то же время благодаря очень слабому сцеплению слоев графит настолько мягок, что мажет бумагу и пальцы). Этим же объясняется неоднородность поглощения света, чем и обусловлен серый цвет минерала. Таким образом, тип связи атомов в графите в отличие от алмаза в какой-то мере носит металлический характер, т. е. в связях участвуют также «металлические» электроны. С этим вполне увязываются такие свойства, как полуметаллический блеск, высокая электропроводность и др. Но по химической и термической стойкости графит все же близок к алмазу.

Если мы структуру алмаза изобразим в таком виде, как это показано на рис. 84а, т. е. вдоль тройной оси (ср. номера атомов на рис. 81а), то в горизонтальных плоских сетках также заметим гексагональные кольца (атомы 6, 11, 8, 9, 7 и 10), с той лишь разницей, что эти сетки не совсем плоские: три атома располагаются несколько выше по сравнению с другими тремя. Этим и объясняется, почему в кристаллах алмаза спайность средняя по {111}, тогда как в графите — по {0001} совершенная.

АЛМАЗ — С. Название происходит от греч. *адамас* — непреодолимый (очевидно, имелись в виду его наивысшая твердость и устойчивость по отношению к физическим и химическим агентам).

Разновидности: 1) *борт* — неправильной формы сростки и шаровидные лучистые агрегаты; 2) *карбонадо* — тонкозернистые пористые агрегаты, окрашенные аморфным графитом и посторонними примесями в буровато-черный цвет.

Химический состав. Бесцветные разновидности состоят из чистого углерода, достаточно распространены примеси азота и реже бора, приводящие к появлению желтого и розового оттенков соответственно. Густоокрашенные же и непрозрачные разновидности в несгораемом остатке, достигающем иногда нескольких процентов, обнаруживают SiO_2 , MgO , CaO , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 и др. В виде

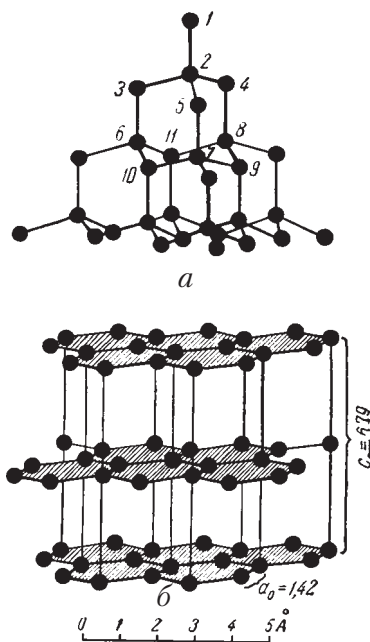


Рис. 84. Расположение центров атомов в алмазе (а) при горизонтальном расположении плоских сеток (111) и в графите (б)

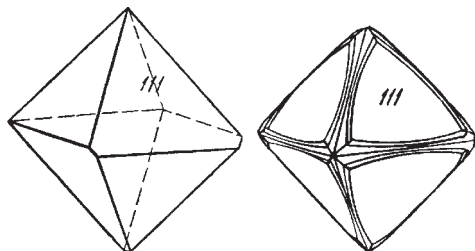


Рис. 85. Кристаллы алмаза октаэдрического облика

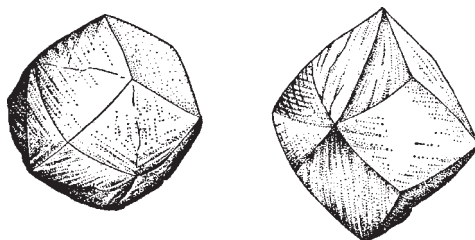


Рис. 86. Кривогранные кристаллы алмаза (по А. Е. Ферсману)

включений в алмазах нередко наблюдается графит и некоторые другие минералы.

Сингония кубическая; гексатетраэдрический в. с. $3L^2_4L^3_6P$. Пр. гр. $Fd\bar{3}m(O^7_h)$. $a_0 = 3,559$.

Облик кристаллов октаэдрический (рис. 85), иногда с треугольными скульптурами антискелетного роста на гранях, менее обычен додекаэдрический; редко кубический и изредка тетраэдрический. Характерные формы: $\{111\}$, $\{100\}$ и $\{110\}$. Нередко устанавливаются кривогранные кристаллы (рис. 86), так называемые «додекаэдрониды» и «октаэдрониды». Наблюдаются двойники срастания по (111) , реже по (100) . Размеры отдельных кристаллов варьируют от мельчайших до очень

крупных, весящих несколько сот и даже тысяч каратов (метрический карат равен 0,2 г). Крупнейшие кристаллы весили (в каратах): «Куллинан» — 3025, «Эксцельзиор» — 969,5, «Виктория» — 457, «Орлов» — 199,6 и др.

Цвет. Бесцветный водяно-прозрачный или окрашенный в голубой, синий, желтый, розовый, бурый и черный цвета. **Блеск** сильный алмазный. Показатель преломления $N = 2,40-2,48$.

Твердость 10. Абсолютная твердость в 1000 раз превышает твердость кварца и в 150 раз — корунда. Хрупок. **Спайность** средняя по $\{111\}$. **Уд. вес** 3,47–3,56. Электропроводность слабая, полупроводникового типа, а у беспримесных разностей вовсе отсутствует.

Диагностические признаки. Алмаз является единственным минералом столь исключительной твердости. Характерны также сильный алмазный блеск и часто кривопросторные грани кристаллов. Мелкие зерна в шлихах легко узнаются по люминесценции, резко проявляющейся в ультрафиолетовых лучах. Цвета люминесценции обычно голубовато-синие, иногда зеленые.

Происхождение и месторождения. Коренные месторождения генетически связаны с ультраосновными глубинными изверженными породами повышенной щелочности: кимберлитами, лампроитами и отчасти с перидотитами, и др.

В этих породах кристаллизация алмаза происходит, очевидно, в верхней мантии, на больших глубинах в условиях высоких температур и давления, в восстановительной обстановке, при высоких давлениях углеводородного по

составу флюида. Кимберлиты, по всей вероятности, служат лишь «средством доставки» алмазов из области их стабильной генерации к поверхности Земли. Необходимо отметить, что подъем материала из области стабильности алмаза к поверхности должен быть быстрым настолько, чтобы алмаз не успел графитизироваться, а остался бы в метастабильном состоянии.

Опыт синтеза алмазов указывает, что их образование может происходить и вне области стабильности (метастабильное зарождение и рост), в том числе и из флюидной (газовой) фазы. Это указывает на возможность роста кристаллов алмаза в кимберлитах в период извержения.

В ассоциациях с алмазом наблюдались: графит, оливин $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$, хромшпинелиды $(Fe,Mg)(Cr,Al,Fe)_2O_4$, ильменит $(FeTiO_3)$, пироп (красный магнезиальный гранат), магнетит $(FeFe_2O_4)$, гематит (Fe_2O_3) и др.

Крупнейшие месторождения алмазов известны в ряде районов Южной Африки по р. Вааль, в Юго-Западном Трансваале и на юго-западном берегу Африки. Они представлены алмазоносными полуразложенными кимберлитами, заполняющими вместе с обломочными породами гигантские по размерам, вертикально уходящие вниз на несколько километров трубчатые полости (диатремы) с эллиптическим или неправильной формы сечением. Образование этих диатрем связывают с грандиозными взрывными процессами, происходившими на больших глубинах. В некоторых месторождениях добыча алмаза в настоящее время происходит с глубины свыше километра (Кимберли). Добытая руда («синяя земля») дробится и промывается на специальных обогатительных фабриках. Содержание алмаза в породе составляет 0,000 052 % (по весу). Отсюда происходят самые крупные алмазы в мире («Куллинан», «Эксельзиор» и др.). Кроме коренных месторождений, в Юго-Западной Африке широко распространены также богатые россыпи в системах рр. *Вааль* и *Оранжевой*. Большая добыча алмазов производится также в Конго. С открытием лампроитовых¹ трубок в районах *Аргайл* и *Эллендэйл* в Северо-Западной Австралии эта страна вышла на одно из первых мест по добыче алмазов.

В 50–60-е гг. XX в. в северной части Якутии были открыты довольно многочисленные диатремы, выполненные подобными южно-африканским, но более свежими алмазоносными кимберлитами. Отдельные трубки получили специальные названия: «Мир», «Зарница» и др. Добыча алмазов в Якутии с тех пор существенно выросла и продолжается полным ходом. Обнаружены алмазоносные кимберлиты и в *Архангельской* области.

Россыпные месторождения алмаза, устойчивого в экзогенных условиях, образуются за счет разрушения и размыва алмазоносных пород. Они известны в Южной Африке, Бразилии (*Диамантина*, штат Минас-

¹ Лампроит — высококалиевая разновидность кимберлита, сложенная флогопитом и клинопироксеном.

Жерайс), Индии (*Голконда*), где ведется добыча с древнейших времен и откуда происходят крупные алмазы «Орлов», «Коинур», и в других местах.

Практическое значение. Совершенно прозрачные алмазы после огранения применяются в ювелирном деле как драгоценные камни (бриллианты). Для технических целей употребляются мелкие алмазы, а также борт и карбонадо. Главным образом они используются в металлообрабатывающей, камнеобрабатывающей, абразивной и прочих отраслях промышленности.

ГРАФИТ — С. Название происходит от греч. *графо* — пишу. Разновидности: *графитит* — скрытокристаллическая разновидность, *шунгит* — аморфная, богатая примесями разновидность, образовавшаяся, по-видимому, в результате природного коксования углей.

Химический состав графита редко отличается чистотой. В значительных количествах (до 10–20 %) в нем часто присутствует зола, состоящая из различных компонентов (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , P_2O_5 , CuO и др.), иногда вода, битумы и газы (до 2 %).

Сингония гексагональная; дигексагонально-дипирамидальный в. с. L^6L^27PC . Пр.гр. $R6_3/mmc (D_{6h}^4)$. $a_0 = 2,47$; $c_0 = 6,79$. **Облик кристаллов.** Хорошо образованные кристаллы встречаются крайне редко. Они имеют вид

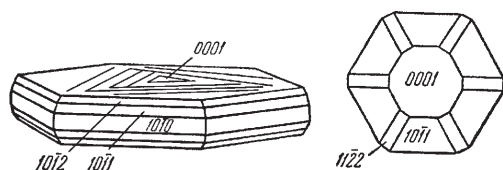


Рис. 87. Кристаллы графита

шестиугольных пластинок или табличек (рис. 87), иногда с треугольными штрихами на грани (0001). Характерные формы: {0001}, иногда {10 $\bar{1}$ 1}, {11 $\bar{2}$ 2} и др. **Агрегаты** часто тонкочешуйчатые. Реже распространены шестоватые или волокнистые массы.

Цвет графита железно-черный до стально-серого. **Черта** черная блестящая. **Блеск** сильный металловидный; скрытокристаллические агрегаты матовые. Оптически отрицателен. Показатель преломления N_m — 1,93–2,07. В тончайших листочках просвечивает серым цветом.

Твердость 1. В тонких листочках гибок. Жирен на ощупь. Мажет бумагу и пальцы. **Спайность** совершенная по {0001}. **Уд. вес** 2,09–2,23 (изменяется в зависимости от степени дисперсности и наличия тончайших пор), у шунгита 1,84–1,98. **Прочие свойства.** Обладает высокой электропроводностью.

Диагностические признаки. Легко узнается по цвету, низкой твердости и жирности на ощупь. От сходного с ним молибденита (MoS_2) отличается более темным железно-черным цветом, более слабым блеском, меньшим удельным весом (всплывает в бромформе) и высокой электропроводностью (молибденит плохо проводит электричество). Черта графита на бумаге при растирании не меняет цвета. Если коснуться цинковой палочкой графита через каплю CuSO_4 , на нем быстро выделяется пленка металлической меди.

П. п. тр. не плавится. При накаливании в струе кислорода сгорает труднее, нежели алмаз. Улетучивается, не плавясь, лишь в пламени вольтовой дуги. В кислотах не растворяется. Порошок в смеси с KNO_3 при нагревании дает вспышку.

Происхождение и месторождения. В природе графит образуется при восстановительных процессах в условиях высоких температур.

Встречается иногда среди *магматических* горных пород разнообразного состава, преимущественно щелочных. Источником углерода во многих случаях являются вмещающие углеродсодержащие горные породы.

Известны случаи находок графита в *пегматитах*. Встречаются *метасоматические* месторождения на контактах известняков с изверженными породами, а также *жильные* месторождения крупнолистоватого графита.

Широко распространены *метаморфические* месторождения графита, возникшие за счет каменных углей или битуминозных отложений в условиях регионального метаморфизма или под влиянием интрузий магмы.

К числу крупных месторождений графита в России относится *Алиберовское* в Тункинских горах (Прибайкалье). Графит залегает среди изверженных пород (сиенитов) в виде штоков и представляет собой смесь прекрасного по качеству чешуйчатого или мелкокристаллического графита с магматическими минералами (микроклинном, нефелином и др.). Местами по окраинам эти тела сопровождаются грубозернистым известняком. Сами магматические породы также содержат графит. Очень интересны графитовые образования типа секретий, распространенные среди плотных масс графита. Эти неправильной формы тельца имеют наружную корочку из тангенциально ориентированных чешуек и радиально-лучистое строение внутренней части. Образование графита связывают с восстановлением окиси углерода, выделявшейся при поглощении магмой известняков. С воздействием основных пород на известняки или каменные угли связано, по-видимому, образование графита вдоль базальтовых даек на месторождении *Курейка* (плато Путорана, Средняя Сибирь). На крупном месторождении *Чебере* (Алдан) метаморфогенный графит с кварцем образует высокие концентрации в мощных слоях гиперстен-биотитового плагигнейса, что обеспечивает значительные запасы.

Вдоль северо-западного побережья *Азовского моря* (к северу от Мариуполя) и в других местах Украины разрабатываются вкрапленные крупночешуйчатые графитовые руды, залегающие в виде выветрелых на поверхности пластов в древних метаморфических породах — гнейсах. Одним из мировых центров добычи графита традиционно являлся остров *Цейлон* (Шри-Ланка), во многих местах которого между пластами гнейсов и известняков развиты прерывистые наклонные жилы сплошного графита. Значительные месторождения известны также в Канаде (пров. *Квебек* и *Онтарио*), Англии (*Камберленд*) и др.

Практическое значение. Графит применяется для самых различных видов производства: для изготовления графитовых тиглей, в литейном деле, производстве карандашей, электродов, для смазки трущихся частей, в красочной промышленности и др.

Раздел II

СУЛЬФИДЫ, СУЛЬФОСОЛИ И ИМ ПОДОБНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Общие замечания. К рассматриваемому разделу относятся сернистые, селенистые, теллуристые, мышьяковистые сурьмянистые и висмутистые соединения металлов¹. К ним принадлежит весьма значительное количество важных в промышленном отношении минералов, играющих существенную роль в составе многочисленных месторождений металлических полезных ископаемых.

Наибольшее число минералов представлено *сернистыми* соединениями (сульфидами, сульфосолями)². Все сульфиды, за исключением сероводорода, в природе распространены в твердом состоянии.

Общее число химических элементов, дающих в том или ином виде бескислородные соединения с серой, достигает 40. Главнейшие из них следующие: H, V, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Re, Os, Ir, Pt, Hg, Tl, W, Pb и Bi.

Общее весовое количество сернистых соединений, по приблизительному подсчету В. И. Вернадского, составляет максимум 0,15 % (к весу земной коры), причем главенствующее значение из металлов в этих соединениях имеет Fe. Сернистые соединения всех остальных элементов, не считая сероводорода, в весовом отношении в земной коре составляют ничтожный процент (около 0,001 %). Из них типичные соединения с серой образуют: Zn, Pb, Cu, Ag, Sb, Bi, Fe, Ni, Co, Mo и Hg.

Селенистые соединения (селениды) известны для следующих элементов: H, Cu, Ag, Pd, Hg, Co, Cd, Fe, Zn, Pb и Bi. Кроме того, селен нередко присутствует в сернистых соединениях в виде изоморфной примеси к сере.

Теллуристые соединения (теллуриды) по сравнению с селенидами пользуются в природе несколько более широким распространением, хотя число элементов, соединяющихся с теллуром, все же ограничено. Эти элементы: Cu, Ag, Au, As, Hg, Pb, Bi, Ni, Co, Fe и Pt. Все они образуют самостоятельные минералы.

Мышьяковистые простые соединения (арсениды) установлены для следующих немногих элементов: Fe, Ni, Co, Cu, Ru, Pd, Rh, Ir и Pt. Более

¹ Многие теллуриды, арсениды, антимониды и висмутиды имеют преобладающую долю металлического типа связи и могут рассматриваться в первом разделе классификации в качестве интерметаллидов.

² Сульфосолями (тиосолями) называют соли гипотетических сульфокислот (тиокислот), в которых роль сульфоангидридов играют As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 и др.

широко распространены сложные соединения в виде сульфосолей — сульфоселенидов, главным образом для следующих металлов: Cu, Ag и Pb.

Сурьмянистые простые соединения (антимониды) известны для Ni, Co, Pt, Pd, Rh, Ag и Au. Часто устанавливаются сложные соединения — сульфоантимониты Ni, Co, Cu, Ag, Au, Tl, Hg, Ir, Rh, Fe и Pb.

Висмутистые простые соединения в природе практически неизвестны, за исключением висмутидов платины, палладия и золота, относимых к интерметаллидам. Наблюдаются лишь сульфовисмутиты Cu, Ag и Pb.

Количество простых селенистых, теллуристых, мышьяковистых, сурьмянистых и висмутистых соединений несравненно меньше, чем сернистых соединений.

Химические особенности соединений. Если мы обратимся к таблице химических элементов Д. И. Менделеева (рис. 88), то заметим, что сернистые соединения характерны для элементов, располагающихся почти исключительно в правой части этой таблицы, особенно для металлов так называемых побочных рядов периодической системы. То же самое можно сказать и о селенистых, теллуристых, мышьяковистых и других соединениях.

	H ¹																				
He ²	Li ³	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹														
Ne ¹⁰	Na ¹¹	Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷														
Ar ¹⁸	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵				
Kr ³⁶	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³				
Xe ⁵⁴	Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	TR ⁵⁷⁻⁷¹	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵				
Rn ⁸⁶	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ⁸⁹	Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²															

Рис. 88. Элементы, для которых характерны минералы — сульфиды, и им подобные соединения (набраны полужирным шрифтом)

В левой части таблицы особняком стоит лишь водород, сернистое соединение которого H_2S является аналогом воды и играет огромную роль в образовании сульфидов металлов.

Явно выраженное сродство серы с тяжелыми металлами проявляется в том, что она образует с ними почти нерастворимые в воде сернистые соединения. В противоположность им подобные же соединения большинства легких металлов (Na, K, Mg и др.) устанавливаются лишь в растворенном состоянии в водах.

В химическом отношении рассматриваемые здесь соединения часто сравнивают с кислородными соединениями — простыми окислами и кислородными солями. Действительно, в химических формулах этих типов

соединений имеются общие черты (например, Si_2O и Cu_2S , HgO и HgS , Sb_2O_3 и Sb_2S_3 и т. д.).

Большинство простых сернистых, селенистых и теллуристых соединений с химической точки зрения являются производными H_2S , H_2Se и H_2Te (например: халькозин Cu_2S , сфалерит и вюрцит ZnS , антимонит Sb_2S_3 , тиманнит HgSe , клаусталит PbSe , алтаит PbTe и др.).

К сложным сернистым соединениям относятся или *двойные соединения*, или такие, которые с химической точки зрения приходится относить к особому классу *сульфосолей*. В химическом отношении практически любая сульфосолея может быть формально представлена как продукт взаимодействия двух или большего числа простых сернистых соединений: сульфооснования A_xS_y (где символом А обозначен некоторый металл) и сульфоангидрида B_kS_l (В — полуметалл As, Sb или Bi). В результате можем получить сульфосолея любого наперед заданного состава: так $2\text{PbS} + \text{Bi}_2\text{S}_3 = \text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ (*козалит*).

Кроме того, распространены простые соединения типа $\text{A}[\text{X}_2]$ — *дисульфиды*, которые В. И. Вернадский относит к производным H_2S_2 . Сравнивая с окислами, он считает их аналогами перекисей (персульфидами). Действительно, дисульфиды при нагревании легко отдают часть серы, подобно перекисям, теряющим часть кислорода.

Арсениды и антимониды (простые соединения металлов с мышьяком и сурьмой) существенно отличаются по химической природе от сернистых соединений. Ни мышьяк, ни сурьма не могут являться изоморфными заместителями серы, как это принималось в старое время. К таким соединениям относятся, например, NiAs , NiSb , $\text{Fe}[\text{As}_2]$, $\text{Co}_4[\text{As}_4]_3$ и др. К персульфидам и диарсенидам очень близки по химическим и физическим свойствам также *сульфоарсениды* ($\text{Fe}[\text{AsS}]$ и др.) и *сульфоантимониты* ($\text{Ni}[\text{SbS}]$ и др.).

Многие соединения из рассматриваемого класса образуют друг с другом твердые растворы в виде непрерывных рядов или с ограниченной смесимостью в твердом состоянии. К ним, например, можно отнести ряды: $\text{HgS} - \text{HgSe}$, $\text{Co}[\text{As}_2] - \text{Ni}[\text{As}_2] - \text{Fe}[\text{As}_2]$ и многие другие. Наконец, широко распространены полиморфные и политипные модификации.

Многие соединения из рассматриваемого класса образуют друг с другом твердые растворы в виде непрерывных рядов или с ограниченной смесимостью в твердом состоянии. К ним, например, можно отнести ряды: $\text{HgS} - \text{HgSe}$, $\text{Co}[\text{As}_2] - \text{Ni}[\text{As}_2] - \text{Fe}[\text{As}_2]$ и многие другие.

Особенности кристаллического строения и физические свойства.

Как показывают имеющиеся данные рентгенометрических исследований, сульфиды и им подобные соединения должны быть отнесены к ионно-ковалентным соединениям, иногда с некоторым участием металлической связи. В большинстве своем они сильно отличаются от типичных ионных кислородных соединений по целому ряду весьма характерных свойств

и стоят гораздо ближе к самородным элементам, чем к окислам и кислородным солям. Эти отличия обусловлены свойствами самих атомов или ионов, входящих в состав сернистых, селенистых, теллуристых, мышьяковистых и сурьмянистых соединений.

Ионы S, Se, Te, As и Sb по сравнению с кислородом обладают существенно большими радиусами, более легкой способностью поляризоваться и образовывать слабые гомополярные связи. С другой стороны, ионы металлов, образующих с ними соединения, в менделеевской таблице занимают места в правой части (в семействе железа и побочных рядах больших периодов) и принадлежат к числу сильно поляризующих ионов с 18-электронной наружной оболочкой. Комплексные ионы, хотя и наблюдаются в сложных сернистых соединениях — сульфосолях, не обладают столь прочными связями, как это имеет место, например, в силикатах и других кислородных солях.

Явление поляризации приводит к тому, что в кристаллических структурах происходит значительное объединение и делокализация электронов соседних противоположно заряженных ионов, о чем можно сделать заключение по явно выраженному для большинства сульфидов и подобных им соединений *металлическому блеску*, свойственному вообще типичным металлам. С этим легко увязывается также и *электропроводность* большинства сернистых, мышьяковистых и прочих соединений. Этим объясняются и наблюдающийся иногда недостаток атомов металлов по сравнению с атомами неметаллов (например, в пирротине — Fe_{1-x}S), нередкое отсутствие строгих дальтоновских соотношений в составе минералов и т. д.

В соединениях с S, Se, Te металлические свойства увеличиваются по мере замены серы селеном и теллуrom. В ряду семейства железа усиление этих свойств происходит по мере приближения от Mn к Ni. То же самое мы можем заметить в ряду As, Sb и Bi, где металлические свойства усиливаются по мере приближения к висмуту. Действительно, висмутин (Bi_2S_3) характеризуется более сильным металлическим блеском, чем антимонит (Sb_2S_3), тогда как аурипигмент (As_2S_3) полупрозрачен и обладает лишь алмазным блеском.

Об условиях нахождения в природе. Подавляющая масса скоплений сернистых и им подобных соединений наблюдается в рудных месторождениях гидротермального происхождения. Это обстоятельство и служит основанием к предположению о том, что тяжелые металлы из магматических очагов выносятся в виде летучих или легкоподвижных соединений и выпадают в условиях пониженных давлений и температур преимущественно в виде сернистых соединений. На основании экспериментальных данных допускают, что перенос этих соединений в гидротермальных растворах мог совершаться в виде истинных растворов тяжелых металлов в соединении с Cl, F, B и др., из которых при более низких температурах вследствие увеличения диссоциации растворенного H_2S на ионы H^+ и S^{2-}

выпадают сернистые соединения как труднорастворимые продукты химических реакций обменного разложения (А. Г. Бетехтин). При этом в растворах могли принимать участие и комплексные соли с сернистыми щелочами или их сульфогидратами (NaHS , KHS и др.), в которых легко растворяется и золото. При распаде этих соединений при низких температурах наряду с обычными сульфидами металлов могло образоваться и золото в самородном виде (сульфиды его неизвестны в природе, хотя теллуриды встречаются).

В иных условиях происходит образование сульфидов в осадочных глинистых породах, а также в битуминозных и угленосных отложениях. Обычными сульфидами в этих породах являются пирит и марказит $\text{Fe}[\text{S}_2]$. Они образуются в восстановительных условиях при наличии H_2S , возникающего в результате разложения белковых веществ в органических остатках без доступа кислорода или при недостатке его и во многих случаях, по-видимому, не без участия бактерий.

При процессах выветривания, т. е. в присутствии воды и кислорода почти все относящиеся сюда минералы, легко окисляясь, разлагаются, образуя первоначально большей частью легко растворимые в воде сульфаты, а затем гидроокислы, окислы, карбонаты и другие кислородные соединения, характеризующие состав так называемой зоны окисления рудных месторождений. Исключение составляют лишь некоторые химически устойчивые в этих условиях минералы: *киноварь* (HgS), *сперрилит* ($\text{Pt}[\text{As}_2]$) и *лаурит* ($\text{Ru}[\text{S}_2]$).

Классификация сульфидов и им подобных соединений. Основываясь на химической характеристике отдельных типов соединений, все рассматриваемые здесь соединения необходимо прежде всего разделить на два класса.

Класс 1. Простые сернистые, селенистые, теллуристые, мышьяковистые и сурьмянистые соединения; сюда же включим и минералы типа двойных соединений.

Класс 2. Сульфосоли, т. е. минералы, близкие по химической конституции к солеобразным типам соединений.

КЛАСС 1. ПРОСТЫЕ СЕРНИСТЫЕ И ИМ ПОДОБНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

За исключением сероводорода, все простые сернистые и им подобные соединения в земной коре распространены в виде твердых кристаллических веществ и являются минералами. Среди них по типам химических соединений выделяются различные главные группы минералов (сульфидов, арсенидов и антимонидов).

1. Группа халькозина

В этой группе объединяются минералы меди и серебра типа A_2S , A_2Se и A_2Te . Многие из них существуют в природе в двух модификациях: бо-

лее высокотемпературной кубической и низкотемпературной ромбической или моноклинной.

ХАЛЬКОЗИН — Cu_2S . Название происходит от греч. *халькос* — медь. Синоним: медный блеск.

Для Cu_2S существует три модификации — одна низкотемпературная, устойчивая ниже 91°C ромбической сингонии (собственно халькозин или β -халькозин), и две высокотемпературных (выше 91°C): гексагональная и кубическая (α -халькозин). Гексагональная модификация, имеющая состав, точно отвечающий формуле Cu_2S , неустойчива и, распадаясь, переходит в кубическую модификацию — α -халькозин (дигенит), имеющий антифлюоритовую структуру и состав Cu_{2-x}S , где $x = 0,03 - 0,11$ ($a_0 = 5,55$). Условием устойчивости α -халькозина является статистический пропуск $\sim 10\%$ положений Cu с заменой других 10% одновалентной меди на двухвалентную.

Высокотемпературная гексагональная модификация Cu_2S имеет структуру с плотнейшей гексагональной упаковкой анионов серы. Ионы меди помещаются в центрах всех треугольников из анионов серы каждого слоя укладки, $a_0 = 3,89$, $c_0 = 6,68$.

Природный халькозин нередко представляет собой смесь низкотемпературного ромбического (β -халькозина) и α -халькозина.

Химический состав. Cu — 79,9 %, S — 20,1 %. Обычно имеются примеси: Ag, иногда Fe, Co, Ni, As, Au. Некоторые из них, по крайней мере последние, обусловлены механическими примесями.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Ab2m(2_{2v}^{15})$. $a_0 = 11,9$; $b_0 = 27,2$; $c_0 = 13,41$. Изредка псевдокубический. В тех случаях, когда халькозин кристаллизуется при температуре ниже 91°C , обычно наблюдаются следующие грани призм: {110}, {021}, {011}, {023}, пинакоида {001}, ряда дипирамид {111}, {112}, {113} и др. **Кристаллическая структура** ромбического халькозина очень сложная и в деталях не изучена.

Облик кристаллов. Кристаллы наблюдаются сравнительно редко. Большей частью они встречаются в виде толстых таблиц по {001} и коротких столбиков вдоль оси a (рис. 89), но нередко они имеют гексагональный облик (рис. 90). Гексагональный облик кристаллы халькозина часто приобретают вследствие образования тройников с плоскостями срастания по (110). Наблюдаются также двойники прорастания по (032) и реже по (112).

Агрегаты. Обычно встречается в виде сплошных тонкозернистых масс или в виде вкраплений в псевдоморфозах по борниту, халькопириту, иногда сфалериту, галениту, ковеллину, пириту и др.

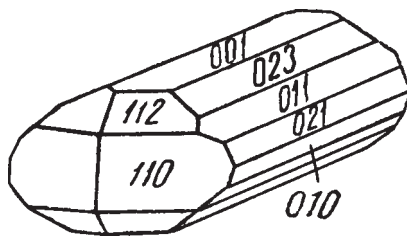


Рис. 89. Призматический кристалл халькозина. Турьинские рудники (Урал)

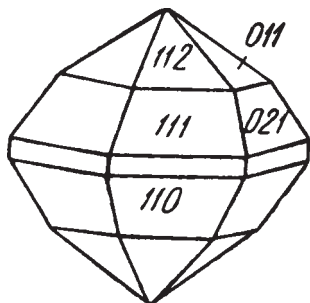


Рис. 90. Кристалл халькозина гексагонального облика. Турьинские рудники (Урал)

Цвет халькозина свинцово-серый. **Черта** темно-серая. **Блеск** металлический.

Твердость 2,5–3. Слабо ковков. **Спайность** несовершенная по {110}. **Уд. вес** 5,5–5,8. Хороший проводник электричества.

Диагностические признаки. Характерными являются свинцово-серый цвет, низкая твердость, ковкость (от острия ножа остается блестящий след, что отличает халькозин от весьма похожей на него блеклой руды). Раствор в HNO_3

приобретает зеленый цвет. Характерна ассоциация халькозина с медными минералами, чаще всего с борнитом.

П. п. тр. плавится, окрашивая пламя в голубой цвет. На угле с содой получается королек меди. В кислотах растворяется лучше всего в HNO_3 , выделяя серу.

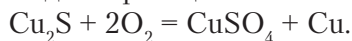
Происхождение и месторождения. В природе ромбический халькозин образуется как в эндогенных, так и в экзогенных условиях, но исключительно при низких температурах (ниже 91°C).

Как эндогенный минерал он изредка встречается в некоторых *гидротермальных*, богатых медью и бедных серой сульфидных месторождениях. В парагенезисе с халькозином в этих случаях наблюдается чаще других эндогенный борнит. Таковы месторождения *Удоканское* (Забайкалье), *Джезказганское* (Казахстан), *Редрут* в Корнуолле (Англия) и др.

Однако в главной массе халькозин образуется *экзогенным* путем в так называемых зонах вторичного сульфидного обогащения во всех медно-сульфидных месторождениях (см. рис. 57). Как и другие вторичные сульфиды меди, халькозин возникает при реакциях между первичными сульфидами и растворами сульфатов меди, просачивающимися из зоны окисления медных месторождений. Часто он развивается метасоматическим путем на месте вторичного борнита. Иногда он непосредственно замещает первичный халькопирит, в ряде случаев — галенит, сфалерит и другие сульфиды первичных руд.

Известны случаи образования халькозина из меденосных растворов в осадочных породах, содержащих органические остатки, в виде псевдоморфоз с сохранением всех деталей строения этих остатков, главным образом древесины.

В зоне кислородного выветривания халькозин неустойчив и, разрушаясь, переходит в куприт (Cu_2O), малахит, азурит и другие кислородные соединения. При неполном окислении нередко за счет халькозина образуется самородная медь по реакции:



Крупные месторождения халькозиновых руд сравнительно редки. В значительных количествах они образуются в низах мощных, хорошо проработанных поверхностными агентами зон окисления в богатых медью сульфидных месторождениях. В них халькозин как главный медный минерал слагает зоны вторичного сульфидного обогащения.

На территории России в больших сплошных массах халькозиновые руды в свое время добывались на *Турьинских* рудниках (Северный Урал). Там же встречались хорошо образованные кристаллы этого минерала, детально изученные акад. П. В. Еремеевым. Бедные вкрапленные халькозиновые руды установлены в крупных месторождениях *Коунрад* в Казахстане (к северу от оз. Балхаш) и *Алмалык* в Узбекистане (к югу от Ташкента).

За границей большой известностью пользуется месторождение *Бьютт* в Монтане (США), где халькозин в парагенезисе с борнитом, энаргитом, пиритом и другими минералами прослежен в первичных рудах значительно ниже уровня грунтовых вод, т. е. является эндогенным минералом.

Практическое значение. Халькозин является самым богатым медью сульфидом, и потому халькозиновые руды важны для медной промышленности более чем какие-либо другие руды сульфидных месторождений. В настоящее время на долю халькозинсодержащих руд падает весьма значительная часть мировой добычи меди. В частности, к ним относятся крупнейшие по запасам месторождения бедных вкрапленных руд типа Коунрада, массовая эксплуатация которых рентабельна, несмотря на относительно низкое содержание меди.

АРГЕНТИТ — $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и **АКАНТИТ** — $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Названия происходят от лат. *argentum* — серебро и греч. *аканта* — шип, соответственно. Синоним: серебряный блеск. «Серебряная чернь» является порошковатой разновидностью сернистого серебра и встречается совместно с плотным аргентитом.

Ag_2S встречается в виде двух модификаций: 1) более высокотемпературной кубической модификацией $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, устойчивой выше 179°C , — *аргентита*; 2) низкотемпературной псевдоромбической моноклинной модификации $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, образующейся при температурах ниже 179°C , — *акантита*. Кубическая модификация при понижении температуры претерпевает параморфное превращение в псевдоромбическую модификацию, как это показывает рентгенометрическое исследование кубических кристаллов.

Несмотря на предложение особых названий для каждой модификации сернистого серебра, в минералогической практике фактически укоренилось общее название «аргентит», которое применяется и к параморфозам низкотемпературной модификации по высокотемпературной.

Химический состав. Ag — 87,1 %, S — 12,9 %. Из изоморфных примесей в аргентите нередко наблюдается Cu. Обычно бывает загрязнен также соединениями Pb, Fe, Sb и др.

Сингония кубическая (аргентит), гексаоктаэдрический в. с. Пр. гр. $Pn\bar{3}m (O_h)$. **Кристаллическая структура.** Относится к структурному типу *куприта* (см. в соответствующем разделе). Низкотемпературная модификация (акантит) — моноклинная (структурно изучена недостаточно). Пр. гр. $P2_1/c (C_{2h}^5)$; $a_0 = 9,47$; $b = 6,95$, $c = 8,28$; $\beta = 124^\circ$. Габитус собственных кристаллов акантита, образовавшихся при температурах ниже 179°C — призматически-дипирамидальный, облик — шестоватый до копьевидного. Акантит часто встречается в виде несовершенных, нередко полисинтетически сдвойникованных кристаллов, в составе параморфоз по кристаллам аргентита, представленным кубом, кубооктаэдром (рис. 91), изредка ромбододекаэдром.

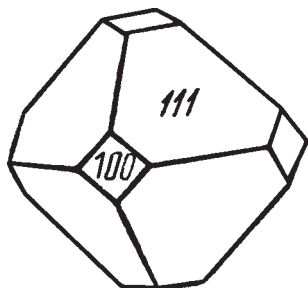


Рис. 91. Кристалл аргентита (обычная форма)

Цвет свинцово-серый. **Блеск** в изломе металлический.

Твердость 2–2,5. Ковок. **Спайность** несовершенная по $\{110\}$ и $\{100\}$. **Уд. вес** 7,2–7,4. **Прочие свойства.** Проводником электричества становится лишь при высоких температурах. Под действием сильных световых лучей отполированная поверхность аргентита в течение нескольких секунд темнеет.

Диагностические признаки. По макроскопическим, т. е. устанавливаемым на глаз признакам нелегко поддается определению. Часто сопровождается серебряной чернью, иногда самородным серебром.

П. п. тр. на угле плавится с образованием ковкого королька серебра. В HNO_3 растворяется с выделением серы; от прибавления HCl получается густой творожистый белый осадок AgCl , растворяемый в аммиаке.

Происхождение и месторождения. Аргентит встречается в гидротермальных месторождениях сульфидных серебряносодержащих руд, часто в парагенезисе с самородным серебром, и другими серебряносодержащими минералами.

Однако наибольшим распространением этот минерал, вернее акантит, пользуется в нижних частях зон окисления месторождений сульфидных серебряносодержащих руд в ассоциации с такими минералами, как церуссит ($\text{Pb}[\text{CO}_3]$), хлораргирит (AgCl), самородное серебро и др. Наблюдались псевдоморфозы акантита по самородному серебру и многим сложным по составу минералам, представляющим сернистые, мышьяковистые, сурьмянистые соединения серебра (прустит, пираргирит, стефанит и др.).

Большие самостоятельные скопления аргентита наблюдаются крайне редко. В значительных массах вместе с самородным серебром он встречался в месторождении *Конгсберг* (Норвегия), а также во многих месторождениях *Мексика* (Цакатекас, Гуанахуато и др.) в ассоциации с сульфосолями серебра (полибазит, пираргирит, прустит и пр.).

На территории России аргентит в виде примазок, реже сплошных небольших масс встречался в *Змеиногорском* месторождении (Алтай) и изредка в ряде месторождений Нерчинского округа (Восточное Забайкалье) и Верхоянья. Акантит в виде тонких сферолитовых корок слагает узкие волнистые полосы в ритмично-зональных кварцевых жилах эпitherмального месторождения *Карамкенское* (Магаданская область). В кварцевых жилах с адуляром, родохрозитом и родонитом совместно с сульфосолями серебра акантит присутствует в *Хаканджинском* месторождении (Хабаровский край).

В поздних гидротермально выполненных гнездообразных полостях в одном из участков железо-скарнового месторождения *Соколово-Сарбайское* в Северо-Западном Казахстане акантит в параморфозах по аргентиту находился в неправильной формы выделениях с самородными серебром, мышьяком и серебряно-мышьяковыми сульфосолями, кальцитом и цеолитами.

Практическое значение. Как спутники других серебросодержащих минералов, аргентит и акантит являются источником для получения серебра. Минимальным промышленным содержанием серебра в рудах считают содержание его около 0,02 %.

2. Группа галенита

Из этой группы минералов рассмотрим наиболее распространенный в природе — галенит.

ГАЛЕНИТ — PbS. Название происходит от лат. *galaena* — свинцовая руда. Синоним: свинцовый блеск. Разновидность: *селенистый галенит*. Физическая разновидность, известная под названием «свинчак», представляет собой плотную матовую тонкозернистую массу.

Химический состав. Pb — 86,6 %, S — 13,4 %. Из примесей чаще всего присутствуют: Ag до десятых долей процента, Cu, Zn, иногда Se (селенистый галенит в составе непрерывного изоморфного ряда до клаусталлита PbSe), Bi, Fe, As, Sb, Mo, изредка Mn, U и др. В большинстве случаев эти элементы бывают связаны с микроскопически мелкими включениями посторонних минералов. Содержание серебра часто положительно коррелирует с содержанием висмута.

Сингония кубическая; гексаоктаэдрический в. с. $3L^4 4L^3 L^2 9PC$. Пр. гр. $Fm\bar{3}m(O_h^5)$. $a_0 = 5,924$. **Кристаллическая структура**, в которой кристаллизуются сульфиды группы галенита, принадлежит к типу NaCl (рис. 92). Анионы серы расположены по закону плотнейшей кубической (трехслойной) плотнейшей упаковки, а катионы свинца заполняют все октаэдрические пустоты между анионами. В основе элементарной ячейки лежит кубическая гранецентрированная решетка, характеризующаяся тем, что ионы располагаются в вершинах куба и в центре каждой грани, но с тем отличием, что в структуре принимают участие два рода ионов, составляющие две одинаковые подрешетки (рис. 92б). Если элементарную ячейку

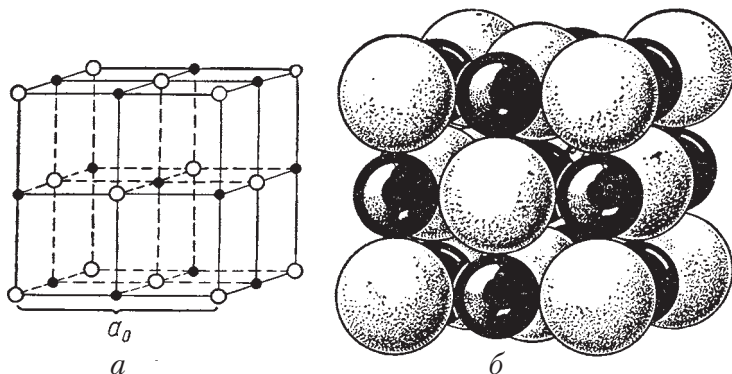


Рис. 92. Кристаллическая структура галенита.

a — расположение ионов (черные кружочки — Pb, светлые — S);

б — кристаллическая структура, изображенная в виде шаров, в том же масштабе

мы разобьем на малые кубы, то ионы каждого сорта будут поочередно занимать их вершины. Координационное число для обоих сортов ионов 6. На рисунке 92 по углам большого куба и в центре граней помещены ионы серы, а ионы свинца уже в промежутках.

Но можно изобразить и наоборот: существо структуры при этом не меняется. **Облик кристаллов** большей частью кубический, иногда с гранями октаэдра (рис. 93), реже октаэдрический. Наиболее часто встречающиеся формы: $\{100\}$, $\{111\}$, реже $\{110\}$. Двойники по (111) . Кристаллы галенита встречаются только в друзовых пустотах. Обычно же он наблюдается в виде зернистых масс или вкрапленных выделений неправильной формы.

Цвет галенита свинцово-серый. **Черта** серовато-черная. **Блеск** металлический.

Твердость 2–3. **Хрупок**. **Спайность** совершенная по кубу. У висмут-содержащих разновидностей наблюдается отдельность по $\{111\}$ (вероятно присутствие пластинчатых вростков *галенобисмутита* — PbBiS_2 или *матильдита* — AgBiS_2 в составе структур распада твердого раствора). При нагревании она исчезает и проявляется обычная спайность по кубу. **Уд. вес** 7,4–7,6. **Прочие свойства**. Обладает слабой электропроводностью

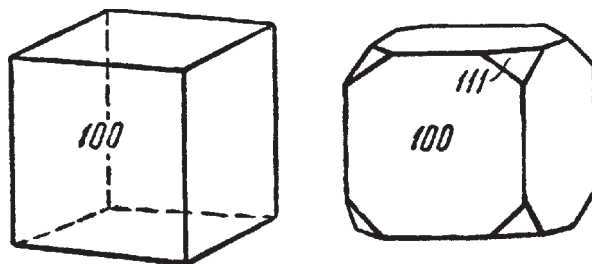


Рис. 93. Кубические кристаллы галенита

и хорошими детекторными свойствами (падение проводимости при облучении светом).

Диагностические признаки. Легко узнается по цвету, блеску, характерной спайности по кубу, проявляющейся в ступенчатом изломе, низкой твердости и высокому удельному весу. В скрытокристаллических массах, носящих название свинчака, отличается от похожих на него сурьмянистых и мышьяковистых соединений по удельному весу и поведению перед паяльной трубкой.

П. п. тр. легко плавится. С содой дает королек свинца. Легко растворяется в HNO_3 , давая серу и белый осадок PbSO_4 вследствие частичного окисления его при растворении.

Происхождение и месторождения. Галенит почти исключительно распространен в *гидротермальных* месторождениях. Нередко образует богатые скопления. Весьма характерно, что он почти всегда встречается в парагенезисе со сфалеритом ZnS , по отношению к которому находится обычно в подчиненных количествах. Гидротермальные свинцово-цинковые месторождения образуются либо в виде типичных жил, либо в виде неправильных метасоматических залежей в известняках, либо, наконец, в виде вкрапленников.

Из других минералов в ассоциации с галенитом встречаются: пирит, халькопирит, блеклые руды, сульфосоли серебра, свинца, меди, арсенопирит и др. Из нерудных минералов в этих рудах, кроме кварца и кальцита, встречаются также различные карбонаты, барит (BaSO_4), флюорит (CaF_2) и др.

При окислении в процессе выветривания месторождений галенит покрывается коркой англезита ($\text{Pb(SO}_4\text{)}$), переходящего с поверхности в церуссит ($\text{Pb(CO}_3\text{)}$). Эти труднорастворимые соединения образуют как бы плотную рубашку вокруг центральных, не тронутых разрушением участков галенита, прекращая доступ окисляющих агентов внутрь. Поэтому неудивительно, что сплошные массы галенита в виде желваков с такой рубашкой встречаются в зоне накопления глинистых наносов и даже в россыпях. В отличие от сфалерита за счет галенита в зоне окисления, кроме англезита и церуссита, возникает и ряд других труднорастворимых кислородных соединений: фосфаты, арсенаты, ванадаты, молибдаты и др. Вследствие этого зоны окисления свинцово-цинковых месторождений, как правило, обогащены свинцом.

Из многочисленных месторождений галенитсодержащих руд на территории России отметим лишь некоторые. Наиболее известны: *Садонское* жильное (Северный Кавказ); *Алтайские* месторождения (*Риддер-Сокольное*, *Змеиногорское*) так называемых полиметаллических руд, представленных очень тонкозернистыми массами пирита, сфалерита, халькопирита, галенита и блеклых руд; *Дальнегорское* месторождение (Приморье) с сульфидным оруденением, вмещаемым волластонит-геденбергитовыми скарнами; *Нерчинские* в Забайкалье и др.

Разведаны многочисленные полиметаллические месторождения в *Средней Азии* (Карамазарские горы и др.). Из иностранных отметим также крупнейшие месторождения США, такие как *Джоплин* (штат Миссури), в виде вкрапленности и рассеянных гнезд в известняках и глинистых сланцах на обширной территории, *Ледвилл* («Свинцовый город») в Колорадо и др.

Практическое значение. Галенит представляет собой важнейшую свинцовую руду. Почти все мировое производство свинца связано с добычей этого минерала.

Помимо выплавки металла, применение которого общеизвестно, большая часть галенитовых руд перерабатывается на глет PbO с целью получения свинцовых препаратов, в частности красок (белил, сурика, крона и др.) и глазури.

При плавке попутно со свинцом извлекаются значительные количества серебра, которое в виде серебрясодержащих минералов связано с галенитом, а иногда и висмута.

3. Группа сфалерита

Здесь относятся полиморфные минералы типа $AХ$, кристаллизующиеся в кубической и гексагональной сингониях (в кристаллических структурах типа сфалерита и вюртцита с тетраэдрической координацией ионов). Здесь же рассмотрим сульфид ртути (киноварь), близкий по некоторым свойствам к группе сфалерита, но существенно отличающийся по кристаллической структуре.

СФАЛЕРИТ — ZnS . Название происходит от греч. *сфалерос* — обманчивый, очевидно потому, что по внешним признакам он совершенно не похож на обычные сульфиды металлов. Синоним: цинковая обманка. Разновидности: клейофан — светлоокрашенная или бесцветная разновидность (почти без примесей); марматит — черная железистая разновидность сфалерита; пршибрамит — богатая кадмием (Cd до 5 %) разновидность.

Химический состав. Zn — 67,1 %, S — 32,9 %. В качестве примесей чаще всего присутствует Fe (до 20 %); такие разновидности под микроскопом обнаруживают мельчайшие включения пирротина ($Fe_{1-x}S$) как продукта распада твердого раствора. Иногда в виде таких же включений присутствует халькопирит ($CuFeS_2$) и изредка станнин (Cu_2FeSnS_4), чем и объясняется примесь в сфалерите меди и олова. Нередко в виде изоморфной примеси присутствуют: Cd (обычно до десятых долей процента), In (до сотых долей процента), Co , Mn , Hg и др.

Сингония кубическая; гексатетраэдрический в. с. $3L_4^2 4L^3 6P$. Пр. гр. $F\bar{4}3m(T_d^2)$. $a_0 = 5,40$. **Кристаллическая структура** характеризуется трехслойной (кубической) плотнейшей упаковкой анионов серы. Катионы цинка занимают половину тетраэдрических пустот между анионами. Структура похожа на структуру алмаза, с той разницей, что центры малых кубов заняты иными атомами (ионами), чем вершины и центры гра-

ней большого куба. Как показано на рис. 94, вокруг каждого иона S по вершинам тетраэдра располагаются четыре иона цинка. В элементарной ячейке, показанной на этих рисунках, заключено четыре иона серы, занимающих центры половинного числа малых кубов. Характерно, что все эти тетраэдры ориентированы одинаково, что и приводит в целом к симметрии тетраэдра, а не куба. В отличие от алмаза спайность в кристаллах сфалерита проходит не по плоскостям октаэдра, а по плоскостям ромбододекаэдра $\{110\}$, так как эти плоские сетки одновременно содержат ионы Zn и S, и притом в равных количествах, что делает их электронейтральными и потому слабосвязанными.

Облик кристаллов. Часто встречается в виде хорошо образованных кристаллов в друзовых пустотах. Облик чаще всего тетраэдрический (рис. 95), причем положительные и отрицательные формы нередко отличаются

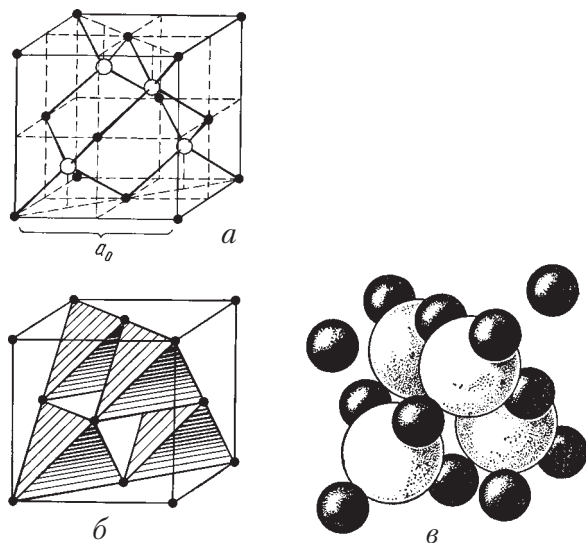


Рис. 94. Кристаллическая структура сфалерита.

a — расположение центров ионов цинка (черные кружочки) и серы (светлые кружочки);
b — та же структура, изображенная в виде тетраэдров, внутри каждого из которых располагаются центры ионов серы; *в* — кристаллическая структура, изображенная в виде шаров

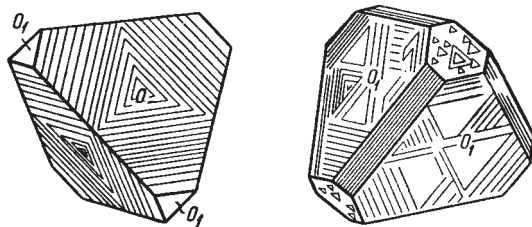


Рис. 95. Тетраэдрические кристаллы сфалерита

характером блеска и фигурами травления. Иногда грани {110} преобладают и кристаллы приобретают додекаэдрический габитус. Двойники нередко по (111). **Агрегаты.** Сплошные массы характеризуются явнотермической структурой, легко распознаваемой благодаря резко проявленной спайности в отдельных зернах. Реже встречаются почковидные формы образований.

Цвет сфалерита обычно бурый или коричневый; часто черный (марматит), реже желтой, красной и зеленоватой окраски. Известны совершенно бесцветные до желтых прозрачные разновидности (клеюфан). **Черта** белая или светлоокрашенная в оттенки желтого и коричневого до серого, всегда светлее цвета самого минерала. Разности, богатые железом, дают бурую черту. **Блеск** алмазный. От практически непрозрачного (марматит) до хорошо просвечивающего. Показатель преломления в Na-свете $N = 2,37$.

Твердость 3–4. Довольно хрупок. **Спайность** весьма совершенная по {110}. **Уд. вес** 3,9–4. **Прочие свойства.** Электричества не проводит. Обладает полярным термоэлектричеством. Некоторые разновидности при трении или раскалывании фосфоресцируют.

Диагностические признаки. Характерны изометрической формы кристаллические зерна, обладающие спайностью по ромбододекаэдру, т. е. по шести направлениям, отвечающим плоским сеткам в структуре, сложенным атомами цинка и серы. Этим железистые разности сфалерита легко отличаются от весьма похожих на них по цвету, твердости, блеску и другим признакам вольфрамита — $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ и энаргита — Cu_3AsS_4 , которые обладают призматическим обликом зерен и спайностью в одном направлении.

П. п. тр. растрескивается, но почти не плавится. В окислительном пламени на угле дает белый налет окиси цинка. В концентрированной HNO_3 растворяется с выделением серы. При реакции с HCl в порошке выделяет H_2S .

Происхождение и месторождения. Главная масса месторождений сфалерита, так же как и галенита, с которым он почти постоянно ассоциирует, принадлежит к *гидротермальным* месторождениям (см. галенит). В некоторых сульфидных месторождениях бывает связан с халькопиритом.

В экзогенных условиях образуется крайне редко. Был встречен в некоторых месторождениях угля.

При процессах окисления сфалерит разлагается сравнительно быстро с образованием сульфита цинка, легко растворимого в воде, вследствие чего зоны окисления бывают сильно обеднены цинком (ср. галенит). Если боковые породы месторождения представлены известняками, то в них образуются скопления карбоната цинка — смитсонита.

Сфалерит в свинцово-цинковых месторождениях, отдельные примеры которых были приведены выше (см. галенит), как правило, значительно преобладает в количественном отношении над галенитом.

В некоторых месторождениях встречаются друзы хорошо образованных кристаллов сфалерита с кальцитом, кварцем и другими минералами,

например, в *Дальнегорском* месторождении (Приморье); в месторождениях *Нагольного* кряжа (Украина) и в *Мадане* (Родопы, Болгария).

В ряде пунктов встречены очень интересные колломорфные образования сфалерита в виде концентрически-полосчатых почковидных выделений в пустотах среди известняков в ассоциации с галенитом, пиритом, марказитом, халькопиритом, кальцитом или доломитом.

В тесной ассоциации с халькопиритом (почти без галенита) наблюдается в ряде так называемых колчеданных залежей Урала: месторождения *Карпушинское*, *им. III Интернационала* и др.

Из наиболее интересных в минералогическом отношении иностранных месторождений отметим следующие: *Пришбрам* (Чехия); прекрасные кристаллы в пустотах среди доломита в *Биннентале* (Швейцария), замечательные по прозрачности кристаллы сфалерита из месторождений района *Сантандер* (Северная Испания).

Практическое значение. Сфалерит является главной рудой цинка. Попутно с цинком из сфалеритовых руд извлекаются ценные редкие металлы: Cd, In и Ga.

При обжиге и плавке полиметаллических руд ZnS, окисляясь в ZnO, в значительной мере улетучивается с отходящими газами. Поэтому обычно прибегают к предварительному обогащению руд с разделением их на свинцовый и цинковый концентраты. Последний после предварительного обжига в особых печах с целью окисления цинка подвергается восстановительной плавке в закрытых ретортах с перегонкой цинка.

Металлический цинк, получаемый возгонкой, не обладает чистотой и употребляется для изготовления оцинкованного железа. Очистка сырого цинка производится путем электролиза. Электролитический цинк употребляется для изготовления латуни, бронзы и других сплавов.

Кроме того, сфалерит в небольших количествах непосредственно употребляется для изготовления цинковых белил, а также флюоресцирующих экранов и др.

Кадмий (собственные минералы состава CdS: кубический *хоулеит* и гексагональный *гринокит*), в главной своей массе добываемый попутно из сфалеритовых руд, находит применение: в гальванопластике при покрытии изделий из стали и железа с целью борьбы с коррозией металла; для получения легкоплавких сплавов, более прочных и обладающих большей сопротивляемостью высоким температурам и истиранию, чем баббитовые, в состав которых в значительном количестве входит дефицитное олово; в производстве аккумуляторов; для автоматических противопожарных аппаратов и др.

Галлий представляет собой металл, по свойствам во многом напоминающий алюминий; он плавится при 29 °С, а с алюминием образует сплав, при обыкновенной температуре жидкий; температура кипения галлия в отличие от ртути очень высокая (1700–2300 °С), что позволяет применять его в ряде случаев вместо ртути для наполнения термометров и других точных приборов. Галлиевые лампы дают свет, близкий к солнечному.

Индий как антикоррозионный металл употребляется для покрытий металлических изделий, а также в производстве рефлекторов для прожекторов и автомобильных фар. Органические соединения индия применяются для борьбы с сонной болезнью.

ВЮРТЦИТ — ZnS . Разновидность: эритроцинкит — марганецсодержащий вюрцит $(Zn,Mn)S$.

Химический состав такой же, как у сфалерита. Обычно содержит повышенное количество кадмия.

Сингония гексагональная; дигексагонально-пирамидальный в. с. L^6P . Пр. гр. $R\bar{6}_3mc(C_{6v}^4)$. $a_0 = 3,798$; $c_0 = 6,23$. Кристаллическая структура характеризуется гексагональной (двухслойной) плотнейшей упаковкой анионов серы (рис. 96)¹. Катионы цинка, так же как и в структуре сфалерита, занимают половину тетраэдрических пустот одной ориентации. Близость кристаллических структур этих минералов, соотносящихся как политипные модификации, обуславливает и близость ряда физических свойств (уд. веса, твердости, цвета и др.). Существенные отличия вюрцита заключаются, естественно, в оптической анизотропии и форме встречающихся кристаллов. **Облик кристаллов** пирамидальный, короткостолбчатый или таблитчатый.

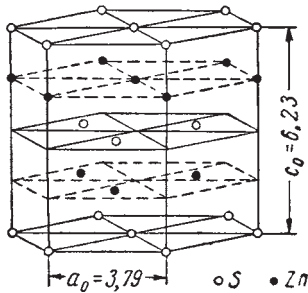


Рис. 96. Кристаллическая структура вюрцита

Цвет вюрцита, так же как и сфалерита, варьирует в зависимости главным образом от примеси Fe от светлого до бурого и черного. **Черта** соответственно меняется от бесцветной до бурой. **Блеск** алмазный.

Твердость 3,5–4. Хрупок. **Спайность** совершенная по призме $\{11\bar{2}0\}$ и несовершенная по $\{0001\}$. **Уд. вес** 4,0–4,1.

Диагностические признаки. В параллельно-шестоватых агрегатах можно отличить от сфалерита благодаря характеру спайности. В сплошных массах внешне неотличим от сфалерита. Оптическая анизотропия его может быть установлена только под микроскопом. По поведению перед паяльной трубкой и в кислотах неотличим от сфалерита.

Происхождение и месторождения. Является сравнительно редким минералом. В некоторых гидротермальных месторождениях, образовавшихся при низких температурах, встречается совместно со сфалеритом.

В очень незначительных количествах совместно со сфалеритом установлен в некоторых месторождениях Урала: *Блява, Яман-Касы*; на Алтае (*Николаевское*), в Якутии (*Правая Ударница*). В ближнем зарубежье установлен на территории Киргизии: *Ак-Тюз, Караваш* и Западной Украины: *Берегово*.

¹ В последнее время установлены редко встречающиеся природные политипные модификации вюрцита с 4-, 6- и 15-слойными плотнейшими упаковками.

Из иностранных месторождений наибольший минералогический интерес представляют следующие: концентрически-зональные колломорфные разности в Пршибраме (Чехия), хорошо образованные пирамидальные кристаллы месторождения *Бьютт* в Монтане (США), *Оруро* и *Потози* (Боливия) и др.

Самостоятельного практического значения этот минерал не имеет.

ГРИНОКИТ — CdS . Синоним: кадмиевая обманка. Редкий. Содержание Cd — 77 %. Иногда содержит индий.

Сингония гексагональная; дигексагонально-пирамидальный в. с. Пр. гр. та же, что и у вуртцита, $a_0 = 4,142$; $c_0 = 6,724$.

Редко встречающиеся мелкие кристаллы имеют бочонковидные или остропирамидальные формы. Обычно наблюдается в виде порошковатых и землистых примазок.

Цвет канареечно-желтый, оранжево-желтый, темно-оранжевый. **Черта** оранжево-желтая до кирпично-красной. **Блеск** алмазный.

Твердость 3–3,5. Хрупок. **Спайность** совершенная по $\{11\bar{2}0\}$. **Уд. вес** — 4,9–5,0.

Диагностические признаки. От сходных с ним аурипигмента As_2S_3 , реальгара AsS и вульфенита $\text{Pb}[\text{MoO}_4]$ отличается по поведению п. п. тр. (при сильном прокаливании с содой дает красно-бурый налет CdO). При растворении гринокита в кислотах чувствуется сильный запах H_2S . Реакция на кадмий производится со спиртовым раствором дифенилкарбазида на фильтровальной бумаге.

Происхождение и месторождения. Наблюдается в ассоциации с кадмийсодержащим сфалеритом или вурцитом. Значительные скопления гринокита до сих пор не наблюдались.

В виде мельчайших кристалликов в пустотах на халькопирите и галените был встречен в колчеданной залежи *Сибавевского* месторождения (Ю. Урал), очевидно, как экзогенный минерал. Отмечен также в *Дукатском* месторождении (Магаданская область).

В ближнем зарубежье встречался в зоне окисления ряда месторождений: *Кызыл-Эспе* (Центральный Казахстан), *Гайнах-Кан*, *Кан-Сай*, *Оби-сорбух* (Таджикистан).

Из месторождений зарубежных стран должны быть отмечены *Пршибрам* (Чехия), *Фриденсвил* в Пенсильвании (США) и др.

О применении кадмия см. сфалерит.

КИНОВАРЬ — $\alpha\text{-HgS}$. Предполагают, что название перешло из Индии, где так называются красная смола и «кровь дракона». Кубическая, менее распространенная модификация $\beta\text{-HgS}$ носит название *метациннабарит*; для него характерны выделения в виде мелких черных, просвечивающих красным цветом тетраэдрических кристаллов, внешне схожих со сфалеритом.

Химический состав. Hg — 86,2 % S — 13,8 %. Посторонние элементы обычно связаны с механическими примесями.

Сингония тригональная; тригонально-трапецоэдрический в. с. L^33L^2 . Пр. гр. $P3_12(D_3^4)$ или $P3_22(D_3^6)$. $a_0 = 4,16$; $c_0 = 9,54$. **Кристаллическая структура** имеет гексагональный облик. В целом ее можно рассматривать как искаженную структуру NaCl с координационным числом 6 (точнее — 2+4, как для Hg, так и для S). Особенностью кристаллического строения являются непрерывные спиральные цепи S—Hg—S, характеризующиеся ковалентной связью между ионами и вытягивающиеся параллельно оси с (по правой или левой винтовой оси), что сказывается на сильно выраженной способности вращения плоскости поляризации. Более слабая связь между этими цепочками-молекулами обуславливает отчетливую спайность по призме $\{10\bar{1}0\}$.

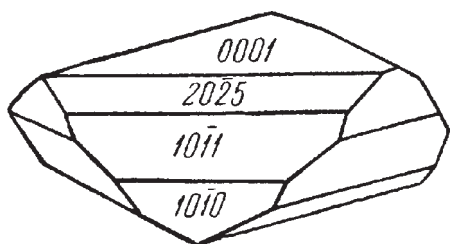


Рис. 97. Кристалл киновари

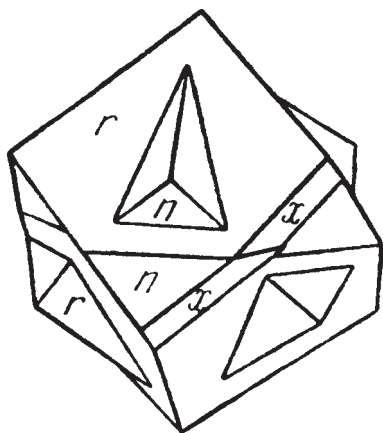


Рис. 98. Двойник киновари $r \{10\bar{1}1\}$,
 $n \{20\bar{2}1\}$, $x \{42\bar{6}3\}$

Облик кристаллов. Киноварь встречается в виде мелких толстотаблитчатых по (0001) или ромбоэдрических кристаллов с гранями $\{10\bar{1}1\}$, $\{20\bar{2}5\}$ и др. (рис. 97), иногда с гранями трапецоэдра. Характерные двойники прорастания по (0001) (рис. 98). **Агрегаты.** Гораздо чаще наблюдается в виде вкрапленных неправильных по форме зерен, иногда в сплошных массах, а также в виде порошковатых примазок и налетов. Так называемая «печенковая руда» представляет собой скрытокристаллические массы, богатые посторонними землистыми и органическими примесями.

Цвет киновари красный, иногда с свинцово-серой побежалостью. **Черта** красная. **Блеск** сильный полуметаллический. Полупрозрачна.

Твердость 2–2,5. Хрупка. **Спайность** по $\{10\bar{1}0\}$ довольно совершенная. **Уд. вес** 8,09. **Прочие свойства.** В отличие от метациннабарита киноварь не проводит электричества.

Диагностические признаки. Киноварь довольно легко узнается по красному цвету, низкой твердости, высокому удельному весу и поведению п. п. тр.

П. п. тр. на угле возгоняется без остатка. Испарение начинается с температуры 200 °С. При нагревании в закрытой трубке образуется черный возгон, состоящий частью из кубической HgS, частью из металлической ртути, а также налета серы. При нагревании в открытой трубке, т. е. в присутствии

кислорода, образуется металлическая ртуть, осаждающаяся на холодных стенках трубки в виде мельчайших шариков, по реакции: $\text{HgS} + \text{O}_2 = \text{Hg} + \text{SO}_2$. На этом основаны заводские методы получения ртути.

Растворяется в царской водке. Хлор вообще разлагает киноварь. Разлагается в растворах сульфидов едких щелочей; HNO_3 и H_2SO_4 не действуют.

Происхождение и месторождения. Месторождения киновари относятся исключительно к числу *гидротермальных*, образовавшихся при низких температурах. Известны примеры отложения киновари из горячих щелочных растворов, выходящих на поверхность земли (таковы, например, источники Стимбот в Неваде и Салфор-Бэнк в Калифорнии, США). Из рудных минералов в ассоциации с киноварью встречаются: часто антимонит (Sb_2S_3), пирит, марказит, реже арсенопирит ($\text{Fe}[\text{AsS}]$), реальгар (As_4S_4), иногда сфалерит, халькопирит и др. Из нерудных минералов, сопровождающих выделения киновари, распространены обычно кварц, кальцит, нередко флюорит, барит, иногда гипс и др.

В зонах окисления ртутных месторождений как вторичные образования встречаются: метациннабарит в виде черных пленок, самородная ртуть и изредка хлориды ртути. Вообще же киноварь в окислительной обстановке в отличие от многих других сульфидов довольно устойчива. Этим обстоятельством обуславливается тот факт, что она нередко присутствует в россыпях, при промывке которых благодаря высокому удельному весу улавливается в шлихах.

Несколько средних по запасам месторождений известно на Чукотке — *Палянское* и *Пламенное*; в Корякии — *Тамватней*; в Якутии — *Звездочка*; в Горном Алтае — *Акташ*. Ряд небольших месторождений известен на Кавказе. Из них минералогический интерес представляет *Хидеишленское*, в котором киноварь ассоциирует с ярко-красным реальгаром AsS .

Более значительные месторождения установлены в Средней Азии, главным образом вдоль северных предгорьев Алайского и Туркестанского хребтов: *Хайдарканское* и *Чаувайское* (Киргизия). Киноварь находится здесь в ассоциации с кварцем, антимонитом, флюоритом, кальцитом, баритом и другими минералами в виде мелких зерен в рудных брекчиях. Наиболее крупным месторождением киновари в Восточной Европе является *Никитовское* (Донбасс, Украина). Здесь она встречается в виде вкрапленности и жилок в ассоциации с кварцем, антимонитом, арсенопиритом и изредка пиритом, преимущественно среди песчаников.

Из прочих иностранных месторождений большой известностью пользуются крупные месторождения *Альмаден* (Испания), *Идриа* (Югославия) и *Нью-Идриа* в Калифорнии (США).

Практическое значение. Является почти единственным источником получения ртути. Самородная ртуть в природе встречается сравнительно редко. Ртуть употребляется преимущественно для амальгамации золота при добыче его из коренных руд, для изготовления химикалий, гремучей ртути $\text{Hg}(\text{CNO})$ — взрывчатого вещества для детонаторов и в физических приборах.

4. Семейство пирротина

В этой группе объединены соединения металлов VIII группы периодической системы элементов (в частности Fe, Ni и Co) с S, As и Sb с общей формулой AX (или близкими к ней).

Здесь мы рассмотрим следующие минералы: группа пирротина, никелин, миллерит и пентландит.

ГЕКСАПИРРОТИН — Fe_{1-x}S (чаще всего $x = 0,1-0,2$). Иногда формулу его обозначают в виде FeS, что соответствует *троилиту*, встречающемуся исключительно в метеоритах и в восстановительных парагенезисах совместно с алмазом, самородным железом и т. п. Название происходит от греч. *гекса* — шесть, гексагональный и *пиррос* — огнецветный.

КЛИНОПИРРОТИН — Fe_7S_8 . Два этих вида не всегда просто различить, поэтому часто в литературе применяется нейтральный групповой термин «пирротин». Синоним: магнитный колчедан.

Химический состав. Против формулы FeS в пирротинах практически всегда наблюдается «избыточное» содержание серы: вместо 36,4 % оно доходит до 39–40 %. Из примесей иногда присутствуют в незначительных количествах Cu, Ni, Co, изредка Mn, Zn и др. (первые три металла — главным образом за счет включений халькопирита и пентландита).

Сингония троилита и гексапирротина гексагональная; дигексагонально-дипирамидальный в. с. L^66L^27PC . Для гексапирротининов отмечено несколько политипных разновидностей, большинство его модификаций устойчивы при температурах выше 300–350 °С. Пр. гр. $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$. $a_0 = 6,872$; $c_0 = 11,444$ (с увеличением x величина c возрастает). Кристаллическая структура пирротининов характеризуется гексагональной плотноупакованной структурой типа никелина (см. ниже).

Как показывают рентгенометрические исследования, избыток (против формулы FeS) серы не может быть объяснен тем, что добавочные крупные ионы S^{2-} входят куда-то в промежутки в кристаллической структуре пирротина, так как для этого в ней нет достаточных по размерам пустот. Можно предположить, что либо ионы S^{2-} частично заменяют ионы железа, либо при постоянном числе анионов S^{2-} некоторые места катионов Fe остаются незанятыми.

К решению этого вопроса подошли путем сопоставления вычисленных удельных весов для обоих вариантов. На рисунке 99 изображены две кривые: верхняя кривая показывает вычисленные значения удельных весов при предположении, что ионы S частично заменяют ионы Fe; нижняя — для другого варианта, когда часть мест для ионов Fe остается незанятой; кружками показаны значения удельных весов реально существующих в природе разновидностей пирротина. Сравнивая эти данные, легко убедиться в том, что второе предположение оказывается правильным. В таком случае следует допустить, что для погашения общего отрицательного заряда анионов S^{2-} часть ионов железа должна иметь не двухвалентный,

а трехвалентный положительный заряд. Таким образом, намечается дефектный изоморфизм вычитания по схеме $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}$.

Действительно, вакансии в позициях железа установлены в большинстве пирротинов, при этом в случае статистического их распределения мы имеем гексагональную высокосимметричную модификацию, а по мере спада температуры происходит постепенное упорядочение вакансий и, как следствие, снижение симметрии до моноклинной (пр. группа $F2/d$) и кратное увеличение параметров решетки. Для клинопирротина также характерны разновидности в связи с политипией.

Облик кристаллов. Кристаллы вообще редки. Обычно они имеют таблитчатый, реже столбчатый или пирамидальный облик (рис. 100 и 101) с наиболее часто встречающимися гранями пинакоида $\{0001\}$, призмы $\{10\bar{1}0\}$, дипирамид $\{10\bar{1}1\}$, $\{20\bar{2}1\}$ и др. Двойники редки по $(10\bar{1}1)$. Обычно встречается в сплошных массах или в виде вкрапленных зерен неправильной формы.

Цвет пирротина кремовый до серого с бронзово-желтым оттенком, часто с бурой побелальностью. **Черта** серовато-черная. **Блеск** металлический.

Твердость 4. Довольно хрупок. **Спайность** несовершенная по $\{10\bar{1}0\}$. Кроме того, иногда наблюдается отдельность по $\{0001\}$. **Уд. вес** 4,58–4,70.

Прочие свойства. Ферромагнитны практически все клинопирротины, гексапирротин часто оказывается немагнитным, что верно относительно всех троилитов. Хороший проводник электричества.

Диагностические признаки. Характерными для минералов этой группы являются их цвет и часто устанавливаемые магнитные свойства.

П. п. тр. сплавляется в черную магнитную массу. В HNO_3 и HCl разлагается с трудом, что резко отличает пирротины от троилита (FeS).

Происхождение и месторождения. Пирротин в сравнительно редких случаях является высокотемпературным минералом. Образование его, так же как и пирита ($\text{Fe[S}_2\text{]}$), зависит не столько от температуры, сколько от концентрации ионов

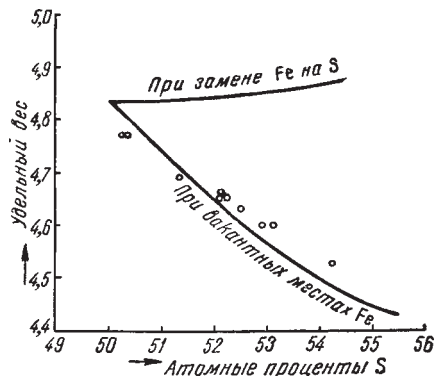


Рис. 99. Кривыми показаны вычисленные удельные веса. Кружками изображены удельные веса, установленные для пирротина в действительности

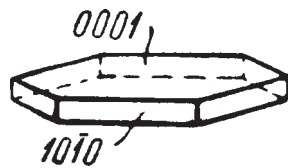


Рис. 100. Таблитчатый кристалл пирротина

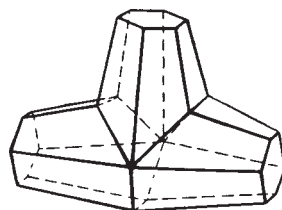


Рис. 101. Двойник пирротина

серы в растворах: при высокой концентрации S^{2-} железо выделяется в виде дисульфида ($Fe[S_2]$), при пониженной — в виде моносульфида (FeS).

Пирротин распространен почти исключительно в эндогенных месторождениях и в различных генетических типах.

1. Довольно широким распространением он пользуется в основных изверженных породах, главным образом в норитах, иногда в габбро-диабазе. В них среди сульфидных скоплений он является главным минералом, встречаясь в тесной ассоциации с пентландитом и халькопиритом (месторождения медно-никелевых сульфидных руд: *Норильская* группа, *Печенга* и *Мончегорское* на Кольском полуострове). За рубежом крупнейшим аналогом является *Садбери* (Канада).

2. В контактово-метасоматическом типе месторождений иногда образует значительные скопления, главным образом у границы с известняками. В парагенезисе с ним в этих месторождениях встречаются халькопирит, пирит, магнетит, черный сфалерит, арсенопирит, иногда касситерит (SnO_2), шеелит ($Ca[WO_4]$), кальцит, кварц и др. Все они образуются в более позднюю стадию процесса скарнообразования. Из контактово-метасоматических месторождений укажем на *Башмаковское* и *Богословское* — в группе Турьинских рудников (Сев. Урал).

3. В ряде типичных гидротермальных месторождений (например, *Дальнегорское* в Приморье) наблюдается в ассоциации со сфалеритом, галенитом, халькопиритом, касситеритом, арсенопиритом, железистыми хлоритами, карбонатами и др. Среди этих минералов пирротин принадлежит к числу наиболее поздних. В друзовых пустотах хорошо образованные кристаллы его обычно наблюдаются наросшими на кристаллах таких более ранних минералов, как сфалерит, кварц, кальцит и др.

4. Редкие находки своеобразных выделений пирротина были сделаны среди осадочных образований в ассоциации с сидеритом (*Керченское* месторождение железа, Украина), а также в фосфоритовых желваках.

На поздних стадиях гидротермального процесса, при росте активности серы, пирротин замещается сначала метастабильным марказитом, а затем пиритом. При выветривании в зоне окисления он является наиболее легко разлагающимся сульфидом. Первоначально образуется сульфат закиси железа, который в присутствии кислорода переходит в сульфат окиси железа. Последний, гидролизуясь, дает нерастворимые гидроокислы железа (лимонит) и свободную серную кислоту, переходящую в раствор.

Практическое значение. Залежи сплошных пирротиновых руд, не содержащих других металлических полезных ископаемых, имеют ограниченное промышленное значение. Как сырье для серноокислотного производства эти руды значительно уступают пиритовым. Содержание в них серы обычно не превышает 30–32 %, тогда как в пиритовых оно достигает 45–50 %.

НИКЕЛИН — NiAs. Синоним: красный никелевый колчедан.

Химический состав. Ni — 43,9 %; As — 56,1 %. Примеси: Fe (до 2,7 %), S (до 5 %), иногда Sb и Co. Обычно наблюдаемые широкие колебания

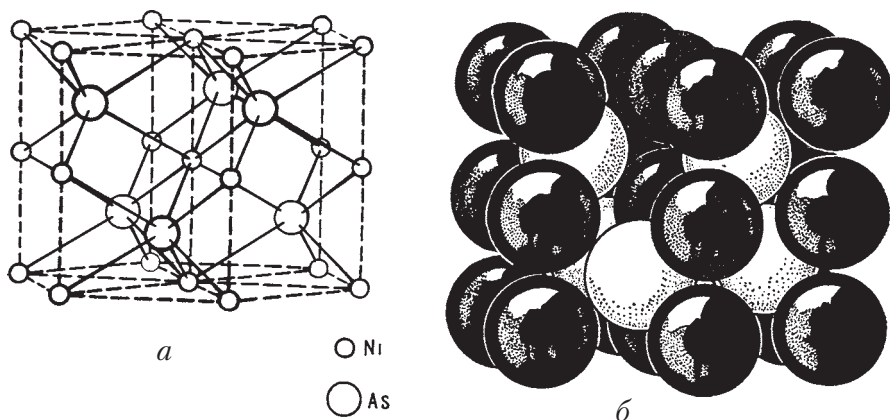


Рис. 102. Кристаллическая структура никелина.

a — места расположения центров атомов никеля и мышьяка;
б — кристаллическая структура, изображенная в виде шаров

в составе никелина часто обусловлены примесями посторонних минералов, обнаруживаемыми под микроскопом.

Сингония гексагональная; дигексагонально-дипирамидальный в. с. L^6L^27PC . Пр. гр. $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$. $a_0 = 3,616$, $c_0 = 5,020$. **Кристаллическая структура** характеризуется гексагональной структурой с плотнейшей упаковкой атомов мышьяка и заполнением всех октаэдрических пустот атомами никеля (рис. 102*a*). Она может быть получена также из примитивной гексагональной упаковки атомов никеля заполнением половины из числа тригональных призм атомами мышьяка (рис. 102*б*). Таким образом, каждый атом мышьяка окружен шестью атомами никеля по тригональной призме, а каждый атом никеля — шестью атомами мышьяка по октаэдру. Кроме того, каждый атом никеля близок к двум другим атомам никеля (по вертикали), являющимся также его ближайшими соседями. Этим объясняется особенность кристаллических структур подобного типа, которая выражается в том, что связь атомов в данных структурах отчасти обладает признаками ионной, а отчасти, металлической связи. Это сказывается не только на повышении таких свойств, как отражательная способность, электропроводность и др., но также на некотором непостоянстве состава соединений, кристаллизующихся в структуре этого типа.

Облик кристаллов. Кристаллы встречаются очень редко, притом в неясно образованных формах, с господствующими гранями $\{10\bar{1}0\}$. Обычно встречается в сплошных массах, иногда в почковидных, дендритовых и других формах.

Цвет никелина бледный медно-красный с желтоватым оттенком. **Черта** буровато-черная. **Блеск** металлический.

Твердость 5. Хрупок. **Спайность** несовершенная по $\{10\bar{1}0\}$. **Уд. вес** 7,6–7,8. Хороший проводник электричества.

Диагностические признаки. Весьма характерны бледный медно-красный цвет, металлический блеск и относительно высокая твердость, а также налеты зеленых охр аннабергита.

П. п. тр. на угле плавится в блестящий хрупкий королек, причем издает сильный чесночный запах. В закрытой трубке при сильном накаливании на холодных стенках образуется зеркало мышьяка. Раствор в HNO_3 имеет яблочно-зеленый цвет, от прибавления аммиака раствор становится голубым. С диметилглиоксимом дает густой розовый осадок.

Происхождение и месторождения. Чаще всего встречается в *гидротермальных* жильных месторождениях, иногда в значительных количествах в виде вкрапленности или сплошных масс. В парагенезисе с ним нередко наблюдаются диарсениды никеля — хлоантит, раммельсбергит, иногда самородный висмут, самородное серебро и др.

В процессе выветривания за счет никелина образуется ярко-зеленый минерал аннабергит — $\text{Ni}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

В России наиболее интересные находки никелина были сделаны в *Бериккульском* золоторудном месторождении в Кемеровской области (Западная Сибирь). Вместе с другими арсенидами никеля (раммельсбергитом, герсдорфитом и др.) наблюдался в виде сплошных масс неправильной гнездообразной формы в прожилках карбонатов. Никелин, совместно с диарсенидами и сульфоарсенидами никеля и кобальта, слагает концентрически-зонные почковидные агрегаты с поздним доломитом на месторождении *Хову-Аксы* (Тува). В *Белореченском* месторождении (Краснодарский край) никелин с раммельсбергитом и урановыми чернями формирует ветвистые сфероидолитовые дендриты, заключенные в карбонатный жильный материал.

Из иностранных следует отметить некоторые жильные гидротермальные месторождения *Рудных гор* (Саксония) так называемой кобальто-никелево-серебряной формации с самородным висмутом (тип Шнееберг) и затем известное месторождение *Кобальт* в Онтарио (Канада). Здесь он наблюдается в ассоциации с сульфидами и арсенидами никеля и кобальта, а также самородным серебром и другими минералами.

Практическое значение. Никелинсодержащие руды при значительных запасах могут являться важной промышленной рудой.

МИЛЛЕРИТ — NiS . Синоним: волосистый колчедан.

Химический состав. Ni — 64,7 %, S — 35,3 %. Из примесей присутствуют Fe (до 1–2 %), Co (до 0,5 %), Cu (до 1 %).

Сингония тригональная: дитригонально-скеленоэдрический в. с. $I_6^3L^23PC$. Пр. гр. $R3m(C_{3v}^5)$. $a_0 = 9,60$; $c_0 = 3,15$. **Кристаллическая структура** отлична от структуры пирротина и искусственной модификации NiS (тип никелина с координационным числом 6). Структура этой модификации с координационным числом 5 (промежуточным между высокотемпературной модификацией NiS и пентландитом) очень сложная. Основной ее мотив представляет собой пустотелую тригональную призму, стенки

которой сложены имеющими общие вершины и ребра полуоктаэдрами NiS_5 . Квадратные основания полуоктаэдров обращены внутрь призм таким образом, что атомы никеля выступают внутрь призмы в направлении к ее оси и сближаются на расстояния, достаточно малые для того, чтобы атомы никеля могли вступить в металлическую связь друг с другом.

Облик кристаллов. Обычно кристаллы имеют игольчатую форму с грубой продольной штриховкой. **Агрегаты.** Часто встречается в радиально-лучистых, волосистых агрегатах. По этому признаку и назывался раньше волосистым колчеданом.

Цвет миллерита латунно-желтый, иногда с радужной побежалостью. **Черта** зеленовато-черная. **Блеск** сильный металлический.

Твердость 3–4. Хрупок. Волосистые кристаллы несколько упруги. **Спайность** совершенная по $\{1011\}$ и $\{0112\}$. **Уд. вес** 5,2–5,6. **Прочие свойства.** Хороший проводник электричества (следствие делокализации электронов в металлической связи Ni–Ni).

Диагностические признаки. Очень характерны часто встречающиеся игольчатые формы и радиально-лучистые агрегаты латунно-желтого цвета. В тех случаях, когда он встречается в неправильной формы зернах или массах, без проверки химическим путем содержания в нем никеля и серы определить его бывает очень трудно.

П. п. тр. на угле плавится с образованием блестящего кипящего королька. В восстановительном пламени в конце концов дает плотную металлическую слабомагнитную массу никеля. В HNO_3 и царской водке растворяется, окрашивая раствор в зеленый цвет (в данном случае обусловленный никелем), выделяя серу. Наблюдается весьма характерная реакция на никель с диметилглиоксимом.

Происхождение и месторождения. Принадлежит к числу сравнительно редко встречающихся в природе минералов и в подавляющем большинстве случаев является типичным образованием *гидротермального* происхождения.

Иногда встречается в месторождениях медно-никелевых сульфидных руд как позднейший гидротермальный минерал, развивающийся за счет пентландита, в частности — в месторождениях *Норильской* группы.

В типичных жильных гидротермальных месторождениях скопления его наблюдаются в ассоциации с другими никелевыми и кобальтовыми минералами, представленными главным образом сернистыми и мышьяковистыми соединениями. В этих случаях наблюдается в лучистых агрегатах в парагенезисе с линнеитом, герсдорфитом, галенитом, флюоритом, кальцитом, кварцем и др.

На территории России минералогическое значение имеют находки в районе *Березовского* золоторудного месторождения на Урале в виде лучистых или сноповидных агрегатов в тонких карбонатных жилках среди лиственитов (метасоматически измененных ультраосновных пород).

Игольчатые кристаллы и их пучки с Сг-хлоритами и кальцитом находятся в пустотах минерализованных уваровитом трещин альпийского типа в сплошных хромитовых рудах *Сарановского* месторождения на Северном Урале.

Из иностранных наибольшей известностью пользуются месторождения *Рудных* гор (Саксония), в частности *Фрайберг*, *Шнееберг* и др., где миллерит ассоциирует с другими сульфидами никеля и кобальта, а также с галенитом, кальцитом, флюоритом и пр. Тонколучистые агрегаты миллерита известны в каменноугольном месторождении *Кладно* (Чехия).

Практическое значение. Как один из наиболее богатых никелем минералов представляет несомненный интерес для промышленности цветных металлов даже в тех случаях, когда наблюдается редко вкрапленным в породе или руде, особенно если находится в ассоциации с другими никелевыми или кобальтовыми минералами.

ПЕНТЛАНДИТ — $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$. Синоним: железоникелевый колчедан.

Химический состав непостоянный. Соотношение между Fe и Ni обычно 1 : 1. Постоянно присутствует кобальт в количестве от 0,4 до 2,5 % (иногда больше) в виде изоморфной примеси к никелю, иногда — серебро.

Сингония кубическая; гексаоктаэдрический в. с. $3L^4 4L_6^3 6L^2 9PC$. Пр. гр. $Fm\bar{3}m(O_h^5)$. $a_0 = 10,02$. В хорошо образованных кристаллах в природе до сих пор не был встречен. В виде неправильной формы зерен и включений распространен в пирротиновых рудах магматических месторождений типа Норильска и Садбери. **Кристаллическая структура.** Анионы серы образуют плотнейшую кубическую упаковку. Катионы железа и никеля в основном заполняют половину тетраэдрических пустот (по числу анионов серы), а другая часть их (в соответствии с химической формулой) — одну восьмую октаэдрических пустот. Атомы металла в структуре склонны к образованию изометричных гроздьевидных обособлений (кластеров) с осуществлением металлической связи.

Цвет пентландита бронзово-желтый до серого, несколько светлее, чем пирротина. **Черта** зеленовато-черная. **Блеск** металлический.

Твердость 3–4. Хрупок. **Спайность** совершенная по октаэдру {111}, излом ступенчатый. **Уд. вес** 4,5–5. **Прочие свойства.** Магнитностью не обладает. Хороший проводник электричества.

Диагностические признаки. Макроскопически установить пентландит крайне трудно, так как он обычно встречается в виде мельчайших выделений среди пирротиновой массы. Лишь крупные зерна можно узнать по несколько более светлому оттенку по сравнению с пирротинном и хорошо выраженной спайности.

П. п. тр. сплавляется в черный магнитный шарик. HNO_3 растворяет его, окрашиваясь в зеленый цвет. Прибавление NH_4OH вызывает выпадение бурого осадка гидроокиси железа. С диметилглиоксимом дает резко выраженную реакцию на никель.

Происхождение и месторождения. Встречается почти постоянно в парагенетической ассоциации с пирротином и халькопиритом, но только в тех сульфидных рудах, которые генетически связаны с основными и ультраосновными изверженными породами (габбро-норитами, перидотитами и др.). Парагенезис этих трех минералов в указанных породах настолько характерен, что достаточно бывает установить в них более легкоопределяемые минералы — пирротин и халькопирит, чтобы получить уверенность в том, что при тщательном микроскопическом изучении может быть обнаружен и пентландит, имеющий важное промышленное значение. В небольших количествах встречаются также магнетит и минералы платины: сперрилит — $\text{Pt}[\text{As}_2]$, палладистая платина, куперит — PtS , брэггит — $(\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni})\text{S}$ и др.

В зоне окисления за счет никелевых сульфидов образуется легко растворимый в воде сульфат никеля, нередко наблюдаемый в пустотах и на стенках выработок в виде бледно-зеленых сталактитов и кристаллических корочек состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (*моренозит*) или $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*пётгерсит*).

На территории России известны крупнейшие залежи пентландитсодержащих медно-сульфидных руд в *Норильске*, *Мончегорске* и в *Печенге*.

Одно из крупнейших месторождений таких руд, известное под названием *Садбери*, находится в Канаде (у оз. Онтарио). Рудные тела в виде крупных залежей и жил располагаются в низах магматического массива, сложенного основными породами (норитами, габбро и др.), а также в подстилающих породах метаморфического комплекса. Эти руды содержат 1–5 % Ni, 2–3 % Cu и платиновые металлы.

Практическое значение. Пентландитсодержащие руды являются главным источником выплавляемого никеля. Около 90 % мировой продукции никеля извлекается из медно-никелевых сульфидных руд. Кроме никеля из этих руд извлекаются также кобальт, медь, серебро, металлы платиновой группы и в небольших количествах селен и теллур.

Никель применяется для изготовления специальных инструментов, посуды, как составная часть многих важных в техническом отношении сплавов (нейзильбер, никелевая сталь, сплавы с медью и цинком для остатков, монет и др.), для получения соединений, применяемых для никелирования, и т. д.

5. Группа халькопирита

В этой группе опишем сложные сульфиды Cu, Fe и Sn — халькопирит и станнин, — кристаллизующиеся в тетрагональной сингонии. По кристаллической структуре они близки к сфалериту, но по физическим свойствам сильно отличаются от него. В сфалерите они иногда встречаются в виде мельчайших включений как продукты распада ограниченного твердого раствора, что может быть объяснено именно близостью кристаллических структур, особенно при высоких температурах. Сфалерит, в свою очередь, в виде продуктов распада твердых растворов наблюдается также в станнине.

Здесь же опишем еще один сложный сульфид меди и железа — борнит, по ряду свойств близкий к халькопириту, с которым он способен образовывать широкие изоморфные смеси, распадающиеся при охлаждении, а также кубанит.

ХАЛЬКОПИРИТ — CuFeS_2 . Название образовано от греч. *халькос* — медь, *пирос* — огонь. Синоним: медный колчедан.

Химический состав. Cu — 34,57 %, Fe — 30,54 %, S — 34,9 %. Данные химических анализов обычно очень близки к этим цифрам. В качестве примесей в ничтожных количествах иногда присутствуют Ag, Au и др.

Сингония тетрагональная; тетрагонально-скеленоэдрический в. с. $L_4^2L^22P$. Пр. гр. $I42d(D_{2d}^{12})$. $a_0 = 5,24$; $c_0 = 10,30$. $a : c = 1 : 1,9705$.

Кристаллическая структура характеризуется сравнительно простой тетрагональной решеткой (рис. 103), производной от кубической гранецентрированной. Элементарная ячейка халькопирита состоит как бы из удвоенной по высоте ячейки типа сфалерита (ср. с рис. 94). Так же как и в сфалерите, каждый ион серы окружен четырьмя металлическими ионами в углах тетраэдра — меди и железа, располагающимися в каждом слое в определенном порядке. В первом и пятом катионных слоях, т. е. на верхней и нижней гранях тетрагональной призмы (рис. 103а) по углам квадрата располагаются ионы Fe, а в середине — Cu. В третьем слое (в середине призмы), наоборот, по углам квадрата ионы Cu, а в середине его — Fe. Во втором и четвертом слоях два иона Cu перекрещиваются с двумя ионами Fe, причем под катионами Cu второго слоя располагаются катионы Fe, и наоборот. Все тетраэдрические группировки ориентированы одинаково (рис. 103б), чем и обуславливается гемимедризм кристаллов. В отличие

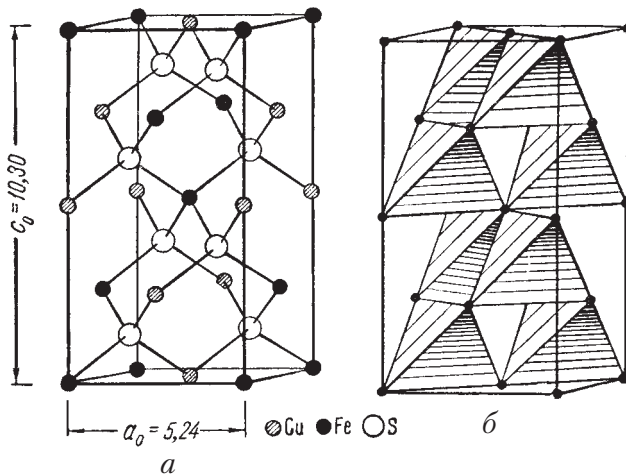


Рис. 103. Кристаллическая структура халькопирита
а — расположение центров атомов меди, железа и серы;
б — та же структура, изображенная в виде тетраэдров

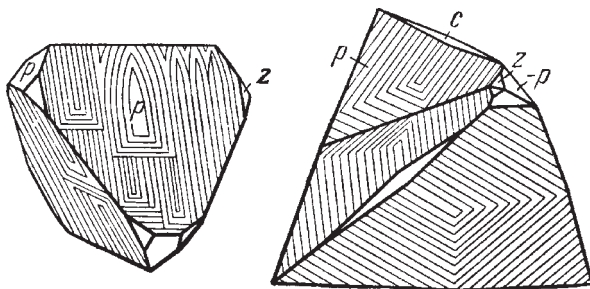


Рис. 104. Тетраэдрический кристалл и двойник халькопирита: $p \{112\}$, $z \{011\}$, $c \{001\}$

от сфалерита халькопирит обладает непрозрачностью, явным металлическим блеском и отсутствием совершенной спайности.

Облик кристаллов. Кристаллы редки и встречаются только в друзовых пустотах. Чаще всего они имеют псевдооктаэдрический с комбинациями $\{112\}$ и $\{112\}$ или тетраэдрический облик (рис. 104), реже скаленоэдрический и др. Грани основного тетраэдра матовые или покрыты штрихами, а отрицательного — гладкие. Двойники часты по (112) , реже (102) и другим законам. **Агрегаты.** Обычно встречается в сплошных массах и в виде неправильной формы вкрапленных зерен. Известны также колломорфные образования в почковидных и гроздевидных формах.

Цвет халькопирита латуноно-желтый, часто с темно-желтой или пестрой побежалостью. **Черта** черная с зеленоватым оттенком, местами металлически блестящая. Непрозрачен. **Блеск** сильный металлический.

Твердость 3–3,5. Довольно хрупок. **Спайность** несовершенная по $\{101\}$. **Уд. вес** 4,1–4,3.

Диагностические признаки. Довольно легко узнается по характерному цвету, твердости, резко отличающейся от пирита, который в изломе часто бывает покрыт побежалостью, похожей на цвет халькопирита. Миллерит в неправильной формы зернах также бывает похож на халькопирит, но обладает более сильным блеском и богат никелем.

П. п. тр., растрескиваясь, сплавляется в магнитный шарик. С содой на угле дает королек меди. В закрытой трубке обнаруживает возгон серы. В HNO_3 постепенно разлагается с выделением серы.

Происхождение и месторождения. В природе халькопирит может образовываться в различных условиях.

Как спутник пирротина он часто встречается в *магматогенных* месторождениях медно-никелевых сульфидных руд в основных изверженных породах в ассоциации с пентландитом, магнетитом, иногда кубанитом и др.

Наиболее широко развит в типичных *гидротермальных* жильных и метасоматических (в том числе и контактово-метасоматических) месторождениях. Он обычно ассоциирует с пиритом, пирротинном, сфалеритом, галенитом, блеклыми рудами и многими другими минералами. Из нерудных

минералов в этих месторождениях встречаются кварц, кальцит, барит, различные по составу силикаты и др.

При *экзогенных* процессах халькопирит образуется очень редко среди осадочных пород в условиях сероводородного брожения при разложении органических остатков и притоке меденосных растворов. Наблюдались явления замещения им древесины и организмов (наряду с халькозином и марказитом).

В процессе выветривания халькопирит, разрушаясь химически, дает сульфаты меди и железа. Растворимый сульфат меди при взаимодействии с CO_2 или с карбонатами в присутствии кислорода и воды образует малахит и азурит; с гидрозолями SiO_2 — хризоколлу; при взаимодействии с различными кислотами, образующимися в зоне выветривания, — разнообразные соли: арсенаты, фосфаты, ванадаты, иногда хлориды и др. В условиях очень сухого климата в зоне окисления сохраняются также различные сульфаты меди, легко растворимые в просачивающихся поверхностных водах.

Псевдоморфозы по халькопириту, т. е. замещение его вторичными сульфидами меди — борнитом, халькозином и ковеллином, широко распространены в зонах вторичного сульфидного обогащения медных месторождений.

Халькопирит в качестве спутника в тех или иных количествах встречается почти во всех гидротермальных месторождениях самых различных сульфидных руд. В рудах многих месторождений он является существенной составной частью и имеет самостоятельное промышленное значение. На территории России и ближнего зарубежья мы имеем представителей всех генетических типов месторождений, в которых халькопирит является главным минералом меди.

На Урале широко распространены так называемые колчеданные залежи, приуроченные к толщам большей частью метаморфизованных эффузивно-осадочных пород палеозойского возраста. Главным минералом (до 60–80 %) в рудах этих месторождений является пирит, с которым парагенетически связан халькопирит. К этому типу относится большая часть уральских месторождений. В некоторых залежах халькопирит тесно ассоциирует со сфалеритом. Таковы месторождения *Карпушинское*, *Сибайское*, *Левихинские* и др. Аналогичные по составу месторождения известны и в Закавказье.

К типу контактово-метасоматических месторождений в известняках относится группа *Турьинских* месторождений на Северном Урале и ряд месторождений *Минусинского* района на восточном склоне Кузнецкого Алатау (Хакассия). Парагенетически халькопирит здесь обычно связан с пиритом, иногда с пирротинном, магнетитом и другими минералами.

Интересный тип месторождений представляют собой крупные по размерам *Удоканское* (Забайкалье) и *Джезказганское* месторождения (в западной части Центрального Казахстана). Здесь халькопирит совместно

с борнитом и халькозином образует цемент в тонкозернистых песчаных. Считали, что эти минералы образовались из гидротермальных растворов путем замещения известковистого цемента между песчинками кварца, однако результаты исследований последних лет приводят к предположению о первоначально осадочном их происхождении.

Из иностранных месторождений отметим лишь некоторые: *Бингхэм* в штате Юта (США), *Чукикамата* (Чили), медистые песчаники в *Шабе* (бывш. Катанга, Демократическая Республика Конго) и к югу от нее — в Северной Родезии.

Практическое значение. Халькопиритсодержащие руды являются одним из главных источников меди. Промышленное содержание ее в таких рудах обычно колеблется в пределах 2–2,5 %.

Получаемая на металлургических заводах медь употребляется как в чистом виде, так и в виде сплавов (латуни, бронзы, томпака и др.). Главным потребителем меди является электропромышленность. Значительное количество ее расходуется в машиностроении, судостроении, изготовлении аппаратуры для химической промышленности, жилищном строительстве и т. д.

СТАННИН — $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. Синоним: оловянный колчедан.

Химический состав. Cu — 29,5 %, Fe — 13,1 %, Sn — 27,5 %, S — 29,9 %. Содержание по анализам: Sn — 22,0–27,7 %, Cu — 22,9–31,5 %, Fe — 4,7–23,3 %. Кроме того, присутствуют примеси Zn — 0,75–10,1 %, Sb — до 3 %, Cd — до 1,5 %, Pb — до 2 % и Ag — до 1 %.

Сингония тетрагональная; тетрагонально-скеленоэдрический в. с. $L^2_4L^2_2P$. Пр. гр. $I42d(D_{2d}^{12})$. $a_0 = 5,46$; $c_0 = 10,725$. $a : c = 1 : 1,966$. Редко встречающиеся мелкие кристаллы имеют кубический или тетраэдрический облик. По внешнему виду они очень близко напоминают кристаллы халькопирита. Обычно станнин наблюдается в виде неправильных зерен и сплошных масс. Кристаллическая структура аналогична структуре халькопирита (см. рис. 103), но в расположении катионов намечается следующий порядок: в первом и пятом слоях по вершинам квадрата ионы Sn, в центре — Fe; в среднем слое, наоборот, по вершинам ионы Fe, а в центре — Sn; четные слои (второй и четвертый) сложены ионами Cu. По расположению ионов кристаллическое строение станнина, как и халькопирита, следовательно, близкородственно с кристаллической структурой сфалерита.

Цвет станнина стально-серый с характерным оливково-зеленоватым оттенком (в свежем изломе). В случае обильных микроскопических включений халькопирита приобретает явно желтоватый оттенок. **Черта** черная. Непрозрачен. **Блеск** в свежем изломе металлический, но быстро тускнеет.

Твердость 3–4. Хрупок. **Спайность** несовершенная по {110} и {001}, наблюдается редко. **Уд. вес** 4,3–4,5.

Диагностические признаки. Типичным является цвет с характерным оливково-зеленоватым оттенком, по которому он сравнительно легко

отличается на глаз от блеклых руд, похожих на него по ряду признаков (твердости, хрупкости и др.).

П. п. гр. на угле плавится, белея с поверхности и образуя около самой пробы белый налет SnO_2 . Медь, железо и сера устанавливаются в нем химическими реакциями. В HNO_3 разлагается, выделяя серу и двуокись олова; раствор его приобретает синий цвет.

Происхождение и месторождения. Является сравнительно малораспространенным минералом и встречается в *гидротермальных* оловорудных месторождениях.

В вольфрамо-оловянных месторождениях он наблюдается в ассоциации с касситеритом (SnO_2), халькопиритом, арсенопиритом, вольфрамитом и другими минералами.

Гораздо чаще встречается в сфалерито-галенитовых и сфалерито-пирротиновых оловосодержащих рудах. В этих рудах парагенетически с ним очень тесно связаны сфалерит и халькопирит, а иногда пирротин, галенит и др. В ряде случаев устанавливаются явления замещения его касситеритом (SnO_2) и наоборот.

В зоне окисления легко разлагается с образованием в конечном счете лимонита и касситерита. Однако главная масса олова при этом переходит, по-видимому, в коллоидальный раствор, который впоследствии коагулирует и дает в результате землистые, губчатые или колломорфные стяжения касситерита.

На территории России станнин в очень незначительных количествах встречен во многих оловянно-вольфрамовых месторождениях, например в *Букуке* (Забайкалье) в ассоциации чаще всего с халькопиритом, в парагенезисе с касситеритом и сфалеритом в зернах размером до 1 см. Заметную роль играет в рудах олово-вольфрамового месторождения *Тигриное* (Приморье), где присутствует в кварцевых жилах с касситеритом, вольфрамитом, арсенопиритом и сфалеритом. Отмечается его присутствие и в свинцово-цинковых месторождениях, таких как *Синанча* (ныне Черемшаны) в Приморье.

Из иностранных — встречен в месторождении *Циновец* (бывш. Циннвальд в Рудных горах, Чехия), в значительных количествах в Южном Китае, в *Цихане* (о. Тасмания) и особенно во многих месторождениях *Боливии* (Ахота, Потози и др.).

Практическое значение. В большинстве случаев станнин встречается в незначительных количествах и потому не имеет такого важного промышленного значения, как касситерит.

БОРНИТ — Cu_5FeS_4 . Синоним: пестрая медная руда. В природных условиях образует ограниченные твердые растворы с халькопиритом, распадающиеся при понижении температуры. Этот процесс распада изучен экспериментальным путем.

Химический состав непостоянен. Теоретически, согласно химической формуле Cu_5FeS_4 , он должен быть следующим: Cu — 63,3 %, Fe — 11,2 %, S — 25,5 %.

S — 25,5 %. Однако состав борнита колеблется в значительных пределах, так как этот минерал способен содержать в себе в виде твердых растворов халькопирит и халькозин. Из других химических примесей часто наблюдается Ag.

Сингония кубическая; гексаоктаэдрический в. с. $3L^44L^3L^29PC$. Пр. гр. $Fd3m(O_h^7)$. $a_0 = 10,93$. Кристаллы встречаются исключительно редко. Обычно наблюдается в сплошных массах и в виде вкраплений. **Кристаллическая структура** борнита представляет собой усложненную кубическую плотноупакованную структуру с заполнением с тетраэдрических пустот. При понижении температуры проходит ряд полиморфных превращений через ромбоэдрическую к моноклинной модификации, при этом атомы металла упорядочиваются, а анионная упаковка искажается. Согласно рентгенометрическим данным, в кристаллической структуре борнита два сорта ионов меди занимают разные положения и химическая формула его, вероятно, имеет следующий вид: $2Cu_2S \cdot CuFeS_4 = (Cu_4CuFeS_4)$, т. е. четыре иона меди одновалентны, а пятый ион и ион железа двухвалентны.

Цвет борнита в свежем изломе темный медно-красный до оранжевого; обычно покрывается яркой пестрой (преимущественно синей) побежалостью. **Черта** серовато-черная. Непрозрачен. **Блеск** металлический до полуметаллического.

Твердость 3. Сравнительно хрупок, но несколько более пластичен, чем халькопирит. **Спайность** практически отсутствует. **Уд. вес** 4,9–5,0. **Прочие свойства.** Обладает электропроводностью.

Диагностические признаки. Легко узнается по цвету и пестрой синей побежалости, низкой твердости. По ярко-синим побежалостям можно ошибочно принять за ковеллин (при царапании ножом можно убедиться в истинном цвете минерала).

П. п. тр. сплавляется в магнитный шарик, а с содой на угле дает королек меди. В HNO_3 разлагается с выделением всплывающей серы.

Происхождение и месторождения. Встречающийся в природе борнит имеет как эндогенное, так и экзогенное происхождение.

Борнит *эндогенного* происхождения встречается в некоторых *гидротермальных* месторождениях. В ряде случаев он содержит микроскопические, обычно пластинчатые включения халькопирита, являющиеся продуктом распада твердого раствора. В парагенезисе с ним, кроме халькопирита, встречаются: эндогенный халькозин, галенит, сфалерит, пирит и др.

Экзогенный борнит широко бывает развит в *зонах вторичного сульфидного обогащения*. Как наиболее ранний вторичный сульфид он образуется метасоматическим путем, главным образом за счет халькопирита, в виде неправильных жилок, каемок или сплошных масс. Наблюдается во многих медносульфидных месторождениях, однако в значительных массах встречается редко. По сравнению с другими вторичными сульфидами меди является менее устойчивым, замещаясь более богатыми медью

халькозином и ковеллином. При разложении в зоне окисления по борниту образуются кислородные соединения: малахит, азурит, реже куприт и др.

На территории России эндогенный борнит в ассоциации с эндогенным халькозином встречался в ряде колчеданных залежей Ю. Урала: *им. III Интернационала*, *Дзержинское* месторождение (Карабашская группа) и др.

Широко распространен также в парагенезисе с халькопиритом в *Удоканском* месторождении (Забайкалье) и в *Джезказганском* меднорудном районе (Центральный Казахстан), в так называемых медистых песчаниках (о происхождении см. халькопирит).

Экзогенный борнит в значительных количествах встречается в зонах вторичного сульфидного обогащения почти во всех медносульфидных месторождениях, особенно если выветривание происходит в условиях умеренного климата.

Практическое значение. Так как борнит по сравнению с халькопиритом является значительно более богатым медью минералом, то даже вкрапленные борнитовые руды при наличии крупных запасов могут представлять несомненный промышленный интерес.

КУБАНИТ — CuFe_2S_3 . Ромбич. с. **Химический состав.** Cu — 22–24 %, Fe — 40–42 %, S — 34–35 %. **Цвет** очень похож на цвет пирротина, а иногда и халькопирита — бронзово-желтый. **Блеск** металлический. **Твердость** 3,5. **Спайность** отсутствует. **Уд. вес** 4,03–4,18. Сильно магнитен.

Парагенетически тесно связан с халькопиритом. Часто наблюдается в последнем в виде пластинчатых выделений, устанавливаемых под микроскопом и представляющих собой продукт распада твердых растворов. Впервые был встречен в золоторудных кварцевых жилах *Морро-Вело* в Минас-Жераис (Бразилия). В России известен в *Норильских* медно-никелевых сульфидных залежах, а также в магнетит-везувиан-диопсидовых скарнах *Люттико* (Сев. Приладожье).

6. Группа ковеллина

Здесь относятся простые по эмпирической химической формуле соединения, но обладающие сложным кристаллическим строением, согласно которому в составе минералов принимают участие два сорта ионов одного и того же элемента (как среди катионов, так и среди анионов). В связи с этим и химическая формула имеет более сложный вид. Здесь мы рассмотрим лишь один минерал — ковеллин.

КОВЕЛЛИН — CuS , или $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Cu}^-\text{S}_2$. Назван по фамилии итальянского минералога Ковелли. Синоним: медное индиго.

Химический состав. Cu — 66,5 %, S — 33,5 %. Химическими анализами устанавливаются примеси Fe, реже Se, Ag и Pb.

Сингония гексагональная; дигексагонально-дипирамидальный в. с. L^6L^27PC . Пр. гр. $R6_3/mmc(D_{6h}^4)$. $a_0 = 3,80$; $c_0 = 16,32$. Кристаллы встре-

чаются чрезвычайно редко и имеют вид мелких тонких табличек. **Кристаллическая структура.** Ковеллин обладает оригинальной слоистой гексагональной структурой (рис. 105). Структура, согласно результатам рентгеноструктурных исследований, оказалась гораздо более сложной, чем это можно было ожидать на основании прежней химической формулы — CuS . Характерно, что устанавливаются два вида ионов серы: единичные ионы S^{2-} и спаренные ионы $[\text{S}_2]^{2-}$. Эти комплексные ионы, состоящие из двух плотно примыкающих друг к другу ионов подобно тому, как это имеет место в кристаллической структуре пирита, с тем же расстоянием $\text{S}-\text{S}$, равным 2,05 Е (см. ниже рис. 115). Ионы меди тоже двух сортов: Cu^{1+} и меньших размеров Cu^{2+} . Каждый двухвалентный ион меди окружается тремя единичными ионами S^{2-} в виде равностороннего треугольника. Триады, соединенные друг с другом через вершины, слагают слои (черные на рис. 105) в кристаллической структуре ковеллина, ориентированные перпендикулярно к шестерной оси. Между такими слоями располагаются два слоя тетраэдров с одновалентными ионами Cu^{1+} в центре. При этом основания этих тетраэдров, обращенные друг к другу, соединены вертикально ориентированными спаренными ионами $[\text{S}_2]^{2-}$ (в середине, вверху и внизу рис. 105 они показаны в виде полых укороченных треугольных призм), а противостоящие им вершинки тетраэдров заняты единичными ионами S^{2-} , которые являются общими как для слоя треугольника, так и для вершинок следующего за ними слоя тетраэдров. Таким образом, в структуре ковеллина имеется сочетание структурных элементов обеих модификаций углерода (алмаза и графита). Если мы подсчитаем ионный состав такой кристаллической структуры, то увидим, что формулу ковеллина правильнее писать так: $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Cu}^+\text{S}_2$. С этими особенностями структуры прекрасно увязываются форма, спайность, необычные оптические свойства минерала, способность давать возгон части серы при нагревании и др.

Агрегаты. Редко встречающиеся кристаллы имеют вид гексагональных пластинок. Обычно ковеллин наблюдается в виде тонких примазок яркосинего цвета или синевато-черных порошковатых или сажистых масс.

Цвет ковеллина индигово-синий. **Черта** серая до черной. Непрозрачен. В тончайших листочках просвечивает зеленым цветом. **Блеск** металлический. **Твердость** 1,5–2. Хрупок. В тонких пластинках несколько гибок. **Спайность** совершенная по $\{0001\}$. **Уд. вес** 4,59–4,67.

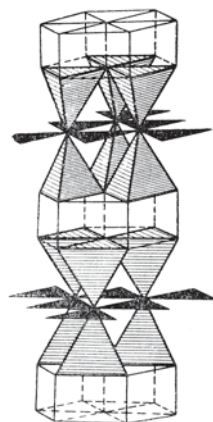


Рис. 105. Кристаллическая структура ковеллина в полиэдрах (по Н. В. Белову). Тетраэдры — координированные серой ионы Cu^+ , треугольники — Cu^{2+} , вертикальные ребра пустых тригональных призм — гантели $[\text{S}_2]^{2-}$

Диагностические признаки. Легко узнается по ярко-синему цвету, низкой твердости и ассоциации с сульфидами меди.

П. п. тр. легко плавится, загораясь голубым пламенем и выделяя SO_2 . В отличие от халькозина в запаянной трубке дает возгон серы. В горячей HNO_3 растворяется с выделением серы.

Происхождение и месторождения. Ковеллин, обычно в очень небольших количествах, является одним из характернейших экзогенных минералов зоны вторичного сульфидного обогащения в меднорудных месторождениях. Как правило, развивается метасоматическим путем на месте первичных и вторичных сульфидов меди: халькопирита, борнита, халькозина и др. Помимо образования метасоматическим путем, известны случаи самостоятельного его отложения вдоль трещин в виде колломорфных образований или землистых масс.

Ковеллин *гидротермального* происхождения в парагенезисе с пиритом крайне редок и встречается в небольших количествах в *Бьютт* в Монтане (США) и в других местах.

Как продукт деятельности фумарол наблюдался в лавах Везувия, где и был впервые описан ковеллин, а также в кальдере *Узона* (Камчатка).

Самостоятельных месторождений не образует. В ничтожных или небольших количествах встречается буквально во всех месторождениях медносульфидных руд (в зонах вторичного сульфидного обогащения). В больших массах был встречен на о. *Кавау* (близ Новой Зеландии).

Практическое значение. Ковеллино-халькозиновые руды принадлежат к числу богатых медных руд. По сравнению с первичными халькопиритовыми рудами они при одной и той же степени вкрапленности дают вдвое более высокое содержание меди.

7. Группа аурипигмента

В этой группе рассмотрим сульфид трехвалентного мышьяка — аурипигмент, а также реальгар, имеющий ряд общих свойств с предыдущим минералом.

АУРИПИГМЕНТ — As_2S_3 . Название происходит от лат. *aurum* — золото и *pigmentum* — краска. Предполагалось, что минерал содержит золото.

Химический состав. As — 61 %, S — 39 %. Обычно устанавливаются лишь механические примеси: Sb_2S_3 , FeS_2 (марказит), SiO_2 , глинистое вещество и др. Лишь Se, Sb, V (до 0,02 %), Ge (до $4 \cdot 10^{-6}$ %) могут рассматриваться как изоморфные примеси.

Сингония моноклинная; ромбо-призматический в. с. L_2PC . Пр. гр. $P2_1/n (C_{2h}^5)$. $a_0 = 11,46$; $b_0 = 9,59$; $c_0 = 4,24$; $\beta = 90^\circ 27'$. Рентгенометрические исследования показали, что некоторые образцы аурипигмента содержат значительные количества самородной серы в виде механической примеси. **Кристаллическая структура** молекулярная слоистая; гофрированные слои, состоящие из As_2S_3 , слабо связаны между собой вандерваальсов-

скими силами, чем и обусловлены весьма совершенная спайность по $\{010\}$, низкая твердость, высокая оптическая анизотропия, легкоплавкость и др. **Облик кристаллов.** Встречающиеся кристаллы аурипигмента имеют обычно призматический облик (рис. 106), нередко с искривленными гранями. Наиболее часто наблюдаются следующие формы: пинакоиды $\{100\}$ и $\{010\}$, призмы $\{110\}$, $\{301\}$, $\{210\}$ и др. **Агрегаты.** Нередко характерны шестоватые, гребенчатые агрегаты, а также гроздевидные, почкообразные и шарообразные массы с радиально-лучистым строением (рис. 107).

Цвет аурипигмента лимонно-желтый, иногда с буроватым оттенком; скрытокристаллические массы с тонкодисперсной примесью FeS_2 обладают грязно-желтой окраской с зеленоватым оттенком. **Черта** того же цвета, но более ярких оттенков. Просвечивает; в спайных листочках прозрачен. **Блеск** в зависимости от направления меняется от алмазного до полуметаллического в полном соответствии с показателями преломления: $N_g = 3,0$, $N_m = 2,8$ и $N_p = 2,4$.

Твердость 1–2. При царапании издает характерный скрип. В тонких листочках гибок, но не обладает упругостью. **Спайность** весьма совершенная по $\{010\}$ и несовершенная по $\{100\}$. **Уд. вес** 3,4–3,5. **Прочие свойства.** Электричества не проводит. Электризуется при разрывах листочков по спайности.

Диагностические признаки. Легко узнается по яркому лимонно-желтому цвету, низкой твердости, весьма совершенной спайности и сильному алмазному или полуметаллическому блеску в изломе. При изгибании листочков издает характерный скрип. В порошковатых массах по внешнему виду можно смещать с порошковатой самородной серой, а также некоторыми уранофосфатами и уранованадатами (отэнит, тюямунит и др.), от которых он отличается по поведению п. п. тр., оптическим свойствам и отсутствию радиоактивности.

П. п. тр. на угле очень легко плавится с кипением и улетучивается, оставляя белый налет As_2O_3 и издавая резкий чесночный запах мышьяка. В HNO_3 и в царской водке растворяется, выделяя всплывающую серу. Легко растворим без остатка в КОН.

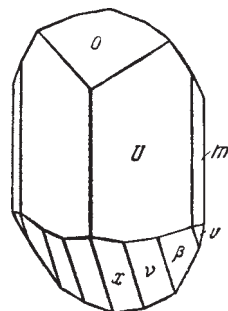


Рис. 106. Кристалл аурипигмента: o $\{301\}$, U $\{210\}$, m $\{110\}$, x $\{311\}$, y $\{321\}$, β $\{12.9.4\}$, v $\{331\}$

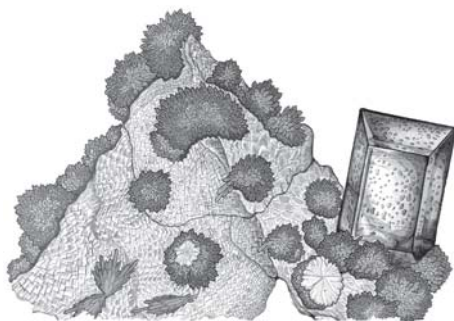


Рис. 107. Сферолиты аурипигмента с баритом на доломите. Рудник Эльбрусский (Карачаево-Черкесия). Рисунок В. Слетова и В. Макаренко из III выпуска альбома «Рисуня минералы...» (рис. 22)

Происхождение и месторождения. Встречается в гидротермальных месторождениях в ассоциации с минералами, образующимися при сравнительно низких температурах с реальгаром, антимонитом, марказитом, пиритом, а также с кварцем, кальцитом, гипсом и др. В известном минеральном источнике *Стимбот* в Неваде (США) отлагается из горячих вод вместе с реальгаром, опалом, арагонитом и др.

В очень небольших количествах он наблюдался на стенках кратеров вулканов и в пустотах пористых лав как продукт возгона вместе с самородной серой, хлоридами и другими минералами.

Как *экзогенный* минерал в виде налетов и землистых образований в ничтожных количествах изредка встречается в месторождениях каменных углей и бурых железняков, образуясь, вероятно, под действием на мышьяковистые растворы сероводорода как продукта разложения организмов.

В существенных количествах, как мышьяковая руда, аурипигмент встречается вместе с реальгаром. Крупные монокристалльные выделения до полуметра в длину были известны из месторождения *Мен-Кюле* (Восточная Якутия). Сферолитовые корки и щетки кристаллов аурипигмента с баритом и реальгаром (см. рис. 107) в полостях поздних доломитовых жил характерны для свинцово-цинкового месторождения *Эльбрусское* (Карачаево-Черкесия).

Руды *Лухумского* месторождения (Горная Рача, Грузия) отличаются замечательной расцветкой штуфов, сложенных кристаллическими массаами ярко-желтого аурипигмента, красного реальгара и молочно-белого кварца и кальцита. В пустотах часто встречаются друзы хорошо образованных кристаллов размерами по длине от 0,5 до 5 см. Наблюдались также крупные почковидные массы сплошного аурипигмента с радиально-лучистым строением в изломе. Совсем другой вид имеют аурипигментовые руды сравнительно молодого по возрасту *Джувльфинского* месторождения (к северу от г. Джувльфа, Азербайджан) среди палеогеновых, сложенных в складки мергелей и глинистых пород. Аурипигмент здесь наблюдался в виде скрытокристаллических масс с восковым блеском в изломе и зеленовато-желтой окраской (от примеси тонкодисперсных дисульфидов железа). При разработке рудного тела наблюдалось обильное выделение газов: CO_2 , H_3As и H_2S . Возле месторождения до сих пор действуют минеральные источники, содержащие $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Na_2SO_4 , CaHAsO_4 , Br, Li и др.

Из других иностранных месторождений отметим *Алиар* (в Македонии), где встречались крупные кристаллы аурипигмента; месторождения США — *Меркур* в штате Юта и др.

Практическое значение. В случае наличия крупных по запасам скопелений представляет собой сырье для получения трехоксида мышьяка, а также используется в красильном деле и других производствах.

РЕАЛЬГАР — As_4S_4 . **Химический состав.** As — 70,1 %; S — 29,9 %. Данные химических анализов почти отвечают теоретическим. Изоморфные примеси других элементов не устанавливаются.

Сингония моноклинная; ромбо-призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $P2_1/n (C_{2h}^5)$. $a_0 = 9,27$; $b_0 = 13,50$; $c_0 = 6,56$; $\beta = 106^\circ 33'$. Кристаллическая структура довольно сложная; построена из отдельных молекул As_4S_4 . Ионы серы образуют квадрат, а мышьяка — тетраэдр. Центры квадрата и тетраэдра совпадают. **Облик кристаллов.** Кристаллы обычно имеют призматический вид (рис. 108); они укорочены или вытянуты по вертикальной оси, параллельно которой на гранях наблюдается тонкая штриховка. Наиболее обычны следующие комбинации форм: пинакоиды $\{001\}$, $\{010\}$ и ромбические призмы $\{110\}$, $\{120\}$, $\{011\}$ и др. **Агрегаты.** Наблюдается также в виде сплошных зернистых агрегатов, иногда налетов, корок или землистых рыхлых масс.

Цвет реальгара оранжево-красный, реже темно-красный. Полупрозрачен. **Черта** светло-оранжевая. **Блеск** на гранях кристаллов алмазный, в изломе смоляной или жирный. Показатели преломления в Li-свете: $N_g = 2,61$, $N_m = 2,59$ и $N_p = 2,46$.

Твердость 1,5–2. Спайность довольно совершенная по $\{010\}$ и $\{120\}$. **Уд. вес** 3,4–3,6. **Прочие свойства.** От действия света с течением времени превращается в порошок светло-оранжевого цвета. Под влиянием электрического света кристаллы его растрескиваются и превращаются в такой же порошок, причем рентгенометрическими исследованиями установлено, что это явление сопровождается распадом кристаллической структуры. Электричества не проводит.

Диагностические признаки. Для реальгара характерны оранжево-красный цвет, низкая твердость, штриховатость граней вдоль оси вытянутости кристаллов. Характерен также парагенезис с легко устанавливаемым по внешним признакам аурипигментом. От похожего на него крокоита ($Pb[CrO_4]$) отличается более низкой твердостью, обликом кристаллов и поведением п. п. тр. (на угле с содой крокоит дает королек свинца). Киноварь от реальгара отличается ярко-красной чертой, высоким удельным весом и поведением п. п. тр.

П. п. тр. легко плавится и улетучивается, выделяя характерный чесночный запах мышьяка. Растворяясь в царской водке, выделяет серу. В отличие от киновари, растворяется в нагретой КОН, причем прибавление к раствору HCl вызывает появление лимонно-желтого хлопьевидного осадка.

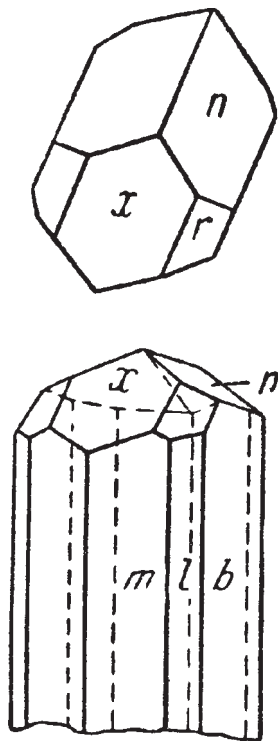


Рис. 108. Кристалл реальгара. Лухумское месторождение (по И. И. Шафрановскому): $m \{110\}$, $l \{120\}$, $b \{010\}$, $n \{011\}$, $x \{\bar{1}01\}$, $r \{\bar{1}\bar{1}1\}$

Происхождение и месторождения. В природе встречается в совершенно аналогичных условиях с аурипигментом, с которым парагенетически постоянно связан (см. аурипигмент). На самой поверхности никогда не встречается, так как под действием света разрушается и частично превращается в аурипигмент.

В России отмечены проявления реальгара в бассейне р. *Шренк* на Таймыре, в *Эльбрусском* руднике (Северный Кавказ) и в *Сарасинском* месторождении (Алтай). Исключительно крупные (до 1–2 см) кристаллы (см. рис. 108) и красивые друзы реальгара встречались в *Лухумском* месторождении (Рачинский хребет на южном склоне Кавказа, Западная Грузия) в ассоциации с аурипигментом, изредка антимонитом, пиритом, марказитом, мельниковитом, кварцем, кальцитом и др.

В качестве спутника встречается почти во всех месторождениях аурипигмента.

Практическое значение. Относится к числу малораспространенных минералов. Очень редко совместно с аурипигментом образует чисто мышьяковые месторождения (Лухумское). В этих случаях он представляет практический интерес как сырье для получения As_2O_3 (путем обжига). Сернистый мышьяк (AsS), как естественный, так и искусственный, имеет применение в красильном деле, пиротехнике, стекольном производстве и других отраслях.

8. Группа антимонита

Относящиеся сюда сульфиды трехвалентных сурьмы и висмута — антимонит и висмутин — существенно отличаются от аурипигмента по кристаллической структуре и физическим свойствам (непрозрачности, металлическому блеску и др.). Это обстоятельство, очевидно, связано с увеличением металлических свойств катионов Sb^{3+} и Bi^{3+} .

АНТИМОНИТ — Sb_2S_3 . Название происходит от латинского слова *антимониум* — сурьма. Синонимы: стибнит, сурьмяный блеск.

Химический состав. Sb — 71,4 %, S — 28,6 %. Из примесей иногда устанавливаются As , Ag и Au . Последние два элемента присутствуют, по видимому, в виде механически включенных соединений. Самородное золото неоднократно устанавливалось в массе антимонита в полированных шлифах под микроскопом.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pbnm$ (D_{2h}^{16}). $a_0 = 11,20$; $b_0 = 11,28$, $c_0 = 3,83$. **Кристаллическая структура** представлена вытянутыми параллельно оси c лентами тесно связанных ионов Sb и S , состоящими из зигзагообразных цепочек — $Sb-S-Sb-S$ —. В окружении сурьмы участвуют пять анионов серы, так что координационный многогранник оказывается полуоктаэдром, место шестого атома октаэдра занимает неподеленная электронная пара неполновалентной сурьмы. Полуоктаэдры связаны через общие ребра квадратных основа-

ний в слои и обращены вершинами к середине ленты, где два слоя сходятся и, соединяясь через наклонные ребра, образуют один слой, представленный в лентах. Из внешней поверхности лент в межленточное пространство выступают неподделенные электронные пары, поэтому связи между отдельными лентами более слабые, чем между ионами внутри лент. Все это, естественно, сказывается не только на форме кристаллов, но и на таких свойствах, как спайность, твердость, хрупкость и легкоплавкость.

Облик кристаллов. Обычно призматические (рис. 109), столбчатые, игольчатые, обладающие вертикальной штриховкой. Нередко, особенно для крупных экземпляров, наблюдается искривление и даже скручивание их. Из многочисленных установленных граней наиболее характерны следующие комбинации: призмы $\{110\}$, пинакоида $\{010\}$ и пирамид $\{111\}$, $\{113\}$, $\{121\}$ и др. (рис. 110). **Агрегаты.** Встречается также в виде сплошных зернистых, часто радиально-лучистых, реже спутанно-волокнистых агрегатов и в виде вкрапленных зерен в кварцевой массе. Известны и чугуноподобные сплошные мелкозернистые агрегаты.

Цвет и черта антимонита свинцово-серые. На кристаллах нередко наблюдается темная синеватая побежалость. Непрозрачен. **Блеск** металлический, сильный на плоскостях спайности.

Твердость 2–2,5. Хрупок. **Спайность** совершенная по $\{010\}$ и несовершенная по $\{110\}$. **Уд. вес** 4,6. **Прочие свойства.** Электричества не проводит.

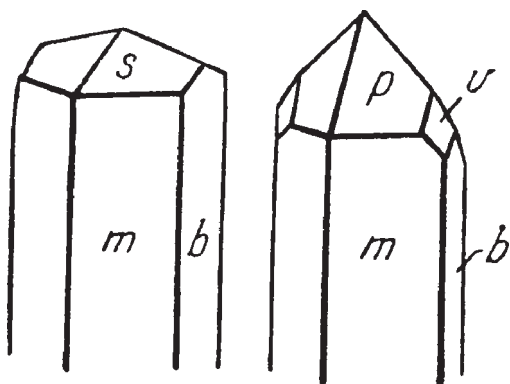


Рис. 110. Кристаллы антимонита: m $\{110\}$, b $\{010\}$, s $\{111\}$, p $\{331\}$, v $\{121\}$

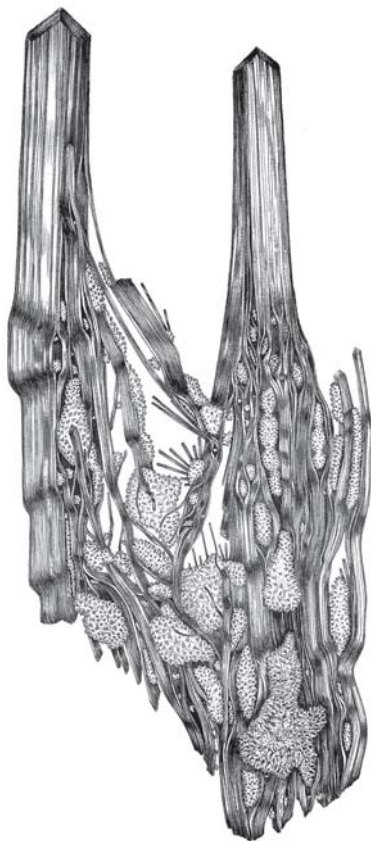


Рис. 109. Кристаллы антимонита с кварцем. Кадамджай (Киргизия). Рисунок В. Слегова и В. Макаренко из I выпуска альбома «Рисуня минералы...» (рис. 13)

Диагностические признаки. В агрегатах по цвету и механическим свойствам похож на многие сульфoантимониты (буланжерит, джемсонит и др.) и особенно на висмутин. Характерными отличительными особенностями его являются: совершенная спайность вдоль вытянутости шестоватых индивидов и поперечная двойниковая штриховатость в плоскостях скола. В тонкозернистых и скрытокристаллических массах, а также в мелких вкраплениях от всех похожих на него минералов безошибочно определяется по реакции с КОН. Капелька этого реактива, положенная на минерал, энергично разлагает его и вскоре становится желтой, затем оранжевой; после стирания капли остается красное пятно.

П. п. тр. на угле очень легко плавится, выделяя SO_2 и оставляя белый налет Sb_2O_3 , который в восстановительном пламени улетучивается, окрашивая его в зеленый цвет. В HNO_3 растворяется с выделением Sb_2O_5 .

Происхождение и месторождения. В главной массе антимонит встречается в *гидротермальных* месторождениях, образуясь при наиболее низких температурах и слагая вместе с кварцем самостоятельные жилы и пластообразные залежи. В ассоциации с ним нередко встречаются киноварь, флюорит, кварц, кальцит, каолинит, барит, иногда пирит и золото. В качестве спутника почти постоянно наблюдается в месторождениях киновари, реальгара и аурипигмента, изредка — в месторождениях свинца, цинка и других металлов.

В ничтожных количествах он иногда наблюдается в продуктах возгона при вулканических извержениях. В зоне окисления сравнительно легко разлагается, переходя в различные окислы сурьмы желтого, иногда бурого цвета (валентинит, сервантит, сенармонтит, кермезит и др.).

На территории России к числу наиболее известных месторождений принадлежат: *Раздольнинское* (в Красноярском крае), представленное сложными кварцево-антимонитовыми жилами в докембрийских сланцах, и *Сарылахское* в бассейне Индигирки (Якутия), где антимонит проявлен в виде тонкозернистых плотных агрегатов (так называемый «чугунный» антимонит). Представляют интерес полиметаллические гидротермальные кварцевые жилы с киноварь-антимонит-ферберитовой минерализацией, к этому типу относятся руды *Барун-Шивеинского* месторождения (Забайкалье).

Отмечен антимонит с киноварью, кварцем и диккитом в *Никитовском* ртутном месторождении (Украина). В Средней Азии известны крупные месторождения *Джижикрут* (Таджикистан) в виде мощных и обильных кальцит-антимонитовых жил в алевrolитах и *Кадамджай* (Киргизия) в виде пластообразной залежи в «кремнистой брекчии», где с антимонитом (см. рис. 109), кроме кварца и кальцита, в небольших количествах ассоциируют пирит, марказит, флюорит, барит.

Из иностранных большой известностью пользуется месторождение *Итинокава* на о. Шикоку (Япония), где встречались кристаллы антимонита необыкновенно больших размеров: до 0,5 м в длину при толщине до 5 см. Крупнейшие месторождения в виде кварцевых жил и штокообраз-

ных залежей в известняках, известны в Китае (провинция Юньнань и др.), где сосредоточена главная мировая добыча этих руд.

Практическое значение. Антимонитовые руды являются главнейшим источником сурьмы, имеющей разнообразное применение. Преимущественно она идет на изготовление сплавов, обладающих антифрикционными свойствами (баббитов для подшипников). Сплавы со свинцом и цинком идут на изготовление так называемого «типографского металла», твердой дроби, частей насосов, кранов и др. Соединения сурьмы применяются также в резиновой промышленности (с целью вулканизации резины), текстильном производстве (для пропитки тканей), стекольном деле, медицине и в ряде других производств.

ВИСМУТИН — Bi_2S_3 . Синонимы: бисмутинит, висмутовый блеск.

Химический состав. Bi — 81,3 %, S — 18,7 %. Нередки примеси в небольших количествах Pb, Cu, Fe, As, Sb, Te и др. Из них Pb, Sb и Te могут изоморфно замещать висмут.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pbnm(D_{2h}^{16})$. $a_0 = 11,13$; $b_0 = 11,27$; $c_0 = 3,97$. **Кристаллическая структура** аналогична структуре антимонита.

Облик кристаллов. Так же как и антимонит, встречается в удлиненных шестоватых кристаллах (рис. 111), образованных чаще всего гранями призм $\{110\}$, $\{120\}$, $\{130\}$ и пинакоидов $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$. Большой частью грани покрыты вертикальной тонкой штриховкой. **Агрегаты.** Распространен в виде сплошных зернистых масс, иногда лучистых агрегатов.

Цвет висмутина белый со свинцово-серым оттенком. Часто наблюдается желтая или пестрая побежалость. Непрозрачен. **Черта** серая. **Блеск** сильный металлический.

Твердость 2–2,5. **Спайность** совершенная по $\{010\}$ и несовершенная по $\{100\}$ и $\{001\}$. **Уд. вес** 6,4–6,8, в отдельных случаях до 7,1. **Прочие свойства.** Электричества не проводит.

Диагностические признаки. От похожего на него антимонита отличается более сильным блеском, большим удельным весом и реакцией с КОН (см. антимонит). В агрегатах он похож также на многие сложные по составу сульфоантимониты и сульфовисмутиты, от которых без химических реакций его нелегко бывает отличить.

П. п. тр. на угле легко плавится, кипит и разбрызгивается. В восстановительном пламени дает королек висмута, оставляя на угле лимонно-желтый

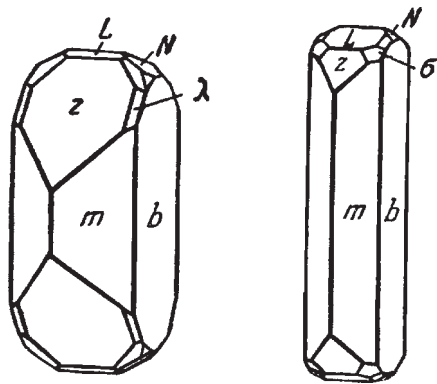


Рис. 111. Кристаллы висмутина:
 m $\{110\}$, b $\{010\}$, z $\{301\}$, L $\{101\}$,
 N $\{201\}$, d $\{211\}$ и др.

налет окиси висмута. Характернейшей реакцией на висмут является получение йодистого висмута в виде ярко-красного налета при сплавлении с йодистым калием (в виде каймы вокруг пробы). В HNO_3 легко растворяется с выделением всплывающей серы.

Происхождение и месторождения. Висмутин встречается исключительно в *высокотемпературных гидротермальных* месторождениях, связанных с грейзенами или скарнами. В качестве спутника наблюдается в месторождениях олова, вольфрама, мышьяка, часто в ассоциации с самородным висмутом, арсенопиритом, халькопиритом, иногда самородным золотом, топазом, бериллом, пиритом, галенитом и многими другими сульфидами. Очень редко образует самостоятельные месторождения.

В зоне окисления легко разрушается, образуя основные карбонаты в виде псевдоморфоз по висмутину.

В России известен в олово-вольфрамовых высокотемпературных кварцевых жилах *Белухи* и *Букуки* с кварцем, касситеритом, арсенопиритом, сфалеритом, халькопиритом, галенитом и висмутом, в оловоносных грейзенах *Шерловой Горы* (Восточное Забайкалье). Существенный интерес представляют месторождения Средней Азии, например скарны *Устарасая* (в 70 км к северо-востоку от г. Ташкента), где висмутин с самородным висмутом встречается в ряде кварцевых жил в известняках в ассоциации с пиритом, арсенопиритом, халькопиритом и др. Крупнейшие в мире висмутовые месторождения находятся в Боливии (*Тасна*, *Чоролж* и др.) и в Перу (*Серро-де-Паско*). Генетически они связаны с молодыми изверженными породами.

Практическое значение. Висмутиновые руды являются главным источником висмута, идущего на изготовление легкоплавких сплавов, для производства стекол с высоким двупреломлением, химических препаратов, для медицинских и других целей.

Здесь же опишем тетрадимит, относящийся, правда, к другой группе.

ТЕТРАДИМИТ — $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$. *Тетрадимос* по-гречески — четырехкратный (часто образует четверники). Синоним: теллуристый висмут.

Химический состав. Bi — 59,3 %, Te — 36,2 %, S — 4,5 %. В ничтожных количествах в виде примесей могут присутствовать Se, Au, Cu, Pb. Лишь содержание селена иногда достигает 1 %. Золото, часто парагенетически связанное с тетрадимитом, присутствует в виде включений.

Сингония тригональная; дитригонально-скаленоэдрический в. с. $L_6^3L_23PC. R3m(D_{3d}^5)$. Встречается часто в листоватых или пластинчатых агрегатах. Таблитчатые или ромбоэдрические кристаллы обычно являются четверниками с плоскостью срастания по {0118} и {0115}. **Кристаллическая структура** типичная слоистая. Пятнадцатислойная плотнейшая ромбоэдрическая упаковка содержит в вертикальном периоде повторяемости три идентичных пакета, состоящих из пяти слоев, каждый из которых сложен атомами своего рода. Состав и порядок заполнения слоев в каждом пакете следующий: TeBiSbBiTe .

Цвет тетрадимита стально-серый до оловянно-белого, иногда с желтоватой побежалостью. Черта серая. **Блеск** сильный металлический.

Твердость 1,5–2,0. В тонких листочках гибок. **Спайность** весьма совершенная по {0001}. **Уд. вес** 7,24–7,54. **Прочие свойства.** Обладает слабой электропроводностью. Термоэлектричен.

Диагностические признаки. По многим внешним признакам похож на молибденит; отличается от него более сильным блеском, большим удельным весом, поведением п. п. тр. и в кислотах.

П. п. тр., в отличие от молибденита, легко плавится на угле; с S и KJ дает ярко-оранжевый налет (наличие висмута). Растворяясь в концентрированной H_2SO_4 , окрашивает ее при нагревании в характерный для Te пурпурный цвет. Легко растворим в HNO_3 .

Происхождение и месторождения. Тетрадимит — наиболее распространенный из теллуридов минерал, обнаруживается чаще всего в качестве спутника в гидротермальных золоторудных месторождениях. В парагенезисе с ним встречаются различные сульфиды: пирротин, халькопирит, пирит, тетраэдрит, висмутин, а также золото и др.

В зоне окисления месторождений легко разрушается, образуя так называемые висмутовые охры.

В России он встречен во *Фроловском* руднике из группы Турьинских рудников (Северный Урал), *Шилово-Исетском* золоторудном месторождении (в 66 км к востоку от Екатеринбурга), в ряде пунктов Западной и Восточной Сибири. Отмечен с золотом, гесситом и висмутином в кварцевых жилах *Дарасунского* месторождения (Восточное Забайкалье). Совместно с пиритом, висмутом и *цумоитом* (BiTe) наблюдается в кальцитовых жилах, вмещаемых гранат-диопсидовыми скарнами *Тырныауза* (Кабардино-Балкария, Северный Кавказ).

В Северо-Западном Казахстане отмечен в кварцевых золотосодержащих жилах месторождения *Кумак*. Наблюдался также в ряде золоторудных месторождений США, Мексики, Британской Колумбии и др.

Практическое значение. Самостоятельных месторождений не встречается. Как спутник в висмутовых и золоторудных месторождениях может быть использован при комплексной переработке руд для получения висмута и теллура.

9. Группа молибденита

Сюда относятся сернистые соединения четырехвалентных ионов Mo и W. Сульфид вольфрама, *тунгстени́т* WS_2 , является исключительно редким минералом.

МОЛИБДЕНИТ — MoS_2 . Название происходит от греч. *молибдос* — свинец. Синоним: молибденовый блеск.

Химический состав. Mo — 60 %, S — 40 %. По данным химических анализов, содержание Mo колеблется в пределах 57,1–60,05 % и S — 39,7–42,0 %. Во многих случаях является химически чистым соединением,

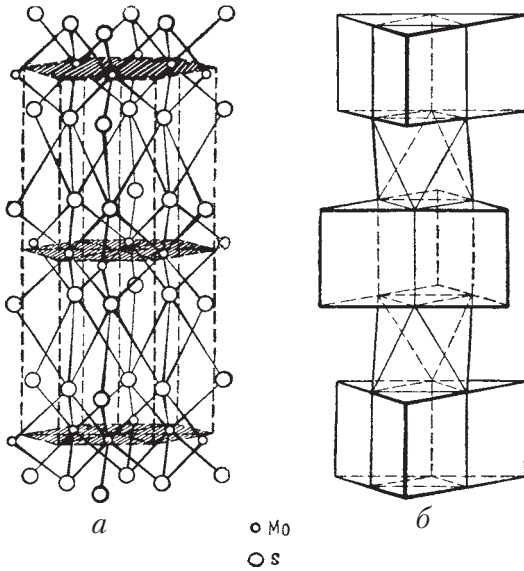


Рис. 112. Кристаллическая структура молибденита: *a* — расположение центров ионов (слои, содержащие ионы молибдена, заштрихованы); *б* — та же структура изображена по способу Н. В. Белова

ми, но силы сцепления между «тройными» слоями резко ослаблены, чем и обусловлена совершенная спайность кристаллов. Координационное число молибдена равно 6, но в силу особенности строения электронной оболочки Мо ему отвечает не октаэдр, а тригональная призма. В данном случае структуру, согласно Н. В. Белову, можно нагляднее представить в виде чередующихся тригональных слоев призм с ионами Мо в центрах с пустыми слоями из октаэдров (рис. 112б).

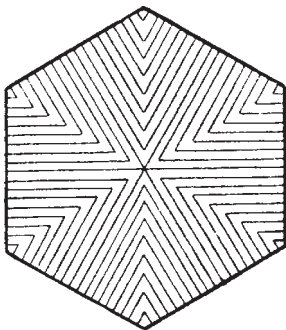


Рис. 113. Три системы штрихов на базальной грани кристалла молибденита

т. е. не содержит изоморфных примесей, кроме рения. По данным спектральных анализов, содержание рения в молибдените является максимальным по сравнению с содержанием его в других сульфидах (от $5 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ %).

Сингония гексагональная (у наиболее распространенного поли типа $2H$); дигексагонально-дипирамидальный в. с. L^6L^27PC . Пр. гр. $R6_3/mmc(D_{6h}^4)$. $a_0 = 3,156$; $c_0 = 12,275$. Более редкий тригональный поли тип $3R$ имеет ромбоэдрическую ячейку. Структура типично слоистая, но отличается некоторыми особенностями. Слои ионов Мо располагаются между двумя слоями ионов S (рис. 112), параллельно (0001). Ионы в слоях соединены сильными связями

Облик кристаллов. Встречающиеся кристаллы в большинстве случаев несовершенны. Обычно наблюдаются следующие формы: $\{0001\}$, $\{1010\}$, $\{10\bar{1}1\}$. Грани $\{000\bar{1}\}$ покрыты штрихами (рис. 113). Кристаллы имеют облик гексагональных таблиц. Реже встречаются призматические кристаллы. Обычно наблюдается в листовых или чешуйчатых агрегатах. Иногда встречаются сферолитовые образования, гнезда, розетки и землистые разности серовато-черного цвета.

Цвет молибденита свинцово-серый со слабым голубоватым оттенком. **Черта** серая, часто с зеленоватым оттенком. **Блеск** металлический.

Твердость 1. В тонких листочках гибок. Жирен на ощупь. На бумаге оставляет черту, как графит. **Спайность** по {0001} весьма совершенная. **Уд. вес** 4,7–5,0. **Прочие свойства.** Электропроводность при комнатной температуре незначительна, но при повышении температуры увеличивается.

Диагностические признаки. Характерны: свинцово-серый цвет, типичный металлический блеск, очень низкая твердость, спайность по базису. Можно легко принять за крупночешуйчатые разности графита, от которого он отличается более светлой чертой, зеленеющей при растирании на бумаге, более сильным блеском, большим уд. весом и слабой электропроводностью. По сравнению с похожим на него тетрадимитом обладает более слабым блеском и отличается по поведению п. п. тр.

П. п. тр. не плавится, окрашивает пламя в слабый желтовато-зеленоватый цвет. HNO_3 разлагается с большим трудом с выделением SO_2 и белого или сероватого осадка MoO_3 . Концентрированная H_2SO_4 разлагает его лишь при температуре кипения.

Происхождение и месторождения. Генетически месторождения молибденита связаны с интрузивами кислых изверженных пород, главным образом гранитов и гранодиоритов, среди которых он иногда наблюдается в виде редких вкраплений.

Встречается в пегматитовых жилах, но в количествах, не имеющих практического значения.

Промышленные месторождения молибденита связаны с *гидротермальными* образованиями. Особенно широко распространены месторождения в кварцевых жилах или окварцованных породах. Вообще парагенезис молибденита с кварцем наблюдается в подавляющем большинстве случаев. Иногда выделения молибденита приурочены к тончайшим кварцевым прожилкам, едва заметным простым глазом. Известны случаи тонкодисперсного распределения в кварце, окрашенном им в серый или синеватый цвет. Только под микроскопом в полированных шлифах можно заметить эти выделения.

Часто в кварцево-молибденитовых жилах почти не встречается никаких других сульфидов, за исключением редких зерен пирита. В месторождениях других типов из сопутствующих минералов в одних случаях встречаются тонкочешуйчатые слюды, флюорит, вольфрамит, реже берилл, турмалин, в других — сульфиды меди (чаще халькопирит), железа (пирит, пирротин), цинка (сфалерит) и др. Случаи выделения молибденита в богатых сульфидами участках месторождений сравнительно редки. В кварцевых жилах иногда наблюдаются крупные неравномерно рассеянные кристаллические выделения в виде розеток или гексагональных пластин.

В зоне окисления за счет молибденита в виде псевдоморфоз чаще всего образуется повеллит ($\text{Ca}[\text{MoO}_4]$), иногда возникают характерные пустоты выщелачивания, отвечающие по форме кристаллам молибденита.

В России молибденит известен в гранат-диопсидовых скарнах *Тырныауза* (Кабардино-Балкария, Сев. Кавказ). Молибденитом представлен

главный полезный компонент в кварцевых гидротермальных жилах *Жирекенского* месторождения (Восточное Забайкалье). Среди флюорит-мусковит-калишпатовых грейзенов совместно с пиритом, пирротинном, вольфрамитом, сфалеритом и др. минералами молибденит является главным рудным минералом в штокверковых залежах *Ореkitканского* месторождения (Забайкалье).

Из иностранных месторождений отметим крупнейшее месторождение *Клаймакс* в Колорадо (США), представленное огромным штокообразным телом вторичного кварцита, уходящим на большую глубину.

Крупные месторождения известны также в шеелитоносных скарновых зонах, образовавшихся в контакте известняков с гранитами. Здесь молибденит чаще приурочен к многочисленным тонким жилкам кварца, секущим скарновые породы.

Практическое значение. Является единственным промышленным источником очень важного в промышленности металла — молибдена. Молибденит служит также важным источником рассеянного элемента — рения.

Около 90 % мировой добычи этого металла расходуется на изготовление различных высококачественных сортов стали. Остальная часть используется в электротехнике, красочном производстве, беспроволочной телеграфии, химических производствах и т. д.

10. Группа пирита

Здесь рассмотрим обширную группу соединений типа $A\text{X}_2$, где $A = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, а также Mn, Pt и Ru , а $\text{X}_2 = \text{S}_2, \text{Se}_2, \text{As}_2, \text{AsS}$ и SbS . Это так называемые дисульфиды, диарсениды, сульфоарсениды и сульфоантимониды. Все они обладают многими общими свойствами.

Эта большая группа по минералогическим особенностям может быть разбита на четыре подгруппы:

- 1) *пирита* (в тесном смысле), в которой соединение FeS_2 является диморфным (пирит и марказит);
- 2) *кобальтина*, в которой объединяются сульфоарсениды и сульфоантимониды Ni и Co (Fe в подчиненных количествах); они кристаллизуются в кубической сингонии; кристаллические структуры этих минералов хотя и аналогичны структуре пирита, но симметрия их ниже;
- 3) *лёллингита*, представленная диарсенидами Fe, Ni и Co , кристаллизующимися в ромбической сингонии;
- 4) *арсенопирита*, в которую входят сульфоарсениды и сульфоантимониды (главным образом Fe) кристаллизующиеся в моноклинной и ромбической сингониях.

Коллоидальный и метаколлоидный бисульфид железа в виде тонкодисперсных черных масс носит специальное название — мельниковит. Он нами не рассматривается как самостоятельный минерал, так как рентге-

нометрически в одних случаях устанавливается дебаеграмма пирита, в других — марказита.

Опишем здесь характерные особенности типической структуры пирита, а также марказита.

Кристаллическая структура типа пирита схематически изображена на рис. 114 и 115. В основе этой структуры лежит кубическая гранецентрированная решетка, характерная для структурного типа NaCl (ср. с рис. 92), в которой ионы серы, располагаясь парами, сильно сближены между собой с образованием анионной группы $[S_2]^{2-}$. Расстояние S—S в этих группах равно $2,05 \text{ \AA}$ (вместо $3,5 \text{ \AA}$ — двойного ионного радиуса). Группы $[S_2]^{2-}$ своими осями ориентированы по диагоналям малых кубов, притом так, что они не пересекаются между собой. На рисунке 115 расстояние между атомами серы в парах несколько уменьшено с целью показать соответствие этой структуры структуре типа NaCl. Реальные соотношения для $[S_2]^{2-}$ показаны отдельно справа.

В структуре ромбической модификации $Fe[S_2]$ — марказита мы находим те же группы $[S_2]^{2-}$, что и в пирите. Ионы Fe располагаются по углам ромбической ячейки (рис. 116а) и в центре ячейки; они окружены группами ионов $[S_2]^{2-}$. Ниже (рис. 116б) показано, что пары $[S_2]^{2-}$ наклонены по отношению к оси *c* и в обоих концах как бы упираются в центры триад ионов Fe, т. е. так же как и в пирите.

Таким образом, на примерах структур пирита и марказита мы видим, что один и тот же тип координации может быть осуществлен в совершенно различных по симметрии кристаллических структурах.

Из физических свойств, отличающих минералы этой группы от других, отметим прежде всего то, что среди всех сульфидов и им подобных соединений минералы группы пирита обладают наибольшей твердостью: 5–6 (сперилит 6–7, а лаурит (RuS_2) даже 7–8). Обращает на себя внимание отсутствие совершенной спайности. Все они слабо проводят электричество.

ПИРИТ — $Fe[S_2]$. От греч. *пирос* — огонь. По-видимому, это название связано со свойствами пирита давать искры при ударе или с его

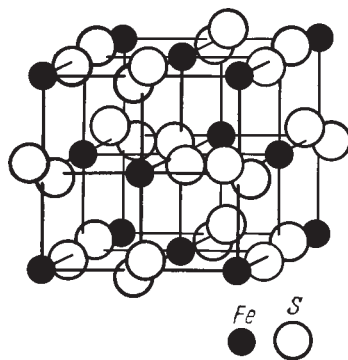


Рис. 114. Кристаллическая структура пирита

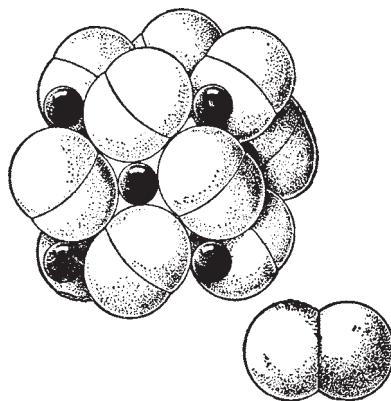


Рис. 115. Кристаллическая структура пирита. Черные сферы — ионы Fe^{2+} ; светлые — группы $[S_2]^{2-}$

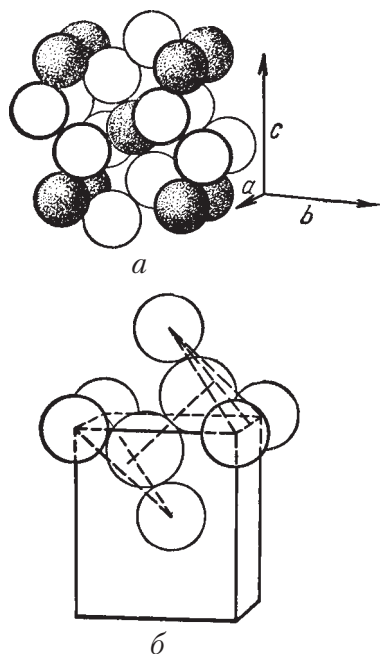


Рис. 116. Кристаллическая структура марказита:
 а — общий вид структуры; ионы Fe^{2+} покрыты точками;
 б — ориентировка группы $[\text{S}_2]^{2-}$ (в середине) между двумя триадами ионов железа (по краям)

сильным блеском. Синонимы: серный колчедан, железный колчедан.

Химический состав. Fe — 46,6 %, S — 53,4 %. Нередко содержит в очень небольших количествах примеси: Co (кобальтистый пирит), Ni, As, Sb, иногда Cu, Au, Ag и др. Содержание последних элементов обусловлено наличием механических примесей в виде мельчайших включений посторонних минералов, иногда в тонкодисперсном состоянии. В этих случаях мы имеем дело по существу с твердыми псевдоразтворами — кристаллозолями.

Сингония кубическая; дидодекаэдрический в. с. $3L^24L_6^33PC$. Пр. гр. $Pa\bar{3}(I_h^6)$. $a_0 = 5,40667$. **Кристаллическая структура** разобрана выше. **Облик кристаллов.** Пирит широко распространен в виде хорошо образованных кристаллов. Из многочисленных установленных для него форм наиболее часто встречаются следующие: $\{100\}$, $\{210\}$, реже $\{111\}$, $\{321\}$, $\{110\}$ и др. (рис. 117). В зависимости от преобладания тех или иных граней находится и габитус кристаллов: кубический, пентагондодокаэдрический, реже октаэдрический. Разме-

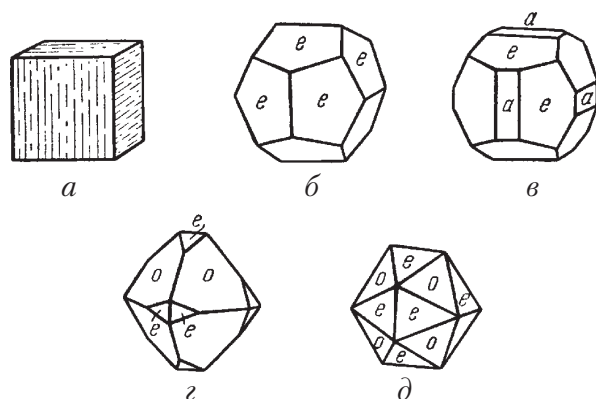


Рис. 117. Форма кристаллов пирита:
 а — куб, б — пентагондодокаэдр $e \{210\}$; в — та же форма в комбинации с кубом $a \{100\}$;
 г — октаэдр $o \{111\}$, притупленный гранями пентагондодокаэдра; д — комбинация октаэдра (o) и пентагондодокаэдра (e) — так называемый минеральный икосаэдр (комбинация октаэдра с пентагондодокаэдром)

ры кристаллов иногда достигают нескольких десятков сантиметров в поперечнике. Характерна штриховатость граней параллельно ребрам $(100) : (210)$, т. е. $a : e$ (ср. рис. 117б, в с рис. 117а). Эта штриховатость находится в соответствии с кристаллической структурой пирита и всегда ориентирована перпендикулярно каждой соседней грани, т. е. наружные элементы симметрии вполне соответствуют особенностям структуры пирита. Двойники встречаются по (110) (рис. 118), редко по (320) .

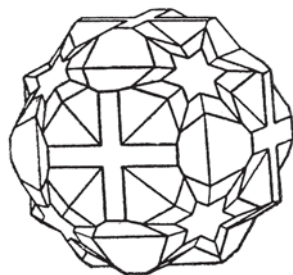


Рис. 118. Двойник пирита по оси $[111]$ типа «железный крест»

Агрегаты. В многочисленных горных породах и рудах пирит наблюдается в виде вкрапленных кристалликов или округлых зерен. Широким развитием пользуются также сплошные агрегатного строения пиритовые массы. В осадочных породах часто встречаются шаровидные конкреции пирита, нередко радиально-лучистого строения, а также секрции в полостях раковин. Часты гроздевидные или почковидные образования пирита в ассоциации с другими сульфидами.

Цвет пирита светлый латунно-желтый или соломенно-желтый, часто с побежалостями желтовато-бурого и пестрых цветов, тонкодисперсные сажистые разности имеют черный цвет. **Черта** темно-серая или буровато-черная. **Блеск** сильный металлический.

Твердость 6–6,5. Относительно хрупок. **Спайность** весьма несовершенная по $\{100\}$ и $\{111\}$, иногда $\{110\}$. Излом неровный, иногда раковистый. **Уд. вес** 4,9–5,2. **Прочие свойства.** Электричество проводит слабо. Термоэлектричен. Некоторые разности обладают детекторными свойствами.

Диагностические признаки. Легко узнается по цвету, формам кристаллов и штриховатости граней, высокой твердости (единственный из широко распространенных сульфидов, который царапает стекло). По совокупности этих признаков он легко отличается от несколько похожих на него по цвету марказита, халькопирита, пирротина и миллерита.

П. п. тр., растрескиваясь, плавится в магнитный шарик. Легко теряет часть серы, которая горит голубым пламенем. В запаянной трубке возгоняется часть серы — остается моносульфид FeS . В HNO_3 разлагается с трудом (в порошке легко), выделяя серу. В разбавленной HCl не растворяется.

Происхождение и месторождения. Пирит является наиболее распространенным в земной коре сульфидом и образуется в самых различных геологических условиях.

1. В виде мельчайших вкраплений он наблюдается во многих *магматических* горных породах. В большинстве случаев является эпигенетическим минералом по отношению к силикатам и связан с наложением гидротермальных проявлений.

2. В *контактово-метасоматических* месторождениях является почти постоянным спутником сульфидов в скарнах и магнетитовых залежах. В ряде случаев оказывается кобальтоносным. Образование его, так же как и других сульфидов, связано с гидротермальной стадией контактово-метаморфических процессов.

3. Как спутник широко распространен в *гидротермальных* месторождениях различных по составу руд почти всех типов и встречается в парагенезисе с самыми различными минералами. При этом он часто наблюдается не только в рудных телах, но и в боковых породах в виде вкраплений хорошо образованных кристаллов, возникших метасоматическим путем (метакристаллов).

4. Не менее часто встречается и в *осадочных* породах и рудах. Широко известны конкреции пирита и марказита в песчано-глинистых отложениях, месторождениях угля, железа, марганца, бокситов и др. Его образование в этих породах и рудах связывается с разложением органических остатков без доступа свободного кислорода в более глубоких участках водных бассейнов. В парагенезисе с ним чаще всего в таких условиях встречаются: марказит, мельниковит (черная порошковая разность дисульфида железа), сидерит ($\text{Fe}[\text{CO}_3]$) и др.

В зоне окисления пирит, как и большинство сульфидов, неустойчив, подвергаясь окислению до сульфата закиси железа, который при наличии свободного кислорода легко переходит в сульфат окиси железа. Последний, гидролизуясь, разлагается на нерастворимую гидроокись железа (лимонит) и свободную серную кислоту, переходящую в раствор. Этим путем образуются широко наблюдаемые в природе *псевдоморфозы* лимонита по пириту.

Сам же пирит часто образует псевдоморфозы по органическим остаткам (по древесине и различным остаткам организмов), а в эндогенных образованиях встречаются псевдоморфозы пирита по пирротину, магнетиту (FeFe_2O_4), гематиту (Fe_2O_3) и другим железосодержащим минералам. Эти псевдоморфозы, очевидно, образуются при воздействии H_2S на минералы.

Месторождения, в которых в том или ином количестве встречается пирит, бесчисленны. Его можно встретить в месторождениях самых различных генетических типов, однако главная масса находок все же относится к эндогенным образованиям.

В России наиболее богатые им крупные колчеданные залежи широко распространены на Урале, где они приурочены к меридионально вытянутой на сотни километров полосе измененных кислых и основных эффузивов и осадочных пород силуро-девонского возраста. Рудные тела, состоящие почти сплошь из сульфидов, главным образом пирита, обычно имеют форму жило- или линзообразных залежей. Отметим наиболее важные и богатые пиритом месторождения: *Калатинское* в Невьянском районе; *Дегтярское* в Сысертском районе; ряд *Карабаишских* месторождений

в Кыштымском районе; *Блявинское* (у г. Медногорска) в Оренбургской области и др.

С минералогической точки зрения большой интерес представляют друзы кристаллов пирита известного *Березовского* золоторудного месторождения на Урале. Обычно они представлены кубическими формами с сильно исштрихованными гранями (см. рис. 11), в меньшей степени — пентагондодокаэдрами и октаэдрами. Встречаются иногда гигантские кристаллы (до 32 кг весом). Крупные кристаллы пирита и их сростки встречаются в виде конкреций в углях, например — в *Тулуномском* (Иркутская область) и в *Грызловском* (Тульская область) разрезах.

Из закавказских месторождений к числу пиритовых залежей относится *Чирагидзорское* месторождение в Гянджинском районе (Азербайджан). Крупные гидротермальные месторождения Со-пирита *Миндиги* и *Миндола* находятся в Катанге (Демократическая Республика Конго).

Весьма хорошо образованные кристаллы и их сростки декоративно-коллекционного качества происходят из месторождения *Логроньо* в Испании, где залегают в известняках. Конкреционные дискоферолиты пирита, известные как «пиритовые доллары», находятся в глинистых сланцах в *Спарте* (Иллинойс, США).

Практическое значение. Пиритовые руды являются одним из основных видов сырья, используемого для получения серной кислоты. Среднее содержание серы в эксплуатируемых для этой цели рудах колеблется от 40 до 50 %. Обработка руды производится путем обжига в специальных печах. Получающийся при этом сернистый газ SO_2 подвергается окислению с помощью окислов азота в присутствии водяного пара до H_2SO_4 .

Нежелательной примесью в рудах, идущих на сернокислотное производство, является мышьяк.

Часто содержащиеся в пиритовых рудах медь, цинк, иногда золото селен и др. могут быть получены побочными способами. Получаемые в результате обжига так называемые железные огарки в зависимости от их чистоты могут быть использованы для изготовления красок или как железная руда.

Руды, содержащие кобальтистый пирит, служат источником приблизительно половины потребляемого в мире кобальта, несмотря на низкое содержание в них этого элемента (до 0,5–1 % в минерале).

МАРКАЗИТ — $\text{Fe}[\text{S}_2]$. Название произошло от древнеарабского слова, которым называли пирит и марказит.

Химический состав. Fe — 46,6 %, S — 53,4 %. Примеси: в очень больших количествах As, Sb, Tl и др.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pnmm(D_{2h}^{12})$. $a_0 = 4,4369$, $b_0 = 5,4149$; $c_0 = 3,381$. **Кристаллическая структура** описана выше. Облик кристаллов таблитчатый (рис. 119), реже короткостолбчатый, псевдодипирамидальный (рис. 120). Двойники, простые и кратные, являются весьма распространенными; они имеют характерный копьевидный

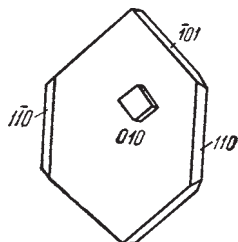


Рис. 119. Таблитчатый кристалл марказита с закономерно нарощим кубиком пирита

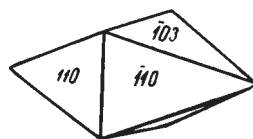


Рис. 120. Псевдодипирамидальный кристалл марказита, ограниченный призмами двух поясов



Рис. 121. Копьевидно-гребенчатый сросток полисинтетических двойников кристаллов марказита призматического габитуса

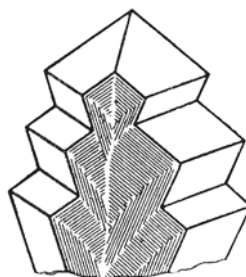


Рис. 122. Радиальный сросток копьевидных двойников марказита (Грицovo, Тульская обл.)

облик (рис. 121). Иногда характерны гребенчатые формы сростков расщепленных кристаллов (рис. 122). Встречается в виде конкреций, а также гроздевидных, почковидных, коркообразных и неправильной формы образований.

Цвет марказита 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 (ниже, чем пирита). **Прочие свойства.** Слабо проводит электричество.

Диагностические признаки. Для кристаллов марказита характерны их копьевидные или таблитчатые формы, отличающие их от кристаллов пирита. В конкрециях и плотных массах его нелегко отличить от пирита. Подобные образования, обнаруженные в осадочных породах, нередко традиционно принимаются за марказит без испытания, однако проверка показывает, что около 80 % таких конкреций сложено пиритом. В свежем изломе характерен зеленоватый оттенок, не свойственный пириту. В полированных шлифах под микроскопом легко отличим от пирита по сильно выраженным эффектам оптической анизотропии. Существенно отличается от пирита и по дифрактограмме.

П. п. тр. и по поведению в кислотах совершенно аналогичен пириту.

Происхождение и месторождения. В природе распространен гораздо реже, чем пирит. Встречается как в эндогенных, так и в экзогенных минеральных образованиях.

Марказит эндогенного происхождения наблюдается в *гидротермальных*, преимущественно жильных месторождениях. Как правило, он образуется в самых последних стадиях минерализации. Чаще всего он устанавливается в друзовых пустотах в виде выросших кристаллов, большей частью мелких, иногда в виде пылевидных налетов на кристаллах кварца, кальцита, галенита, сфалерита, блеклых руд и других минералов, реже в виде корок и сферолитовых форм.

В осадочных породах, главным образом в угленосных песчано-глинистых отложениях, марказит встречается преимущественно в виде конкреций, неправильной формы зерен и псевдоморфоз по органическим остаткам, а также тонкодисперсного черного сажистого вещества (мельниковита). По макроскопическим признакам его иногда ошибочно принимают за пирит.

В условиях кислородного выветривания марказит разлагается легче, чем пирит, с образованием сульфатов железа и свободной серной кислоты, а в условиях недостатка кислорода — также самородной серы. В конечном счете при окислении марказита возникают гидроокислы железа (лимонит). Экспериментальными исследованиями установлено, что марказит в отличие от пирита сравнительно легко образуется из кислых растворов при более низких температурах. В противоположность пириту не образует в природе крупных месторождений в виде сплошных руд.

Из гидротермальных сульфидных месторождений, в которых марказит наряду с пиритом встречается в более или менее существенных количествах, в качестве примера следует отметить *Блявинское* в Оренбургской области (Южный Урал). Он здесь представлен тонкокристаллическими, спорадически распределенными агрегатами. Кроме пирита, в ассоциации с марказитом находится сфалерит, вюртцит, халькопирит, кварц и др.

Осадочные марказитсодержащие породы широко распространены во многих областях России. К их числу, например, относятся угленосные отложения Подмосковного *Буроугольного бассейна* (Тульская область), содержащие различной формы конкреции марказита и пирита. По разнообразию форм марказитовых конкреций славятся *Курьи-Каменские* и *Троицко-Байновские* месторождения глинистых отложений на восточном склоне Среднего Урала (к востоку от Екатеринбурга). Помимо шаровидных желваков, здесь широко распространены почковидные стяжения, конкреции с радиально-лучистым расположением индивидов, оканчивающихся хорошо выраженными копьевидными двойниками.

Из иностранных следует отметить гидротермальные месторождения *Клаусталь* и *Фрайберг* (Германия), в которых встречались прекрасно образованные кристаллы марказита, и др.

Практическое значение. В случае наличия больших масс месторождений марказита, так же как месторождения пирита, могут являться предметом разработки с целью производства серной кислоты.

СПЕРРИЛИТ — $Pt[As_2]$. Название дано по имени химика, обнаружившего этот минерал в рудах Садбери.

Химический состав. Pt — 56,5 %, As — 43,5 %. Примеси (в %): Rh (до 1,6), Fe (до 0,4), Cu (до 0,7), Sb (до 0,6), иногда Sn (до 3,6).

Сингония кубическая, дидодекаэдрический в. с. $3L^24L_6^33PC$. Пр. гр. $P4_3$ (T_h^6). $a_0 = 5,950$. **Кристаллическая структура** аналогична структуре пирита. Наблюдается почти исключительно в кристаллах, большей частью мелких. **Облик кристаллов** кубический, октаэдрический, реже пентагондодокаэдрический. Часты комбинации форм {100}, {111}, {110}, {201} и др. (рис. 123). Двойники редки.

Цвет сперрилита оловянно-белый. **Черта** темно-серая. **Блеск** сильный металлический.

Твердость 6–7 (второй по твердости после лаурита минерал из класса сульфидов и арсенидов). **Спайность** наблюдается по кубу. **Уд. вес** 10,5–10,7 (наивысший для минералов данного класса). **Прочие свойства.** Слабо проводит электричество.

Диагностические признаки. Важнейшими свойствами следует считать цвет, высокую твердость, большой удельный вес, нахождение в виде кристаллов, кислотоустойчивость и реакцию на платину и мышьяк.

П. п. тр. на угле легко сплавляется в белый металлический шарик с губчатой поверхностью. При этом выделяются белые пары окиси мышьяка. На раскаленной докрасна платиновой пластинке мелкие зернышки мгновенно расплавляются с выделением As_2O_3 ; к самой пластинке приваривается губчатая платина. В кислотах не растворяется, даже в царской водке.

Происхождение и месторождения. В России известен на *Талнахском* сульфидном медно-никелевом месторождении Норильской группы, а также в россыпях ряда рек в *Зейском* и *Тимптонском* районах Восточной Сибири (Читинская область), часто в виде хорошо образованных кристалликов (см. рис. 123).

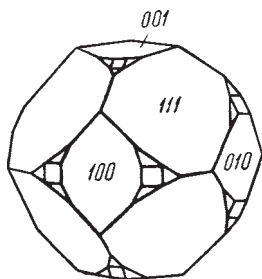


Рис. 123. Кристалл сперрилита

Встречается в месторождениях медно-никелевых сульфидных руд типа Садбери в генетической связи с основными изверженными породами (габбро-норитами и габбро-диабазами). Парагенетически связан с пиротином, халькопиритом, пентландитом. Из минералов платиновой группы с ним чаще других встречается палладистая платина.

В тех же парагенетических группировках, что и в Садбери, сперрилит был встречен среди пегматоидных образований основ-

ных магм в *Бушвельдском* комплексе (Южная Африка). В том же районе он наблюдался в оригинальных метасоматических месторождениях в известняках на контакте с основными породами Бушвельдского комплекса в ассоциации со скарновыми минералами.

Благодаря химической стойкости сперрилит в зоне окисления не разлагается и при разрушении месторождений попадает в россыпи, часто хорошо сохраняя кристаллические грани.

Практическое значение. Как богатый платиной минерал представляет несомненный промышленный интерес. Даже в тех случаях, когда его содержание в рудах ничтожно, он может извлекаться попутно при комплексном использовании руд.

КОБАЛЬГИН — $\text{Co}[\text{AsS}]$. Синоним: кобальтовый блеск.

Химический состав. Co — 35,4 %, As — 45,3 %, S — 19,3 %. По данным анализов, содержание Co колеблется в пределах 26–34 %, As — 42–48 % и S — 18–21 %. Кроме того, иногда присутствуют: Ni — до 2–3 % и Fe — до 8, а в некоторых случаях до 16 % (железистый кобальтин).

Сингония кубическая; пентагон-третраэдрический в. с. $3L^24L^3$ Пр. гр. $P2_13(T^4)$. $a_0 = 5,575$. Установлено, что большей частью кобальтин характеризуется ромбической симметрией благодаря упорядочению в развороте неэквивалентных концов гантелеобразных групп $[\text{AsS}]$, и лишь благодаря миметическому микродвойникованию приобретает псевдокубическую симметрию.

Кристаллическая структура весьма похожа на структуру пирита. **Облик кристаллов.** Кристаллы встречаются довольно часто. Облик октаэдрический, кубический и пентагон-додекаэдрический (см. рис. 117). В связи с этим наиболее распространены формы: $\{111\}$, $\{100\}$, $\{210\}$, $\{110\}$ и др. Характерны также комбинации, обычные и для пирита, особенно $\{111\}$ и $\{210\}$, изображенные на рис. 124. Двойники по (110) и (111) редки. Кобальтин встречается также в виде неправильной формы зерен и в сплошных массах.

Цвет кобальтина белый или стально-серый с розоватым оттенком. Богатые железом разновидности имеют темно-серый или серовато-черный цвет. **Черта** серовато-черная. **Блеск** металлический.

Твердость 5–6. Хрупок. **Спайность** средняя по кубу. **Уд. вес** 6,0–6,5. Слабо проводит электричество.

Диагностические признаки. При внимательном наблюдении кобальтин нетрудно узнать по характерному розоватому оттенку, высокой твердости и нередко по типичным комбинациям форм $\{100\}$, $\{111\}$ и $\{210\}$. От похожего на него по цвету линнеита отличается более высокой твердостью. В выветрелых образцах характерен также парагенезис с интенсивно окрашенным в розовый цвет эритрином ($\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

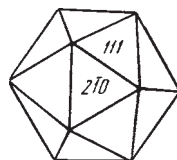


Рис. 124. Кристалл кобальтина. Комбинация пентагондодекаэдра и октаэдра

П. п. тр. плавится в серый слабо магнитный шарик, образуя на угле налет As_2O_3 . Перл буры окрашивается в синий цвет (реакция на кобальт). В азотной кислоте разлагается с выделением S и As_2O_3 (раствор розовый).

Происхождение и месторождения. Встречается главным образом как типичный минерал гидротермальных процессов в контактово-метасоматических и жильных месторождениях. Ассоциирует обычно с мышьяково-сернистыми минералами кобальта и железа, а также халькопиритом, сфалеритом, кварцем, скарновыми минералами, железистым хлоритом, турмалином, апатитом и др.

При выветривании за счет кобальтина, так же как и других мышьяковистых соединений кобальта, легко образуется землистый или кристаллический эритрин, розовый цвет которого бросается в глаза в зонах окисления сульфидно-мышьяковых месторождений кобальта.

В России кобальтин известен в скарно-железородном месторождении *Покровское* (Ср. Урал) с магнетитом, халькопиритом и пиритом, а также в *Хову-Аксинском* месторождении (Тува) совместно с арсенидами кобальта и никеля.

В значительных количествах кобальтин встречался в *Дашкесанском* железородном месторождении контактово-метасоматического происхождения (Гянджинский район Азербайджана). Здесь он наблюдался среди гидротермально измененных актинолит-гранатовых скарнов висячем боку магнетитовой залежи. Парагенетически с ним связаны халькопирит, пирит, сфалерит, молибденит, магнетит, гранат, кальцит, апатит, кварц и др.

В Канаде в значительных количествах встречается в месторождениях округа *Кобальт* в Онтарио (Канада) в ассоциации с сафлоритом, скуттерудитом, хлоантитом, никелином, герсдорфитом, самородным серебром, аргентитом, доломитом, кальцитом и другими минералами, а также в месторождениях *Скуттеруд* (Норвегия) и *Тунаберг* (Швеция).

Практическое значение. Кобальтин является одним из главных источников кобальта в промышленных рудах. Так как стоимость кобальта очень высока, то сульфидно-мышьяковистые руды могут иметь промышленное значение даже при содержании кобальта в них 0,1–0,2 %.

Применение кобальта основано на его весьма ценных свойствах: 1) различные соединения его являются стойкими синими и зелеными красками, применяемыми для окрашивания стекол и керамических изделий, что было известно еще в глубокой древности; 2) кобальт как легирующий элемент при изготовлении специальных сталей обуславливает их высокую твердость и стойкость при высоких температурах, а также исключительные магнитные свойства; 3) с другими металлами (Cr, Mo, W и др.) дает ряд технически важных сплавов и т. д.

ГЕРСДОРФИТ — $Ni[AsS]$. Синоним: никелевый блеск. Существуют разновидности, обогащенные кобальтом и железом.

Химический состав. Ni — 35,4 %, As — 45,3 %, S — 19,3 %. Содержание Ni обычно колеблется в пределах 26–40 %, As — 37–56 % и S — 6–19 %. Из примесей нередко присутствуют Co, Fe, Sb и др.

Сингония кубическая; пентагон-тритетраэдрический в. с. $3L^24L^3$. Пр. гр. $P2_13(T^4)$. $a_0 = 5,719$. **Кристаллическая структура** похожа на структуру пирита. **Облик кристаллов** октаэдрический или кубический. Наиболее часто наблюдающиеся формы: {100}, {111}, {110}, {210}, {311}. Двойники редки по {111}. Чаще встречается в зернистых агрегатах.

Цвет герсдорфита серебристо-белый до стально-серого. **Черта** серовато-черная. **Блеск** металлический.

Твердость 5,5. Хрупок. **Спайность** иногда устанавливается по {111}. **Уд. вес** 5,6–6,2. Хороший проводник электричества.

Диагностические признаки. Макроскопически его трудно отличить от целого ряда мышьяковистых минералов: скуттерудита ($CoAs_{2,3}$), никельскуттерудита ($NiAs_{2,3}$), ульманита ($Ni[SbS]$), арсенопирита ($Fe[AsS]$) и др. Приходится прибегать к микроскопическим исследованиям и к химическим реакциям на Ni, As и S, а в случае наличия изоморфных примесей Fe, Co, Sb — и к количественным определениям содержаний хотя бы главных элементов.

П. п. тр. на угле плавится в шарик, дающий реакцию на Ni. В HNO_3 разлагается с выделением S и As_2O_3 . Раствор имеет зеленый цвет, указывающий на присутствие Ni.

Происхождение и месторождения. Герсдорфит принадлежит к числу минералов, встречающихся преимущественно в *гидротермальных* месторождениях. Парагенетически с ним связаны арсениды и сульфиды никеля: никелин, миллерит, скуттерудит, раммельсбергит, ульманит и др. Из других минералов в ассоциации с ним могут встречаться различные сульфиды, а также карбонаты (кальцит, анкерит, доломит) и кварц.

В зоне окисления, так же как и для других арсенидов никеля, за счет герсдорфита образуется ярко-зеленый аннабергит ($Ni_3[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$).

На территории России герсдорфит был констатирован в очень немногих месторождениях, и притом в крайне незначительных количествах. Имеются указания на находки его в *Березовском* золоторудном месторождении на Урале и в виде мелких зерен в крупнокристаллическом доломите, затем в *Берикульском* серебро-золоторудном месторождении (Кемеровская обл., Западная Сибирь) в ассоциации с раммельсбергитом, никелином и др. В *Астафьевском* (Ю. Урал) месторождении кварца известен в виде кристаллических включений в кварце. В зарубежных странах в наиболее значительных количествах был установлен в ряде месторождений *Гарца* (Германия), *Рудных гор* (Саксония) и в других пунктах.

Практическое значение этого минерала сравнительно невелико, поскольку он обычно встречается лишь как спутник в сульфидно-мышьяковистых рудах никеля и кобальта.

ЛЁЛЛИНГИТ — $\text{Fe}[\text{As}_2]$. Название дано по городу Лёллинг в Каринтии (Австрия). Впервые описал его Моос.

Химический состав. Fe — 27,2 %, As — 72,8 %. Отношение Fe : As несколько колеблется. В небольших количествах обычно устанавливается S (до 6 %) и Sb (до 5 %). Существуют разновидности, обогащенные кобальтом (глаукопирит), указывающие на непрерывный ряд твердых растворов: лёллингит—саффлорит ($\text{FeAs}_2\text{—CoAs}_2$). Наряду с кобальтом обычно в небольших количествах присутствует также никель.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pn\bar{m}m (D_{2h}^{12})$. $a_0 = 5,227$; $b_0 = 5,959$; $c_0 = 2,894$. **Кристаллическая структура** аналогична структуре марказита, хотя по типу координации As вокруг Fe несколько отличается как от марказита, так и от арсенопирита. При замещении железа кобальтом структура сохраняется. С увеличением отношения (Co + Ni) : Fe происходит постепенное увеличение размера ячейки вдоль оси c , в то время как длина двух других ребер ячейки остается приблизительно той же самой.

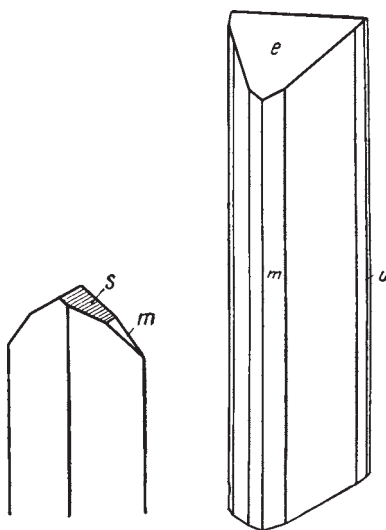


Рис. 125. Кристаллы лёллингита $m\{110\}$, $u\{140\}$, $e\{101\}$, $s\{120\}$, $l\{101\}$

Облик кристаллов в большинстве случаев призматический (рис. 125). Встречается также в сплошных массах.

Цвет лёллингита серебристо-белый до стально-серого. **Черта** серовато-черная. **Блеск** металлический.

Твердость 5–5,5. Хрупок. **Спайность** иногда отчетливая по $\{010\}$ и $\{110\}$. Излом неровный. **Уд. вес** 7,0–7,4 (значительно выше, чем арсенопирита). **Прочие свойства.** Хороший проводник электричества.

Диагностические признаки. По внешним признакам чрезвычайно похож на арсенопирит, за который его часто ошибочно принимают. Существенное различие устанавливается лишь в удельных весах этих минералов. Некоторые отличия наблюдаются также под микроскопом в полированных шлифах.

П. п. тр. плавится труднее арсенопирита. В закрытой стеклянной трубке дает только металлический мышьяк, если примесь серы в нем не достигает значительной цифры. В HNO_3 растворяется с выделением As_2O_3 .

Происхождение и месторождения. В природе встречается реже, чем арсенопирит, и обычно в незначительных количествах. Наблюдается в гидротермальных жильных и метасоматических месторождениях, в ассоциации нередко с арсенопиритом, сульфидами железа и меди, арсенидами Co, а также кальцитом, сидеритом, кварцем и др. Изредка отмечался в гранитных пегматитах.

В зоне окисления разрушается; образуется скородит ($\text{Fe}^{3+}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

В России находки лёллингита отмечены в ряде пунктов Урала (*Турьинские* рудники, *Кочкарское* золоторудное месторождение). В оловорудном *Сохондинском* месторождении в Кыринском районе (Читинская обл.) этот минерал встречался в виде сплошных скоплений и прожилков до 3 см мощностью. Характерно, что он образуется позже арсенопирита, обрастая его кристаллы. На месторождении *Тигриное* (Приморье) находится вместе с арсенопиритом, касситеритом, вольфрамитом, топазом и флюоритом в кварцевых жилах. Известные находки его и в гранитных пегматитах.

Описан во многих иностранных месторождениях Каринтии (Австрия), Гарца и Саксонии (Германия), Норвегии, Канады и др.

Практическое значение. Как наиболее богатый мышьяком арсенид железа представляет мышьяковую руду.

АРСЕНОПИРИТ — $\text{Fe}[\text{AsS}]$. Синонимы: мышьяковый колчедан, миспикель. Разновидность: данаит — кобальтоносный арсенопирит; богатые кобальтом разновидности носят название глаукоdot.

Химический состав. Fe — 34,3 %, As — 46,0 %, S — 19,7 %. Химические анализы показывают частые отклонения от этих величин, особенно для As и S. В качестве примесей нередко содержит Co, реже Ni, Sb. Для многих месторождений особенно характерной является золотоносность арсенопирита. Золото часто устанавливается под микроскопом в виде включений, однако в большей части оно присутствует в виде тонкодисперсной фазы, т. е. арсенопирит в данном случае представляет собой по существу кристаллозоль.

Сингония моноклинная; призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $B2_1/d(C_{2h}^5)$. $a_0 = 9,58$; $b_0 = 5,69$; $c_0 = 6,42$; $\beta = 90^\circ$. *Кристаллическая структура.* Хотя арсенопирит по морфологическим особенностям кристаллов относят к ряду марказита, однако рентгенометрические исследования показывают, что реальная структура этого минерала моноклинная и лишь в результате двойникования он — псевдоромбический. Каждый ион Fe окружен внутри искаженного октаэдра тремя ионами S, причем в октаэдре три вершины заняты S, а другие три — As. Ионы As и S располагаются по вершинам искаженного тетраэдра: ионы As окружены тремя ионами Fe и одним ионом S, а ионы S — тремя ионами Fe и одним ионом As.

Облик кристаллов. Очень часто встречается в прекрасно выраженных кристаллах, обычно имеющих призматический облик, от короткостолбчатых до шестоватых и игольчатых (рис. 126). Весьма распространены также

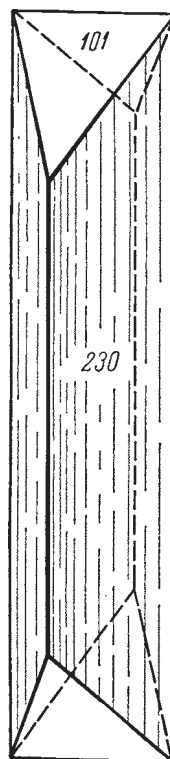


Рис. 126. Кристалл арсенопирита

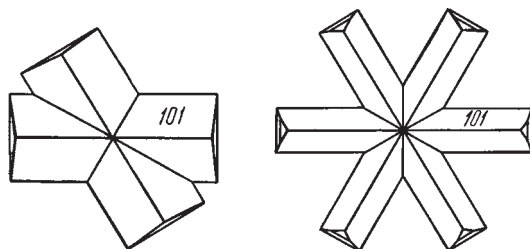


Рис. 127. Двойник и тройник арсенопирита

псевдодипирамидальные кристаллы, образованные равномерным развитием призм первого и второго рода. Наиболее часто наблюдаются следующие формы: $\{101\}$, $\{230\}$, $\{210\}$, $\{140\}$ и др. Характерна штриховатость граней вдоль оси c . Кристаллы широко развиты в друзовых пустотах, но очень часто встречаются также и метакристаллы, развившиеся метасоматическим путем в боковых породах месторождений. Наблюдаются двойники, имеющие нередко крестообразный облик, а также — звездчатые тройники (рис. 127). **Агрегаты.** В сплошных массах образует зернистые и шестоватые агрегаты.

Цвет арсенопирита оловянно-белый (для граней кристаллов) до стального-серого (в изломе). Часто побежалость желтого цвета. **Черта** серовато-черная, иногда с буроватым оттенком. **Блеск** металлический.

Твердость 5,5. Хрупок. **Спайность** довольно ясная по $\{101\}$, а также по $\{001\}$. **Уд. вес** 5,9–6,2. **Прочие свойства.** Электричество проводит. Температура разложения лежит в пределах 430–675 °С, причем устанавливается, что связь между Fe и As более слабая, чем между Fe и S.

Диагностические признаки. Характерными являются оловянно-белый цвет граней кристаллов, относительно высокая твердость и содержание в качестве главных составных частей железа, мышьяка и серы. При ударе молотком издает чесночный запах. Очень характерны также формы кристаллов. От лёллингита ($\text{Fe}[\text{As}_2]$) отличается меньшим удельным весом. От мышьяковистых соединений никеля и кобальта (смальтина, хлоантита и др.) в зернистых массах с достоверностью можно отличить лишь с помощью качественных химических испытаний и при исследовании под микроскопом в полированных шлифах с применением микрохимических реакций.

П. п. тр. в восстановительном пламени плавится, издавая чесночный запах; дает магнитный королек томпаково-бурого цвета в изломе. В закрытой трубке образуется обильный красный возгон сернистого мышьяка, а затем кольцо металлического мышьяка черного цвета. В HNO_3 разлагается с выделением S и As_2O_3 .

Происхождение и месторождения. Арсенопирит принадлежит к числу минералов гидротермального происхождения и является одним из наиболее распространенных носителей мышьяка в эндогенных месторождениях.

В типичных гидротермальных, жильных и метасоматически образовавшихся месторождениях он выделяется преимущественно в более высокотемпературные стадии минералообразования. Нередки самостоятельные его месторождения, в которых он является главным рудным минералом. В качестве спутника участвует в составе самых различных месторождений: олова, вольфрама, висмута, меди, свинца, цинка и др. Из нерудных минералов в ассоциации с ним чаще всего наблюдаются кварц, турмалин, полевые шпаты, слюды, карбонаты, иногда берилл, топаз и др.

В процессе окисления в зоне выветривания арсенопирит сравнительно быстро разлагается. При этом образуется скородит ($\text{Fe}^{3+}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), обычно в виде бледноокрашенных в желтоватые и грязно-зеленые тона рыхлых и землистых масс (в смеси с гидроокислами железа он приобретает коричневый или бурый цвет).

На территории России известны десятки месторождений, в которых арсенопирит является главным рудообразующим минералом и имеет промышленное значение. Отметим некоторые из них. На Ю. Урале он в существенных количествах встречается в золоторудных жильных месторождениях: *Кочкарском* (Челябинская область) и *Джетыгаринском* (Северо-Западный Казахстан). Арсенопирит этих месторождений содержит золото. В Восточной Сибири в значительных количествах встречается в весьма интересном в минералогическом отношении золоторудном *Дарасунском* месторождении. Здесь золотиносный арсенопирит в ассоциации с кварцем, пиритом, сфалеритом, халькопиритом, бурнонитом и другими минералами встречается в виде замечательных друз кристаллов, часто шестоватого облика. Другое месторождение — *Запокровское* — представляет собой сложную, неправильную по форме жилу среди доломитизированного известняка и отчасти скарнов. Прекрасно образованные кристаллы арсенопирита из этого месторождения обладают изометрическим или уплощенным обликом. Близкие к изометричным хорошо образованные кристаллы арсенопирита обнаруживаются в виде друз с пирротинном, галенитом и сфалеритом в среднетемпературных гидротермальных жилах среди пироксеновых скарнов *Дальнегорского* месторождения (Приморье).

В Средней Азии известен ряд крупных месторождений как жильных, так и метасоматических, образовавшихся в известняках: *Уч-Имчак* (в горах Таласского Алатау, Киргизия) в ассоциации с пирротинном, пиритом, висмутином; *Такели* (к югу от Ташкента, Узбекистан), руды которого имеют сложный минералогический состав, и др. Из других иностранных упомянем лишь о крупнейшем месторождении *Болиден* (Швеция), в котором арсенопирит богат золотом, не извлекаемым полностью при механическом обогащении.

Практическое значение. Арсенопиритовые руды являются основным сырьем для получения различных соединений мышьяка, используемых частью в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями, а также в красоч-

ной, кожевенной и других отраслях химической промышленности. Минимальное промышленное содержание мышьяка в этих рудах принимается 5–6 %. При комплексном использовании полиметаллических руд мышьяк из минералов, его содержащих, может получаться попутно, особенно в отходящих газах при плавках руд.

11. Группа скуттерудита

Сюда относятся арсениды Ni и Co состава AX_3 или AX_{3-2} , образующие изоморфные смеси, в которых в значительных количествах присутствует также Fe. Эти минералы кристаллизуются в кубической сингонии.

Рентгенометрические исследования показывают, что эти минералы по своей кристаллической структуре существенно отличаются от минералов предыдущей группы, несмотря на то что состав их часто может быть выражен в виде диарсенидов.

Характерной особенностью кристаллической структуры скуттерудита (рис. 128) является то, что атомы мышьяка составляют четверные группы As_4 и расположены по вершинам *квадрата*. Эти плоские группы располагаются посередине ребер и граней, причем ориентированы параллельно сторонам куба ячейки, катионы при этом занимают центры октантов элементарного куба решетки. Каждый ион Co окружен шестью ионами As. Кристаллохимическую формулу скуттерудита следовало бы писать так: $Co_4[As_4]_3$.

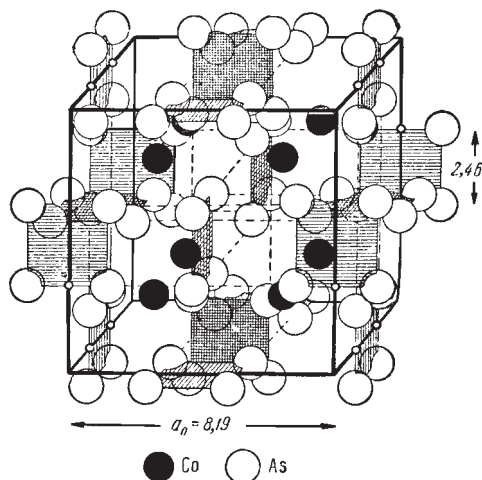


Рис. 128. Кристаллическая структура скуттерудита.

Заштрихованы квадратные группы As_4

время к **никельскуттерудиту**, обладают совершенно аналогичными кристаллическими структурами, несмотря на меньшее содержание мышьяка. Лишь размеры их элементарных ячеек оказываются несколько большими по сравнению со скуттерудитом.

Неудивительно поэтому, что физические и химические свойства всех этих минералов поразительно одинаковы. Чтобы не повторяться в изложении, ниже мы дадим общее описание минералов этой группы.

СКУТТЕРУДИТ — $Co_4[As_4]_3$. Название дано по местности Скуттеруд (в Норвегии), где этот минерал был впервые найден. К разновидности, называемой смальгином (шмальгином), относятся экземпляры с дефицитом мышьяка и примесью никеля — $(Co, Ni)As_{3-x}$, где $x = 0-0,5$; для них характерна зональность по составу.

Оказалось, что смальгин и хлорантит, относящиеся в настоящее

время к **никельскуттерудиту**, обладают совершенно аналогичными кри-

сталлическими структурами, несмотря на меньшее содержание мышьяка.

Лишь размеры их элементарных ячеек оказываются несколько бо-

льшими по сравнению со скуттерудитом.

НИКЕЛЬСКУТТЕРУДИТ (все еще гораздо более распространенный синоним — хлоантит) — $Ni_4[As_4]_3$, где $x = 0-1,0$. «Хлоантес» по-гречески — зеленающий, зеленеющий. Очевидно, имелось в виду окрашивание растворов в кислотах соединениями никеля в зеленый цвет или поводом к названию послужили зеленые продукты окисления этого минерала (аннабергит), в противоположность арсенидам кобальта, дающим вторичные минералы, окрашенные в розовый цвет (эритрин).

Химический состав непостоянен. Содержание отдельных компонентов колеблется в широких пределах (табл. 6).

Таблица 6

Химический состав минералов группы скуттерудита в вес. %

Элементы	Скуттерудит	Смальгин	Никель-скуттерудит
As	76,4–72,9	71,6–63,4	73,5–70,1
S	0–1,7	0–1,4	0–0,6
Co	20,5–10,8	24,1–13,8	3,6–6,3
Ni	0–9,4	1,0–15,0	21,2–14,5
Fe	0–5,8	1,2–7,3	2,8–5,2

Химическими анализами также устанавливается содержание Cu, Bi, иногда Pb и Ag. По всей вероятности, их присутствие обусловлено механическими примесями.

Сингония кубическая; дидодекаэдрический в. с. $3L^24L^33PC$. Пр. гр. $Im\bar{3}(T^5_h)$. Размер ячейки увеличивается с возрастанием содержания Ni, а также Fe. $a_0 = 8,189$ (для скуттерита), 8,24 (для смальгина), 8,28 (для никельскуттерудита). **Облик кристаллов** кубический, кубооктаэдрический или октаэдрический. Для поверхности кристаллов характерны черепитчатые, мозаично-блочные скульптуры граней, нередко с образованием искривленных ребер. Встречаются и в виде дендритовидных сростков, а также в сплошных зернистых агрегатах.

Цвет оловянно-белый, иногда с серой или радужной побежалостью. **Черта** серовато-черная. **Блеск** металлический.

Твердость 5,5–6. Хрупкие. **Спайность** по {100} и {111} заметная. Излом часто раковистый. **Уд. вес** 6,4–6,8. Проводят электричество.

Диагностические признаки. Определение этих минералов по внешним признакам сопряжено с большими трудностями, особенно когда они находятся в тесном сростании с другими, похожими на них арсенидами никеля, кобальта и железа. По внешнему виду в сплошных массах они похожи на арсенидопирит, лёллинит, герсдорфит, ульманит, саффлорит и раммельсбергит. Уверенного определения можно достигнуть лишь при

изучении их в полированных шлифах под микроскопом, с помощью химических анализов, а также рентгенометрических исследований.

П. п. тр. плавятся в магнитный шарик, издавая сильный чесночный запах мышьяка. Разности, богатые кобальтом, разлагаясь в HNO_3 , при нагревании окрашивают раствор в розовый цвет, а никелевые разности — в желто-зеленый цвет.

Происхождение и месторождения. Все эти минералы встречаются в парагенезисе с другими арсенидами кобальта и никеля исключительно в гидротермальных месторождениях (типа Шнееберг и др.).

При выветривании за счет скуттерудита и шмальтина образуется эритрин ($\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) в виде примазок розового цвета, а за счет никель-скуттерудита и хлоантита — ярко-зеленый аннабертит ($\text{Ni}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Скуттерудит вместе с другими минералами кобальта был встречен в *Нижне-Сеймчанском* месторождении (Колымский край). В месторождении *Ховуаксы* в Туве скуттерудит весьма распространен, он образует как отдельные кристаллы и вкрапленники в доломитовых жилах, так и участвует в строении ритмично-зональных полиминеральных агрегатов почковидно-сферолитового строения в тесной ассоциации с раммельсбергитом, никелином и др. арсенидами и сульфоарсенидами.

Является обычным минералом в мышьяково-кобальтовом месторождении *Ак-Джилга* в Алайском хребте (Южная Киргизия) в ассоциации с глаукодотом, кобальтином, арсенопиритом, пирротинном и другими минералами в кварцевых жилах. Среди месторождений дальнего зарубежья стран следует отметить *Скуттеруд* (Норвегия), где впервые был установлен скуттерудит в ассоциации с кобальтином и титанитом в оруденелых гнейсах; затем *Кобальт* в Онтарио (Канада), где, кроме скуттерудита и никельскуттерудита, встречались также хлоантит и смальтин в ассоциации с другими минералами кобальта, никеля и серебра; месторождения Рудных гор — *Яхимов* (Чехия), *Шнееберг*, *Аннаберг* (Саксония), *Бу-Аззер* (Марокко) и др.

Практическое значение. Вместе с другими арсенидами и сульфоарсенидами никеля и кобальта эти минералы встречаются иногда в значительных количествах, и в таких случаях представляют несомненный промышленный интерес.

КЛАСС 2. СУЛЬФОСОЛИ

К этому классу относятся сложные сернистые соединения, по химической конституции похожие на соли. Их называют сульфосолями. Подобно окосолям, в них различают сульфооснования и сульфоангидриды или катионы и комплексные анионы.

Несмотря на большое разнообразие относящихся сюда минералов, в их составе участвует очень небольшое число компонентов.

Роль сульфоангидридов в подавляющем большинстве сульфосолей играют As_2S_3 , Sb_2S_3 и Bi_2S_3 . Соответственно этому мы имеем и названия соединений: *сульфоарсениты*, *сульфоантимониты* и *сульфовисмутиты*.

Весьма показательно, что в сульфосолях всех этих трех типов в основания входят одни и те же металлы, большей частью Cu, Ag и Pb, т. е. наибольшим распространением в природе пользуются сульфосоли меди, серебра и свинца. Исключительно редко встречаются самостоятельные сульфосоли Tl, Hg и Fe, а в виде изоморфных примесей в существенных количествах наблюдаются лишь Zn и Mn.

В очень небольшом количестве устанавливаются также сульфованадаты, сульфоарсенаты и сульфоантимонаты меди, т. е. такие сульфосоли, в которых роль сульфоангидридов играют V_2S_5 , As_2S_5 и Sb_2S_5 (пятивалентные ионы).

Все разнообразие сульфосолей обуславливается главным образом тем, что в качественно одинаковых типах соединений устанавливаются различные соотношения сульфооснований с сульфоангидридами. Так, например, для сульфоантимонитов серебра известны следующие соединения: $12Ag_2S \cdot Sb_2S_3$, $9Ag_2S \cdot Sb_2S_3$, $5Ag_2S \cdot Sb_2S_3$, $3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$, $Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ и $Ag_2S \cdot 6Sb_2S_3$ или, соответственно: $Ag_{24}Sb_2S_{15}$, Ag_9SbS_6 , Ag_5SbS_4 , Ag_3SbS_3 , $AgSbS_2$ и $Ag_2Sb_{12}S_{19}$. Все это совершенно определенные соединения, встречающиеся в кристаллах и имеющие разные кристаллические структуры.

Основные черты химизм сульфосолей подвержены изменениям в зависимости от атомного веса полуметалла, участвующего в их составе. Если сульфоарсениды обычно обладают относительно постоянным составом, то для сульфоантимонитов, а особенно для сульфовисмутитов характерны непостоянство состава с замещением части серы селеном, свинца — висмутом и наоборот, что ведет к заметной нестехиометричности таких соединений.

Кристаллические структуры сульфосолей, подобно кислородным солям в сравнении с окислами, должны отличаться от простых сернистых соединений тем, что в сульфосолях в качестве структурных единиц должны участвовать, казалось бы, лишь компактные анионные группы, например $[SbS_4]^{5-}$, $[SbS_3]^{3-}$ и т. д. В наиболее простых кубических и тригональных кристаллических структурах сульфосолей действительно установлены такие анионные группы, не вполне, впрочем, изолированные, а включенные в большинстве случаев в плотнейшую анионную упаковку, в той или иной степени искаженную или прорезанную. Отклонению от обычной для сульфидов правильной координации служит распространенная форма сульфоанионов — тупых тригональных пирамид или «зонтиков» (подобно комплексным анионам $[SO_3]^{2-}$ в сульфитах) $[AsS_3]^{3-}$, $[SbS_3]^{3-}$ и $[BiS_3]^{3-}$, где As, Sb и Bi трехвалентны. Такие группы имеются, например, в структурах прустита ($Ag_3[AsS_3]$), пираргирита ($Ag_3[SbS_3]$), тетраэдрита ($Cu_3[SbS_3]$) и др. Такие зонтичные сульфоанионы обладают явной полярностью,

имея в качестве одной из четырех вершин атом полуметалла. Вопрос о том, почему в описываемых сульфоанионах с неполновалентными полуметаллами As^{3+} , Sb^{3+} и Bi^{3+} не реализуется плоскотреугольная координационная группировка серы, подобно тому, как это осуществляется в карбонат-ионе $[\text{CO}_3]^{2-}$, требует для ясного ответа рассмотрения электронной конфигурации полуметаллов.

Ковалентная полярная связь атомов в молекулах сульфидов As^{3+} , Sb^{3+} и Bi^{3+} требует максимального взаимного удаления трех отрицательно заряженных связывающих электронных пар, направленных к атомным остовам S^{2-} . От связывающих пар отталкивается и не участвующая в химической связи неподеленная электронная пара, принадлежащая каждому из катионов полуметалла, т. к. они не полновалентны (сравните As^{5+} и As^{3+} , различающиеся как раз на два электрона). Неподеленная пара занимает значительный объем, она и образует недостающую четвертую вершину в координационном тетраэдре, образовавшемся вокруг атома полуметалла при участии трех анионов S^{2-} , дающих только три вершины. Не принимая во внимание неподеленную пару, мы описываем координацию полуметалла как пирамидальную, или «зонтичную».

Размещение неподеленных электронных пар осуществляется нередко за счет пропуска анионов S^{2-} в плотнейших упаковках, наследуемых сульфосолями от структур родоначальных сульфоснований. Сразу отметим, что неподеленные пары, сцепленные с атомами полуметаллов, способны к образованию между собой слабых вандерваальсовских связей, чем способствуют соединению отдельных молекул в таких сульфидах полуметаллов, как аурипигмент, антимонит и висмутин. Поэтому неподеленные электронные пары, выталкиваясь из толщи молекул жестко локализованными связывающими парами, сами склонны к некоторой конденсации в промежутках между молекулами в структурах аурипигмента, антимонита и висмутина. При отсутствии неподеленных электронных пар (т. е. в случае полновалентных ионов элементов V группы Периодической системы) формируются высокосимметричные тетраэдрические анионные группы $[\text{VS}_4]^{3-}$, $[\text{AsS}_4]^{3-}$, $[\text{SbS}_4]^{3-}$, где V, As и Sb пятивалентны.

В отличие от кислородных комплексных анионов, комплексные сульфоанионы характеризуются нередко меньшей компактностью, что связано, очевидно, с более слабой поляризующей способностью катионов As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , V^{5+} , As^{5+} и др. Отдельные координационные группировки полуметаллов (особенно Sb и Bi) с серой не всегда остаются в изолированном виде, но могут конденсироваться с образованием сложных построек различной формы и строения — полианионов. Так, структуры многих висмутовых и сурьмяных сульфосолей содержат комплексные анионы в виде протяженных в одном или в двух измерениях фрагментов, как бы вырезанных из структур антимонита и висмутина. Катионные части структур также нередко отвечают фрагментам структур простых сульфидов, выс-

тупающих в качестве сульфооснований. Анионные и катионные фрагменты соединяются между собой достаточно прочными связями в относительно компактные блоки. Структурная группировка сульфосолей может быть произведена по топологии анионных и катионных мотивов в структуре, с различением координационных, слоистых и ленточно-цепочечных сульфосолей.

Структурные типы различных сульфосолей формируются в результате довольно сложного компромисса, устанавливающегося между конкурирующими тенденциями, ведущими к переносу в результирующий мотив черт, присущих родоначальным структурам сульфооснований и сульфоангидридов, в зависимости от количественного преобладания того или другого. В результате формируются устойчивые структурные блоки, состоящие из фрагментов структуры сульфооснований, «одетых» снаружи в слои анионных радикалов, близких по строению к структурам сульфоангидридов.

При этом в сульфосоли переходят из молекулярных структур сульфоангидридов и неподеленные электронные пары, стремящиеся нередко к конденсации в виде лент или слоев, требующих объема. При этом связь между электронейтральными блоками становится достаточно слабой. Поэтому мотивы взаимного расположения структурных блоков в таких сульфосолях напоминают узор паркета, что в какой-то мере согласуется с правилами акад. А. И. Китайгородского о взаимной укладке молекул в органических кристаллах: выступами одних к промежуткам между другими.

Физические свойства сульфосолей отличаются от свойств сульфидов металлов некоторыми особенностями. По сравнению с простыми сернистыми соединениями они в общей массе обладают меньшей твердостью (особенно сульфосоли низших сингоний, к которым принадлежат большинство минералов), гораздо более легкой разлагаемостью кислотами, относительно низкой отражательной способностью. Все эти свойства, несомненно, связаны с особенностями конституции этих соединений. Так, при переходе от сульфидов металлов — минералов с высоким средним атомным номером, повышающим степень металличности связи, к сульфосолям — соединениям с участием ковалентных сульфоангидридов, средний атомный номер понижается и металлические свойства (непрозрачность и высокая отражательная способность, ковкость и проводимость) могут проявляться в меньшей степени. Так, некоторые мышьяковые и сурьмяные сульфосоли Ag имеют алмазный блеск и просвечивают красным цветом. Твердость же падает по причине возрастания доли слабых связей и разрыхления структуры неподеленными парами, а конденсация последних вдоль определенных направлений приводит к появлению отчетливой спайности.

При классификации сульфосолей наиболее рациональным является разделение их на большие группы по металлам, участвующим в сульфооснованиях, и уже внутри таких групп можно проводить систематику по

составу сульфогидридов. При такой установке классификацию сульфоселей можно свести к следующему.

А. *Сульфосоли меди*, т. е. соединения типа $n\text{Cu}_2\text{S} \cdot X_2\text{S}_3$, где $X = \text{As}^{3+}$, Sb^{3+} и Bi^{3+} , и типа $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot X_2\text{S}_3$, где $X = \text{V}^{5+}$, As^{5+} и Sb^{6+} . Таким образом, сюда войдут сульфоарсениты, сульфоантимониты и сульфовисмутиты меди, а также сульфованадаты, сульфоарсенаты и сульфоантимонаты меди.

Б. *Сульфосоли серебра*: $n\text{Ag}_2\text{S} \cdot X_2\text{S}_3$, где $X = \text{As}^{3+}$, Sb^{3+} и Bi^{3+} — сульфоарсениты, сульфоантимониты и сульфовисмутиты серебра.

В. *Сульфосоли свинца*. $n\text{PbS} \cdot X_2\text{S}_3$, где $X = \text{As}^{3+}$, Sb^{3+} и Bi^{3+} — сульфоарсениты, сульфоантимониты и сульфовисмутиты свинца.

Также существует, разумеется, множество поликатионных сульфоселей, например двойных, которые здесь приходится рассматривать условно отнесенными к какому-либо из вышеперечисленных разделов по одному из металлов, принятому за главный.

1. Группа тетраэдрита (блеклые руды)

Относящиеся сюда минералы представлены обширной изоморфной группой так называемых блеклых руд с общей химической с приближенной формулой A_3XS_3 или $3A_2S \cdot X_2S_3$, где $A = \text{Cu}^+$, в меньшей степени Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , а $X = \text{As}^{3+}$ и Sb^{3+} , иногда Te^{5+} (в *голдфилдите*) и редко Bi^{3+} (в очень незначительных количествах). Сера изредка может в существенных количествах замещаться селеном (в *хаките* и *жиродите*).

Более точной формулой, согласно рентгенометрическим данным, должна быть: $A^+_{10}A^{2+}_2X_4S_{13}$. С этим вполне согласуется некоторый избыток серы, устанавливаемый при точных химических анализах блеклых руд. Наконец, отметим, что из 12 позиций, отведенных для металлических катионов, две должны быть заполнены двухвалентными катионами. В этих двух позициях происходят изовалентные изоморфные замещения, не зависящие от изоморфизма в сульфоанионе (исключая замещение $\text{Te}^{4+} > X^{3+}$, требующее сопряженного изоморфизма в катионной группе для поддержания электронейтральности). Доминирование какого-либо из двухвалентных элементов в этих позициях приводит к необходимости выделения соответствующего минерального вида, что в сочетании с изоморфизмом полуметаллов в сульфоанионе приводит к значительному разнообразию.

Так как медь обладает валентностью один или два, то все позиции катионов могут быть заняты одним этим элементом; так в большинстве случаев и происходит. В зависимости от того, какой из сульфогидридов преобладает в таких соединениях, различают следующие два наиболее распространенных минеральных вида: *теннантит* ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) и *тетраэдрит* ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$). Наибольшим распространением в породе пользуются так называемые смешанные блеклые руды состава $\text{Cu}_{12}(\text{As}, \text{Sb})_4\text{S}_{13}$.

Кристаллическая структура блеклых руд довольно сложная, но может в общих чертах быть выведена на основании кубической плотней-

шей упаковки с расположением катионов в половине тетраэдрических пустот одной ориентации, что делает общий мотив структуры и облик кристаллов близкими к таковым у сфалерита.

Параметр кубической ячейки блеклых руд приблизительно вдвое больше параметра ячейки сфалерита. Содержимое элементарной ячейки блеклой руды, как показали рентгенография и измерения плотности, соответствует двум ее формулам $A^+_{10}A^{2+}_2X_4S_{13}$. Структура сфалерита ZnS (см. рис. 94a), после выбора кубической ячейки вдвое большей по ребру, содержит в восемь раз больше атомов: 32 катиона Zn^{2+} и 32 аниона S^{2-} . Заменяв третью часть металлических катионов Zn^{2+} катионами полуметалла X^{3+} , а прочие катионы одновалентными A^+ , получим состав $A^+_{24}X^{3+}_8S^{2-}_{32}$. Теперь для обеспечения зонтичной тройной координации полуметаллов $[X^{3+}S^{2-}_3]$ вместо типичной для Zn в сфалерите четверной (тетраэдрической, см. рис. 94в), удалим восемь анионов S^{2-} . Дефекты, образовавшиеся в плотнейшей упаковке, сосредоточим по четыре, в вершинах двух отдельных пустых тетраэдров, обладающих противоположной по отношению к заполненным тетраэдрам ориентацией (такие тетраэдры соответствуют пустым октантам сфалеритовой ячейки на рис. 94a). Место удаленных анионов S^{2-} занимают неподеленные электронные пары, привнесенные полуметаллом X^{3+} , они несколько стабилизируют нарушенную упаковку.

На этом этапе не только координация полуметаллов понижена до трех, но и половина всех ионов A^+ , прилегающих к двум пустым пока тетраэдрам, составленным неподеленными парами вместо S^{2-} , лишена полноценного окружения, их координация по анионам S^{2-} равна всего двум. Оставшаяся половина катионов A^+ обладает по-прежнему четверной координацией (как у сфалерита). Общий состав элементарной ячейки блеклой руды теперь может быть выражен, как $A^+_{24}X^{3+}_8S^{2-}_{24}$ или $A^+_{24}[X^{3+}S^{2-}_3]^{3-}_8$.

Для окончательной стабилизации дефектной плотнейшей упаковки введем по одному дополнительному аниону S^{2-} в центр каждого из двух пустых тетраэдров обратной ориентации, вокруг которых сосредоточены заменяющие серу неподеленные пары. Это повысит координацию половины атомов A^+ от двух до трех. Но после введения $2S^{2-}$ для соблюдения электронейтральности необходимо повысить заряд катионной части на четыре единицы, для чего четыре катиона A^+ из числа трехкоординированных заменяются на катионы A^{2+} . Теперь содержимое ячейки будет $A^+_{20}A^{2+}_4[X^{3+}S^{2-}_3]^{3-}_8S_2$, или иначе, — $A^+_{20}A^{2+}_4X^{3+}_4S^{2-}_{26}$. Легко видеть, что это удвоенная точная формула блеклых руд, приведенная в начале описания группы. Итак, структуру блеклой руды можно, подобно структурам сфалерита или халькопирита, считать координационной, чем определяются многие ее свойства, от изометричного облика кристаллов до отсутствия спайности.

Все минеральные виды, относящиеся к данной группе, имеют много общего в физических свойствах, поэтому ниже мы дадим совместное описание лишь двух главных представителей группы.

ТЕННАНТИТ — $\text{Cu}_{10}^+ \text{Cu}_2^{2+} \text{As}_4 \text{S}_{13}$. Название по фамилии химика Теннанта.

ТЕТРАЭДРИТ — $\text{Cu}_{10}^+ \text{Cu}_2^{2+} \text{Sb}_4 \text{S}_{13}$. Название дано по форме встречающихся кристаллов, обычной вообще для блеклых руд разного состава.

Химический состав. В составе различных блеклых руд наблюдаются следующие колебания в содержании отдельных элементов (в %):

Cu ... 22–53;	Hg ... 0–17,0;	As ... 0–20,0;
Ag ... 0–18;	Ni ... 0–3,5;	Sb ... 0–29,2;
Zn ... 0–9;	Co ... 0–4,2;	Bi 0–4,5 (13,07);
Fe ... 0–13;	Mn ... 0–1,5;	S ... 20,6–29,1.

При замещении атомов одновалентной меди серебром на основе тетраэдрита можно получить *фрайбергит* — $(\text{Ag}^+, \text{Cu})_{12} \text{Sb}_4 \text{S}_{13}$; а при изоморфизме $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ или $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ — *зандбергерит* или *швацит* соответственно.

Сингония кубическая; гексатетраэдрический в. с. $3L^2_4 L36P$. Пр. гр. $\bar{4}3m$ (T^3_d). $a_0 = 10,196$ (для теннантита) и $10,400$ (для тетраэдрита). В изоморфной серии теннантит — тетраэдрит размер элементарной ячейки увеличивается по мере замещения мышьяка сурьмой и меди серебром. **Кристаллическая структура** см. выше, в описании группы.

Встречающиеся в пустотах кристаллы имеют тетраэдрический облик (рис. 129) с комбинацией форм: $\{1\bar{1}1\}$, $\{111\}$, $\{110\}$, $\{112\}$, $\{100\}$ и др. Обычно встречается в сплошных массах или в виде вкраплений неправильной формы зерен. Часты двойники по (111) , реже по (100) .

Цвет стально-серый до железно-черного (богатых Fe разностей). Для богатой ртутью блеклой руды — *швацита*, характерна побежалость в синих тонах. **Черта** имеет тот же цвет, иногда с буроватым и даже вишнево-красным оттенком (для теннантита). Непрозрачен. **Блеск** металлический, тусклый до полуметаллического.

Твердость 3–4. Обладает хрупкостью. **Спайность** практически отсутствует. **Уд. вес** 4,4–5,4. Мышьяковистые разности по сравнению с сурьмянистыми обладают меньшими удельными весами. **Прочие свойства.** Обладает слабой электропроводностью.

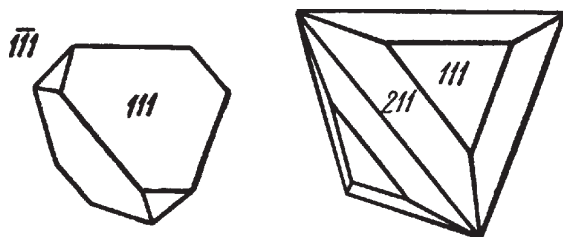


Рис. 129. Кристаллы тетраэдрита

Диагностические признаки. Характерными особенностями являются следующие: блеклый тон в изломе и явно проявляющаяся хрупкость (при царапании ножом черта «пылится» и не оставляет блестящего следа, как это наблюдается у халькозина и аргентита, похожих по некоторым признакам на блеклые руды). По цвету и хрупкости похожи также на бурнонит ($\text{CuPb}[\text{SbS}_3]$), обладающий меньшей твердостью и несколько более сильным блеском.

П. п. тр. на угле блеклые руды легко плавятся в серый королек с выделением As_2O_3 и Sb_2O_3 . Королек дает реакцию на медь и часто на железо. В HNO_3 разлагаются с выделением S и Sb_2O_3 . Отношение к реагентам меняется в зависимости от состава.

Происхождение и месторождения. Блеклые руды, особенно тетраэдрит, принадлежат к числу сравнительно распространенных минералов среди различных типов *гидротермальных* месторождений меди. В подчиненных количествах они присутствуют в самых разнообразных по составу рудах. Парагенетически чаще всего связаны с халькопиритом, реже сфалеритом, галенитом, пиритом, арсенопиритом, бурнонитом и другими минералами.

При выветривании месторождений легко разлагаются, давая различные продукты изменений: ковеллин, малахит, азурит, лимонит; за счет мышьяка образуется скородит ($\text{Fe}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); за счет сурьмы — ее окислы и гидроокислы.

Блеклые руды на территории России широко распространены. Они встречаются во всех медных и свинцово-цинковых месторождениях, однако редко образуют крупные скопления. Наибольший интерес по богатству блеклыми рудами представляют месторождения, известные под названием *Благодатные рудники* (к северо-востоку от Екатеринбурга). С блеклыми рудами этих месторождений связано наибольшее обогащение золотом. В составе их участвуют сурьма и мышьяк. Они ассоциируют главным образом с пиритом, халькопиритом и отчасти с галенитом. Хорошо образованные кристаллы тетраэдрита встречаются в друзовых пустотах в *Березовском* золоторудном месторождении. Кристаллы теннантита встречались в полых трещинах во многих колчеданных залежах Среднего Урала. Блеклые руды составляют заметную часть вольфрамоносных высокотемпературных кварцевых жил *Джидинского* месторождения (Бурятия). Фрайбергит отмечен в рудах *Лермонтовского* месторождения (Приморье).

Тетраэдрит известен также в сульфидных жилах *Нагольного кряжа* (Украина) и *Джезказгана* (Казахстан).

Практическое значение. Крупные самостоятельные месторождения блеклых руд не встречаются. В промышленных месторождениях они вместе с другими медьсодержащими сернистыми соединениями являются источником меди. При плавке медных руд, содержащих теннантит, в отходящих газах улетучивается вредная примесь — мышьяк в виде As_2O_3 .

То же самое происходит, конечно, за счет арсенопирита, энаргита и других мышьяксодержащих соединений, встречающихся в рудах в виде примесей. На крупных производствах этот «газовый мышьяк» в целях обезвреживания продуктов возгона улавливается, и таким путем могут попутно получаться значительные количества этого вида сырья.

2. Группа энаргита

Эта группа представлена соединениями типа Cu_3XS_4 ($2\text{Cu}_3\text{XS}_4 = 3\text{Cu}^+_2\text{S} + \text{X}_2\text{S}_3$), где $\text{X} = \text{V}, \text{As}$ и Sb , пятивалентные. К этой группе принадлежат несколько минеральных видов, относящихся к структурным типам, родственным сфалериту и халькопириту, в их числе кубический *сульванит* $\text{Cu}_3[\text{VS}_4]$ и тетрагональные *люционит* $\text{Cu}_3[\text{AsS}_4]$ и *фаматинит* $\text{Cu}_3[\text{SbS}_4]$, образующие изоморфный ряд. Мы рассмотрим лишь *энаргит*, диморфный с высокотемпературным люционитом.

ЭНАРГИТ — $\text{Cu}_3^+[\text{As}^{5+}\text{S}^{2-}_4]$. «*Энаргис*» по-гречески — явственный (повидимому, имелась в виду ясно выраженная спайность минерала).

Химический состав. Cu — 48,3 %, As — 19,1 %, S — 32,6 %. Примеси: Sb (до 6,5 %), Fe (до 5,7 %), в ничтожных количествах Pb , Zn и Ag (возможно, за счет включений посторонних минералов).

Сингония ромбическая; ромбо-пирамидальный в. с. L^22P . Пр. гр. $R\bar{m}2_1(C^7_{2v})$. $a_0 = 6,46$; $b_0 = 7,43$; $c_0 = 6,18$. **Кристаллическая структура** похожа на структуру вюртцита, отличается упорядоченным размещением атомов металла и полуметалла по тетраэдрическим пустотам плотнейшей упаковки S^{2-} и рассматривается как координационная псевдогексагональная. Одинаковая тетраэдрическая координация катионов металла и полуметалла позволяет считать энаргит и другие соединения его группы не столько сульфосолями, сколько двойными сульфидами (металла и полуметалла), так как здесь атом полуметалла не участвует в формировании комплексной анионной группировки, а исполняет одинаковую с металлом кристаллохимическую роль.

Встречающиеся кристаллы большей частью имеют столбчатый с вертикальной штриховкой, реже таблитчатый облик; образованы комбинациями следующих форм: $\{110\}$, $\{001\}$, $\{100\}$, $\{010\}$ и др. Обычно встречаются в зернистых сплошных массах и в виде вкраплений.

Цвет энаргита стально-серый до железно-черного. **Черта** серовато-черная. Непрозрачен. **Блеск** полуметаллический, сильный.

Твердость 3,5. Хрупок. **Спайность** совершенная по $\{110\}$, довольно ясная также по $\{010\}$. **Уд. вес** — 4,4–4,5. **Прочие свойства.** Обладает слабой электропроводностью.

Диагностические признаки. По внешним признакам больше всего похож на черный сфалерит, от которого отличается по спайности, совершенной лишь в одном направлении, и более сильному блеску.

П. п. тр. на угле плавится, давая налет As_2O_3 , а с содой — королек меди. В HNO_3 растворяется с выделением всплывающей серы.

Происхождение и месторождения. Встречается иногда в значительных массах в гидротермальных месторождениях меди в ассоциации с блеклыми рудами, халькопиритом, галенитом, пиритом и другими минералами.

Нередко устанавливаются псевдоморфозы теннантита по энаргиту, называвшиеся «зеленым энаргитом». Сравнивая химические формулы этих минералов, легко видеть, что при этом процессе, совершающемся в эндогенных условиях, происходит лишь превращение As_2S_5 в As_2S_3 .

В зоне окисления месторождений легко разлагается, образуя малахит, азурит, оливенит (арсенат меди) и другие вторичные минералы.

В месторождениях России энаргит встречается в виде незначительной примеси в рудах месторождений преимущественно колчеданной формации (Средний Урал), а также в гидротермальных жилах оловорудного месторождения *Ханчеранга* (Читинская обл.). Отмечен в полиметаллическом месторождении *Невское* (Магаданская область) в парагенезисе с сульфоселенидами и сульфосолями свинца и серебра. Из иностранных месторождений, в которых энаргит представлял крупные промышленные скопления, отметим следующие: *Бьютт*, Монтана (США), *Чукикамата* (Чили), *Цумб* (Намибия) и др.

Практическое значение. В тех случаях, когда встречается в больших количествах, является рудой на медь и мышьяк.

3. Группа бурнонита

Сюда относятся двойные сульфосоли меди и свинца типа $CuPbXS_3$ — бурнонит и айкинит.

БУРНОНИТ — $CuPbSbS_3$. Синоним: бертонит.

Химический состав. Cu — 13,0 %, Pb — 42,5 %, Sb — 24,7 %, S — 19,8 %
Примеси: Fe (до 5 %), Ag (до 3 %), следы Zn и Mn.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L_23PC$. Пр. гр. $Pnm2_1(C_{2v}^7)$. $a_0 = 8,19$; $b_0 = 8,67$; $c_0 = 7,74$. Хорошо образованные кристаллы наблюдаются только в пустотах и часто имеют псевдотетрагональный или толстотаблитчатый облик (рис. 130) с развитыми гранями форм {001}, {010}, {100}, {011}, {110} и др. Двойники по (110) часты. Нередко образует повторяющиеся крестообразные или колесообразные кратные двойники (в старой русской литературе по минералогии бурнонит назывался «колесной рудой»). Обычно встречается в неправильных зернах или

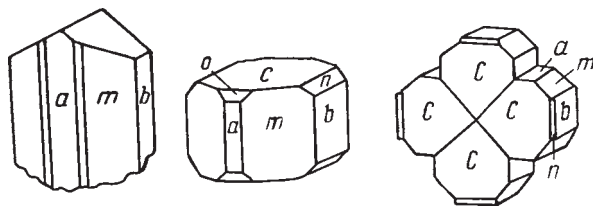


Рис. 130. Кристаллы и двойник бурнонита:
 a {100}, n {011}, m {110}, b {010}, c {001}, o {101}

в сплошных массах. **Кристаллическая структура:** сходна со структурой антимонита: Cu сосредоточена в тетраэдрах анионной упаковки, место атомов Sb антимонита занято Pb и Sb через один.

Цвет бурнонита стально-серый до свинцово-серого, нередко с томпаково-бурой побежалостью (на гранях кристаллов). **Черта** серая. Непрозрачен. **Блеск** металлический.

Твердость 2,5–3. Хрупок. **Спайность** несовершенная по {010}. **Уд. вес** 5,7–5,9. **Прочие свойства.** Электричество не проводит.

Диагностические признаки. По внешним признакам несколько похож на блеклые руды, но обладает более сильным блеском.

П. п. тр. на угле с содой легко плавится в черный шарик, который по удалении всего свинца (при осторожном сильном нагревании в сплаве борной кислоты) с трудом дает королек меди. Черный шарик при сильном нагревании с KJ дает желто-зеленый налет PJ_2 . В HNO_3 растворяется с выделением S и Sb_2O_3 .

Происхождение и месторождения. Встречается в *гидротермальных* месторождениях свинцово-сурьмяных руд. Обычно тесно ассоциирует с тетраэдритом и галенитом, выделяясь иногда в виде кайм на границах между ними.

В зоне окисления месторождений легко разлагается; за счет его могут образоваться малахит, церуссит ($PbCO_3$) и окислы сурьмы.

В России бурнонит в заметных количествах встречается в *Дарасунском* золоторудном месторождении (Восточное Забайкалье) в рудах, состоящих из блеклой руды, галенита и др. Известен также с галенитом и буланжеритом в рудах *Нежданинского* месторождения в Верхоянье (Якутия).

Отмечен в кварцевых жилах *Нагольного* кряжа (Украина) в ассоциации с галенитом, блеклыми рудами, буланжеритом, джемсонитом и др. Среди иностранных месторождений в более значительных массах встречался в *Пришбреме* (Чехия), *Клаусталле* и *Андреасберге* в Гарце (Германия) и во многих месторождениях США, Мексики, Перу, Чили и др.

Практическое значение. В случае крупных скоплений представляет промышленный интерес как руда свинца и меди.

АЙКИНИТ — $CuPbBiS_3$. Впервые был открыт на Урале в начале XIX в. Синоним: патринит.

Химический состав. Cu — 11,0 %, Pb — 36,0 %, Bi — 36,2 %, S — 16,8 %. Примеси: Te и Au (последнее в виде включений).

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. *Pnma* (D_{2h}^{16}). $a_0 = 11,364$; $b_0 = 11,832$; $c_0 = 8,05$. Часто наблюдается в игольчатых и шестоватых кристаллах, вросших в кварц, иногда в сплошных массах. На гранях нередко заметна вертикальная штриховка.

Цвет айкинита свинцово-серый до стально-серого, нередко с буроватой или коричневатой побежалостью. **Черта** серовато-черная, блестящая. Непрозрачен. **Блеск** металлический.

Твердость 2–2,5. Хрупок. **Спайность** несовершенная по {010}. **Уд. вес** 6,1–6,7.

Диагностические признаки. Характерна игольчатая или шестоватая форма кристаллов, но без химических реакций на Bi, Pb и Cu узнать его трудно.

П. п. тр. легко плавится, дымится, покрывает уголь белым и желтым налетом. Оставляет металлический королек, который в сплаве борной кислоты с трудом дает королек меди. Реакция на Bi с KJ. В HNO_3 растворяется, выделяя PbSO_4 и серу.

Происхождение и месторождения. Минерал редкий. Встречается в кварцевых жилах *гидротермального* происхождения в ассоциации с пиритом, халькопиритом, блеклыми рудами, галенитом, арсенопиритом, самородным золотом, иногда шеелитом, вольфрамитом и другими минералами.

Большой известностью пользуются шестоватые и игольчатые кристаллы айкинита в прозрачных или полупрозрачных кристаллах кварца в *Березовском* золоторудном месторождении (к северо-востоку от Екатеринбурга). В парагенезисе с ним нередко наблюдаются галенит, блеклые руды, пирит, халькопирит и часто самородное золото. Отмечен с вольфрамитом, пиритом, сфалеритом, родохрозитом и триплитом в кварцевых жилах *Джиды* (Бурятия).

В зоне окисления неустойчив. В результате разрушения по айкиниту образуются землистые желтые или зеленовато-желтые массы так называемых висмутовой и свинцовой охр.

Практическое значение. Сам по себе представляет лишь минералогический интерес. В Березовском месторождении нахождение его в жилах служит хорошим признаком их золотоносности.

4. Группа прустита

К данной группе относятся сульфоарсениды и сульфоантимониты серебра типа Ag_3XS_3 , где $X = \text{As}$ и Sb .

Из них более распространены в природе изоструктурные прустит и пираргирит. Несмотря на то что оба минерала имеют аналогичные химические формулы и кристаллизуются в одном виде симметрии, все же, судя по данным химических анализов, они не образуют непрерывного ряда изоморфных смесей. Лишь при высоких температурах, как показывают экспериментальные исследования, оба эти соединения неограниченно смешивают друг с другом.

Здесь же кратко опишем редкие сульфосоли серебра — стефанит и полибазит.

ПРУСТИТ — Ag_3AsS_3 . Назван по фамилии химика Пруста, впервые установившего, что существуют отдельно мышьяковая и сурьмяная «красные серебряные руды».

Химический состав. Ag — 65,4 %, As — 15,2 %, S — 19,4 %. По имеющимся анализам, содержание Ag колеблется в пределах 63,4–67,6 %, As — 12,3–20,2 % и S — 13,1–20,2 %.

Сингония тригональная; дитригонально-пирамидальный в. с. L^3P . Пр. гр. $R\bar{3}c$ (C_{3v}^6). $a_0 = 10,77$; $c_0 = 8,67$. **Кристаллическая структура** характери-

зается тем, что группы AsS_3 занимают каждый угол ромбоэдрической ячейки и центр. Каждая такая группа представлена низкой пирамидой с вершиной As. Вершины всех пирамид направлены вдоль тройной оси, при этом пирамиды, не будучи связаны непосредственно между собой, образуют вертикальные колонки, соединенные между собой катионами серебра. Последние, в свою очередь, образуют вертикальные спиральные цепочки, чередуясь через один с анионами S^{2-} , благодаря чему серебро имеет координацию 2+2 по причине смещения его из центра S_4^{2-} -тетраэдра в направлении одного из ребер. В целом структуру можно охарактеризовать как островную субцепочечную.

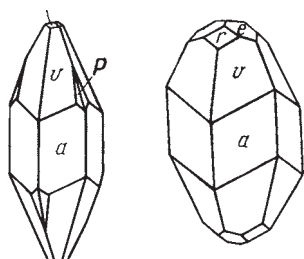


Рис. 131. Кристаллы прустита: a {1020}, v {2131}, r {1011}, e {0112}, p {1562}, u {1014}

Облик кристаллов. Нередко встречается в кристаллах псевдоскаленоэдрического облика с острыми псевдоромбоэдрическими гранями (рис. 131). Главнейшие формы: гексагональная призма {1120} и дитригональные пирамиды {2131}, {1124} и др. На гранях призмы характерна косая штриховка. Чаще наблюдается в виде вкрапленных зерен, иногда в сплошных массах. **Цвет** прустита ярко-красный (подобен цвету киновари). **Черта** ярко-красная, зеленеющая при растирании. Полупрозрачен. **Блеск** сильный алмазный. Для Li-света: $Nm = 3,088$, $Np = 2,792$.

Твердость 2–2,5. Хрупок. **Спайность** отчетливая по {1011}. Излом раковистый. **Уд. вес** 5,57–5,64. **Прочие свойства.** Электричества не проводит.

Диагностические признаки. По внешним признакам очень трудно отличим от пираргирита. Как правило, несколько светлее, чем пираргирит. Кристаллы менее богаты гранями, чем кристаллы пираргирита. Главное отличие между ними все же в содержаниях As и Sb.

Из других минералов по цвету и блеску на прустит похожи: миаргирит (AgSbS_2), киноварь, куприт (Cu_2O) и цинкит (ZnO). Миаргирит, если встречается не в кристаллах, от прустита можно отличить по меньшей прозрачности, а от пираргирита — только по соотношению $\text{S} : \text{Sb}$, которое можно установить в результате химического анализа. Киноварь легко отличается по поведению п. п. тр. (улетучивается полностью). Для куприта характерны октаэдрические кристаллы, буровато-красная черта, а также парагенезис с самородной медью и другими минералами меди. Цинкит обладает оранжево-желтой чертой и повышенной твердостью (4–4,5).

П. п. тр. легко плавится, издает запах мышьяка и образует налет As_2O_3 и Sb_2O_3 (в случае присутствия сурьмы). Королек при добавлении соды в восстановительном пламени дает серебро. В HNO_3 растворяется с выделением S и As_2O_3 (для пираргирита Sb_2O_3).

Происхождение и месторождения. Распространен в гидротермальных жилах свинцово-цинково-серебряных руд (так называемой благородной кварцево-кальцитовой формации). Встречается среди минералов, образующихся в последних стадиях гидротермальных процессов, иногда совместно с пираргиритом. В парагенезисе с этими минералами очень часто встречается галенит, иногда самородное серебро, а также различные по составу сульфоарсениты и сульфоантимониты свинца, серебра и меди. В некоторых месторождениях они ассоциируют с арсенидами никеля и кобальта.

В зоне окисления прустит и пираргирит разлагаются, иногда с образованием самородного серебра и аргентита. Обычно же серебро в виде неустойчивого Ag_2SO_4 способно мигрировать, особенно в присутствии свободной серной кислоты и сульфата окиси железа. В ряде случаев устанавливается обогащение серебром нижних горизонтов зоны окисления месторождений.

Среди свинцово-цинковых месторождений России прустит, так же как и пираргирит, наблюдается сравнительно редко, главным образом в микроскопических выделениях, устанавливаемых в полированных шлифах. Наиболее часто они встречаются в ряде свинцово-цинково-серебряных месторождений Западного Верхоянья (Якутия) — в Безымянском, Верхне-Эндыбальском, Березинском и др.

Из иностранных месторождений наиболее богаты ими месторождения Мексики (Цакатекас, Гуанахуато и др.), Чили, Перу, Боливии и др.

Практическое значение. Прустит и пираргирит принадлежат к числу наиболее широко распространенных серебросодержащих минералов и потому имеют значение как источники серебра. При плавке галенитовых концентратов, получаемых из свинцово-цинковых руд, серебро получается попутно.

ПИРАРГИРИТ — Ag_3SbS_3 . Название происходит от греч. *пирос* — огонь и *аргирос* — серебро. Синонимы: темно-красная серебряная руда, серебряная обманка (рис. 132).

Физические свойства этого минерала во многом аналогичны описанным выше для прустита. Отметим отличительные особенности. **Цвет** в отраженном свете темно-красный до железно-черного; на углах кристаллов и в обломках пираргирит просвечивает. **Черта** темная вишнево-красная. **Уд. вес** 5,77–5,86 (больше, чем прустита). Прочие диагностические признаки указаны выше (см. прустит).

В природе встречается в тех же условиях, что и прустит, но преимущественно с содержащими сурьму минералами.

СТЕФАНИТ — Ag_5SbS_4 или $5\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$. Содержание Ag — 68,5%. **Сингония** ромбическая; ромбо-пирамидальный в. с. L^2PC . $a_0 = 7,72$; $b_0 = 12,34$; $c_0 = 8,50$. Пр. гр. $Stc2_1$ (C_{2v}^{12}). Встречается в короткопризматических кристаллах и сплошных массах.

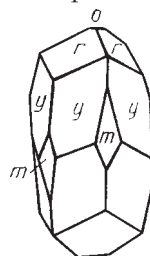


Рис. 132. Кристалл пираргирита:
 o {0001}, r {1011},
 m {1010}, y {3251}

Цвет серовато-черный. **Черта** черная. **Блеск** металлический. **Твердость** 2–2,5. Хрупкий. **Спайность** по {010} средняя. **Уд. вес** 6,2–6,3.

П. п. тр. на угле плавится с растрескиванием, образуя налет Sb_2O_3 . С содой дает королек серебра. Разлагается разбавленной HNO_3 с выделением S и Sb_2S_3 .

Вместе с другими минералами серебра, обычно в очень небольших количествах, встречается в жилах гидротермального происхождения. Описан в месторождениях Саксонии и Гарца (Германия), в ряде месторождений Мексики и в других местах.

ПОЛИБАЗИТ — $(\text{Ag,Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ или $8(\text{Ag,Cu})_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$. Содержание Ag — 62,1–74,9 %, Cu — 3–10 %. **Сингония** моноклинная; призматический в. с. L^2PC . $a_0 = 26,17$; $b_0 = 15,11$; $c_0 = 23,89$, $\beta = 90^\circ$. Пр. гр. $C2/m$ (C_{2h}^3). Наблюдается в пластинчатых или короткопризматических кристаллах псевдотригонального или псевдогексагонального облика.

Цвет серовато-черный. **Черта** черная с красноватым оттенком. **Блеск** металлический. **Твердость** 2–3. **Спайность** по {001}. **Уд. вес** 6,27–6,33.

П. п. тр. на угле очень легко плавится в металлический шарик с выделением дыма и налета Sb_2S_3 . При сплавлении с фосфорнокислой солью дает зеленовато-синий перл (медь).

Вместе с другими сульфосолями серебра встречается в низкотемпературных гидротермальных жилах в ряде районов: *Яхимов* и *Пршибрам* (Чехия), *Банска-Штьявница* (Словакия), *Цакатекас*, *Гуанахуато* и *Дуранго* (Мексика) и других местах.

5. Сульфосоли свинца

Относящиеся сюда соединения представлены главным образом сульфосарсенитами, сульфоантимонитами и сульфовисмутитами свинца. Все эти соединения ведут себя обособленно от сульфосолей меди и серебра, иногда лишь образуя с ними двойные соединения.

Мы рассмотрим лишь два минерала — буланжерит и джемсонит.

БУЛАНЖЕРИТ — $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ или $5\text{PbS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$.

Химический состав. Pb — 55,4 %, Sb — 25,7 %, S — 18,9 %. Содержание Pb колеблется в пределах 54–58 %; часть его бывает связана с механической примесью галенита. Иногда содержит медь до 1 %.

Сингония моноклинная; призматический в. с. L_2PC . Пр. гр. $P2_1/a$ (C_{2h}^5). Кристаллы крайне редки. Обычно встречается в тонкозернистых или спутанно-волокнистых агрегатах.

Цвет буланжерита свинцово-серый до железно-черного. **Черта** серовато-черная с коричневатым оттенком. Непрозрачен. **Блеск** металлический.

Твердость 2,5–3. Хрупок. **Спайность** по {100} средняя. **Уд. вес** 6,23.

Диагностические признаки. Обычно бывают характерны тонковолокнистые агрегаты и коричневатый оттенок черты. Без данных химического анализа и рентгеновских исследований невозможно с уверенностью отличить от ряда других, более редко встречающихся сульфоантимонитов свинца.

П. п. тр. легко плавится. С содой на угле дает королек свинца и плотный белый налет Sb_2O_3 вблизи пробы. Растворяется в HNO_3 и горячей HCl .

Происхождение и месторождения. Встречается в гидротермальных месторождениях свинцово-цинковых руд в сопровождении сульфоантимонитов свинца и меди, галенита, сфалерита, пирита, арсенопирита и др.

Отмечался в ряде месторождений Нерчинского района в Восточном Забайкалье: *Алгачинском* (в значительных количествах), *Кличкинском*, *Дарасунском* и др. В альпийских хрусталеносных жилах *Приполярного Урала* отмечен в виде игольчатых вростков в кварце. Встречается в *Нагольном* кряже (Украина) в ассоциации со сфалеритом, галенитом, бурнонитом, блеклой рудой и другими минералами.

В зоне окисления легко разрушается, образуя церуссит $Pb[CO_3]$ и гидроокислы сурьмы.

Практическое значение. В случае значительных скоплений представляет интерес как свинцовая руда.

ДЖЕМСОНИТ — $Pb_4FeSb_6S_{14}$ или $4PbS \cdot FeS \cdot 3Sb_2S_3$. Разновидность, не содержащая железа, носит название плюмосита.

Химический состав не всегда точно отвечает формуле. Содержит Pb — 40–50 %, Fe — до 10 %, Sb — около 30 %, S — около 20 %. В виде примеси часто присутствуют медь, цинк и серебро.

Сингония моноклинная; призматический в. с. L_2PC . Пр. гр. $P2_1/a (C_{2h}^5)$. Часто встречается в виде призматических, игольчатых и волосовидных кристаллов, иногда в виде вростков в кристаллах кварца, сфалерита и других, позднее кристаллизующихся минералов в друзовых пустотах.

Цвет джемсонита свинцово-серый. **Черта** серовато-черная. На гранях иногда наблюдается синеvато-серая побежалость. **Блеск** металлический.

Твердость 2–3. Хрупкий. Излом неровный. **Спайность** по $\{001\}$ средняя. **Уд. вес** 5,5–6,0.

Диагностические признаки. На глаз невозможно отличить от других сульфоантимонитов свинца, встречающихся в игольчатых формах. В случае параллельно-шестоватых агрегатов распознается, благодаря базальной спайности, перпендикулярной к направлению развития индивидов. Для точной диагностики необходимы химический анализ и рентгеновские исследования.

П. п. тр. плавится. На угле получается королек свинца. С содой дает белый налет Sb_2O_3 . В HNO_3 легко растворяется.

Происхождение и месторождения. В России встречается в *Саввинском* месторождении (Забайкалье), в гидротермальных свинцово-цинковых рудах в ассоциации с кварцем, галенитом, иногда сфалеритом и другими минералами, в друзовых пустотах. Описан также в *Дарасунском* золоторудном месторождении (Забайкалье).

В Украине джемсонит известен в полиметаллических жилах *Нагольного* кряжа в ассоциации с кальцитом и в других местах. Из месторождений зарубежных стран в значительных количествах был встречен в *Ци-мапане* (Мексика).

Раздел III

ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ГАЛОГЕНИДЫ И ГАЛОГЕНОСОЛИ)

Общие замечания. Начиная с этого типа соединений мы будем иметь дело с минералами, резко отличающимися по своим свойствам от рассмотренных до сих пор. В подавляющей массе это будут уже соединения с типичной ионной или ковалентной полярной связью, обуславливающей совсем другие свойства минералов. Наиболее яркими представителями их являются галоидные соединения металлов.

С химической точки зрения относящиеся сюда минералы представлены солями кислот: HF, HCl, HBr и HI; соответственно этому среди этих минералов различают *фториды, хлориды, бромиды и иодиды*. Галогеносоли являются комплексными соединениями, из которых здесь рассматриваются фторалюминаты. Кроме того, существуют водные соли и более сложные соединения, содержащие добавочные кислородсодержащие анионы: $[\text{OH}]^{1-}$, O^{2-} , изредка $[\text{SO}_4]^{2-}$ и $[\text{JO}_3]^{1-}$. Это так называемые оксигалоидные соединения, переходные к типичным кислородным соединениям.

Как показано на рис. 133, главные элементы, образующие галогениды, в противоположность тому, что мы наблюдали в ранее рассмотренных минералах, расположены в левой половине менделеевской таблицы, преимущественно в I и во II группах. Галоидные соединения тяжелых металлов, наоборот, играют совершенно ничтожную роль в минералогии природных образований и возникают в особых условиях.

Кристаллохимические особенности галоидных соединений. Установлено, что галогениды легких металлов характеризуются структурами с ти-

	H ¹																								
² He	Li ³	⁴ Be	B ⁵	⁶ C	N ⁷	⁸ O	⁹ F																		
¹⁰ Ne	Na ¹¹	¹² Mg	Al ¹³	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl																		
¹⁸ Ar	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc	Ti	V	Cr	Mn ²⁵	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br								
³⁶ Kr	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr	Nb	Mo ⁴²	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	Ag ⁴⁷	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ J								
⁵⁴ Xe	Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	TR ⁵⁷⁻⁷¹	Hf	Ta	W ⁷⁴	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	Hg ⁸⁰	⁸¹ Tl	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵								
⁸⁶ Rn	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ⁸⁹	Th	Pa	U ⁹²																			

Рис. 133. Элементы, для которых характерны соединения с галоидами (набраны жирным шрифтом)

пичной *гетерополярной* (ионной) связью, тогда как в соединениях тяжелых металлов, катионы которых обладают сильной поляризацией, возникают *гомополярные* (ковалентные) или переходные к ним связи между ионами. В соответствии с этим находятся и физические свойства минералов.

Так как в галогенидах с типичной ионной связью принимают участие катионы легких металлов с малыми зарядами и большими ионными радиусами, а в связи с этим с весьма слабой способностью к активной поляризации, то естественно, что эти минералы обладают прозрачностью, бесцветностью (наблюдаемые окраски, как правило, являются аллохроматическими), малыми удельными весами, а также такими свойствами, как необычайно легкая растворимость многих галогенидов в воде, низкие показатели преломления, а следовательно, и слабый стеклянный блеск минералов.

Что касается катионов тяжелых металлов с 18-электронной наружной оболочкой (Cu, Ag и др.), склонных к сравнительно резко выраженной поляризации окружающих анионов и к образованию кристаллических структур с ковалентной связью, то здесь мы наблюдаем уже существенные отличия в свойствах галогенидов высокие удельные веса, наличие у ряда соединений хотя и слабой, но идиохроматической окраски, сильно повышенные показатели преломления, алмазный блеск, резко пониженная растворимость этих минералов и др.

Теперь перейдем к характеристике свойств, зависящих от главных анионов в галогенидах: F^{1-} , Cl^{1-} , Br^{1-} и I^{1-} .

Прежде всего следует отметить, что анион F^{1-} значительно отличается по своим размерам от остальных анионов, как это видно из сопоставления их радиусов (в ангстремах):

F^{1-}	Cl^{1-}	Br^{1-}	I^{1-}
1,33	1,81	1,96	1,19

Это обстоятельство весьма существенно сказывается на выборе тех или иных катионов для образования соединений (в соответствии с координационными числами и типом кристаллической структуры), на их устойчивости, а в связи с этим и на физических и химических свойствах. Не случайно, что главная масса фтора в земной коре связана с Ca и отчасти с Al и Si (в галогеносолях), тогда как хлор и резко подчиненные ему по распространенности бром и йод в основном связаны с Na, K, (Rb), (Cs) и Mg (в водных солях). В противоположность хлоридам, бромидам и иодидам тяжелых металлов (Au, Ag, Hg и др.) их фториды вовсе не встречаются в природных условиях. Хлориды легких металлов чрезвычайно легко растворяются в водной среде, тогда как их фториды в большинстве своем устойчивы по отношению к воде. Насколько велика разница в растворимости этих типов соединений, можно видеть из данных, приводимых в табл. 7.

Таблица 7

Растворимость галоидных соединений в воде при 18 °С
(в молях на литр насыщенного раствора)

Анионы	Катионы							
	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba	Pb ²⁺
F	0,11	1,06	12,4	0,02	0,03	0,001	0,03	0,003
Cl	13,1	5,42	3,9	5,1	5,4	3,0	1,7	0,05
Br	12,6	6,9	4,6	4,6	5,2	3,4	2,9	0,02
J	8,5	8,1	6,0	4,1	4,8	3,9	3,8	0,02

Температуры плавления и кипения фторидов несравненно выше, чем хлоридов тех же металлов. Например, температура кипения SnF₄ равна 705 °С, а SnCl₄ — 114 °С, фторид алюминия AlF₃ кипит при температуре выше 1000 °С, а его хлорид AlCl₃ — при температуре всего лишь 81 °С и т. д.

Об особенностях поведения галогенов в природе. Крайне интересны геохимические черты галогенов F, Cl, Br и J, выражающиеся в поведении их при различных геологических процессах.

При магматических процессах не создается условий для концентрации этих элементов в сколько-нибудь значительных количествах. Фтор и хлор лишь в качестве добавочных анионов входят в ряд минералов, преимущественно силикатов и фосфатов (большой частью в пегматитах и в контактово-метасоматических образованиях). Главная масса этих элементов, очевидно в виде летучих соединений с металлами, переходит в гидротермальные растворы. О том, что хлор и фтор действительно являются составной частью летучих погонных магм, свидетельствуют выделения HCl и HF в газообразных продуктах вулканических извержений, иногда в весьма значительных количествах. Например, на Аляске в долине, известной под названием «Десять тысяч дымов», в 1919 г., по подсчетам, выделилось 1,25 млн т газообразной HCl и 0,2 млн т HF вместе с парами H₂O.

Из галогенидов во многих гидротермальных образованиях широко представлен CaF₂ (флюорит), отчасти фторалюминаты, однако хлориды металлов не встречаются, если не считать крайне редких находок NaCl (галита) в виде микроскопических кристалликов в капельках растворов, обнаруживаемых в виде включений в некоторых минералах (кварце, галените).

Зато в экзогенных условиях хлориды Na, в меньшей степени хлориды, K, Mg и других металлов, образуются, нередко в огромных массах, в усыхающих соленосных бассейнах вместе с сульфатами, иногда боратами и другими растворимыми в воде соединениями. Вместе с хлором соответствующая концентрация наблюдается также для брома и йода. В настоящее время 70–75 % всего имеющегося в земной коре хлора

(и, очевидно, брома), а также свыше 90 % йода сосредоточено в океанической воде. В противовес этому фториды в соленосных осадках в сколько-нибудь существенных количествах не наблюдаются. Гигантскими коллаторами растворенных хлоридов, как известно, являются океанические и морские бассейны. Однако содержание фтора в морской воде совершенно ничтожно: около 0,8 г на 1 м², причем, как установлено, этот элемент частично усваивается организмом и входит в состав костяка высших животных, особенно в состав зубной эмали, состоящей почти исключительно из фтористого кальция.

Для миграции фтора в экзогенных условиях характерна еще одна особенность. В процессе выветривания горных пород и рудных месторождений, в общей сложности, наряду с хлором освобождаются немалые количества этого элемента, но химическое сродство его к кальцию настолько велико, что по пути следования к морским бассейнам он в значительной мере выпадает из растворов с образованием труднорастворимого соединения CaF₂ и задерживается в континентальных осадках. Этим и объясняется совершенно незначительное содержание его в морской воде.

О классификации галогенидов. Таким образом, все, что сказано о свойствах галогенидов и о геохимической роли галогенов при процессах минералообразования, заставляет все минералы, относящиеся к данному разделу, разбить на два класса.

- Класс 1. Фториды и соли комплексных фторных кислот.
- Класс 2. Хлориды, бромиды и иодиды.

КЛАСС 1. ФТОРИДЫ

Фториды как минералы имеют довольно ограниченное распространение в природе, хотя общее число элементов, участвующих в соединениях с фтором, достигает 15, и это не учитывая тех минералов, в которых фтор наряду с гидроксидом выполняет роль дополнительного аниона. Главное значение из них имеет фторид Ca в виде самостоятельного соединения CaF₂. Гораздо меньшая роль принадлежит Be, Al и Si. Другие элементы входят в состав крайне редких фторидов.

Установленные до сих пор более широко распространенные фториды встречаются преимущественно в гидротермальных образованиях, а редкие — в продуктах возгона при вулканических извержениях. Судя по парагенезису минералов, они образуются при относительно повышенных температурах. Лишь CaF₂ в виде новообразований рассеянных мельчайших кристалликов нередко встречается также в зонах окисления рудных месторождений и в некоторых осадочных породах.

Среди относящихся сюда природных соединений рассмотрим следующие минералы: флюорит и криолит.

ФЛЮОРИТ — CaF_2 . Название произошло от *fluorum* — латинского названия элемента F. Синоним: плавиновый шпат¹. Этот минерал, как и другие богатые фтором минералы, является хорошим флюсом для руд, ускоряя их плавление.

Химический состав. Ca — 51,2 %, F — 48,8 %. Иногда содержит в виде изоморфной примеси Cl (главным образом желтые разновидности). В некоторых случаях обнаруживаются битуминозные вещества, издающие запах. Из других примесей укажем Fe_2O_3 , редкие земли, изредка уран (до нескольких процентов), фтор и гелий.

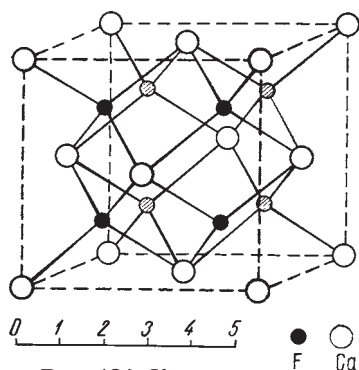


Рис. 134. Кристаллическая структура флюорита

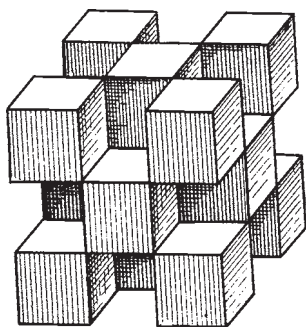


Рис. 135. Кристаллическая структура флюорита (по Н. В. Белову). Вершины каждого кубика заняты F, а центры — Ca

Сингония кубическая; гексооктаэдрический в. с. $3L^4 4L_6^3 6L^2 9PC$. Пр. гр. $Fm\bar{3}m(O_h^5)$. $a_0 = 5,450$. **Кристаллическая структура** является типической для многих соединений типа AX_2 (рис. 134). Она характеризуется двумя координационными числами: для Ca — 8 и для F — 4. Ионы F^{-} расположены по углам, а ионы Ca^{2+} занимают центры всех малых кубов (рис. 135). Можно считать катионы Ca^{2+} формально находящимися в позициях плотнейшей кубической упаковки, тогда как анионы F^{-} занимают все тетраэдрические пустоты; реально структура флюорита, конечно, не является плотноупакованной. **Облик кристаллов.** В пустотах встречается в виде хорошо образованных кубических, реже октаэдрических и додекаэдрических кристаллов. Кроме форм $\{100\}$, $\{111\}$ и $\{110\}$ иногда присутствуют $\{210\}$, $\{421\}$ и др. Грани куба обычно гладкие, а октаэдрические грани матовые. Иногда грани куба имеют мозаичное строение и паркетообразный рисунок; антискелетное развитие таких кристаллов может привести к возникновению гранных форм $\{100\}$ с октаэдрическим обликом (рис. 136). Двойники часты по (111) . **Агрегаты.** Чаше наблюдается в виде вкраплений и сплошных зернистых, реже землистых масс (ратовкит).

Цвет. Флюорит редко бывает бесцветным и водяно-прозрачным. Большой частью окрашен в различные цвета: желтый, зеленый, голубой, фиолетовый, иногда фиолетово-черный. Любопытно, что окраска исчезает при нагревании и вновь возвращается при облучении рентгеновскими лучами.

¹ Шпатами в минералогии называют кристаллические вещества, не имеющие металлического блеска, но обладающие совершенной спайностью по двум или более направлениям.

ми. В бесцветных кристаллах можно вызвать фиолетовую окраску также действием паров металлического кальция и электрическими разрядами. Это наводит на мысль, что в ряде случаев цвет обусловлен появлением в кристаллической структуре дефектных центров окраски, каждый из которых представляет собой вакансию на месте аниона F^{-} , замещенного свободным электроном. **Блеск** стеклянный. $N = 1,434$.

Твердость 4. Хрупок. При продолжительном одностороннем давлении обнаруживает пластическую деформацию. **Спайность** совершенная по октаэдру, а не по ромбическому додекаэдру, как это можно было бы ожидать исходя из представлений

о том, что наименьшее сцепление должно иметь место для плоских сеток с наибольшими расстояниями друг от друга. Объясняется это тем, что среди плоских сеток (111) каждая сетка ионов кальция переслоена двумя параллельными сетками одинаково заряженных ионов фтора, чем и обуславливается наименьшее сцепление именно между ними. **Уд. вес** 3,18 (у нечистых разностей колеблется в пределах 3,0–3,2) **Прочие свойства.** Часто проявляется флюоресценция (термин произошел именно от названия этого минерала). В катодных лучах флюорит светится обычно фиолетовым цветом со своеобразным синевато-зеленым оттенком. Свечение появляется также при нагревании (термолюминесценция).

Диагностические признаки. После некоторого навыка узнается довольно легко по формам кристаллов, октаэдрической спайности, слабому слегка тусклому стеклянному блеску и твердости.

П. п. тр. растрескивается, светится и с трудом оплавляется по краям (1270 °С). По выделении всего фтора образуется неплавкая известь CaO . Весьма слабо растворим в воде. Вполне разлагается лишь в крепкой H_2SO_4 с выделением HF . HNO_3 и HCl действуют гораздо слабее.

Происхождение и месторождения. В главной своей массе образуется при *гидротермальных* процессах, часто являясь спутником рудных металлических минералов в жилах. Может встречаться в ассоциации с самыми разнообразными минералами гидротермального происхождения.

Он наблюдается также в некоторых породах *осадочного* происхождения, но не образует значительных скоплений с высоким содержанием F. Как трудно растворимое в воде соединение, CaF_2 из соленосных растворов

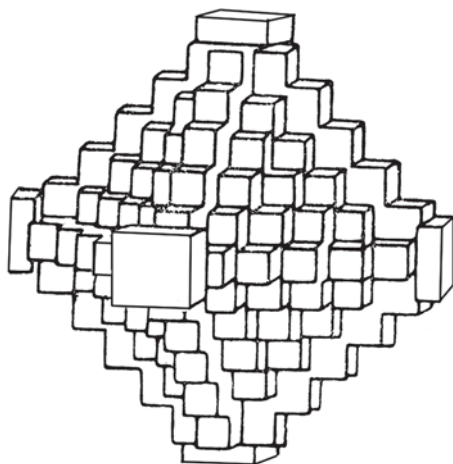


Рис. 136. Автоэпитаксическое обрастание октаэдра флюорита кубическими субиндивидами привело к образованию вершинно-реберного скелетного кристалла октаэдрического облика

выпадает одним из первых, иногда в аморфном виде. Поэтому неудивительно, что редко встречающиеся скопления флюорита приурочены к ранним химическим осадкам, т. е. к отложениям гипса, ангидрита, кальцита, доломита. Изредка в виде новообразований он наблюдается в зоне окисления рудных месторождений, например в виде кристалликов на почковидном гётите.

Как спутник флюорит встречается в многочисленных месторождениях цветных и редких металлов. Из месторождений России, в которых флюорит играет главную роль, отметим *Калангуй* (Забайкалье) в виде мощной брекчиевой жилы в песчаниках и сланцах, сложенной концентрически-зональными и шестоватыми агрегатами флюорита разных оттенков (белого, желтого и красновато-желтого). Землистый флюорит осадочного происхождения (ратовкит) встречен в доломитизированных известняках по берегам речки *Ратовки* у г. Вереи (Московская область), на правом берегу р. *Осуги* (Тверская область) и в других местах. Оптический флюорит обнаружен в районе *Амдермы* (Ямало-Ненецкий округ).

В ближнем зарубежье отметим месторождение *Керемет-Тас* в Казахстане и месторождения оптического флюорита *Куликолон* и *Могов* в Таджикистане.

Практическое значение. В значительной своей части (около 70 %) флюорит используется в металлургии с целью получения более легкоплавких шлаков. В химической промышленности из флюорита получают ряд фтористых соединений, из которых плавиковая кислота (раствор HF в воде) употребляется для гравирования на стекле, получения перекиси водорода из перекиси натрия и т. п., а искусственно получаемый криолит ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) — для получения электролизом металлического алюминия из глинозема и для других целей. Применяется также в керамике для получения эмалей и глазури. Прозрачные бесцветные разности кристаллов используются в оптике для изготовления линз, устраняющих сферическую и хроматическую аберрации в объективах микроскопов.

КРИОЛИТ — $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. От греч. *криос* — лед, *литос* — камень. Очевидно, назван по сходству со льдом, к которому по блеску и показателю преломления действительно очень близок.

Химический состав. Al — 12,8 %, Na — 32,8 %, F — 54,4 %. Иногда в качестве примеси присутствует Fe.

Сингония моноклинная призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $P2/m (C_{2h}^2)$. $a_0 = 5,39$; $b_0 = 5,59$; $c_0 = 7,76$; $\beta = 90^\circ 11'$. Псевдокубический; при температуре около 500°C становится кубическим. В структуре криолита октаэдрические группировки $[\text{AlF}_6]^{3+}$ расположены в вершинах и в центре элементарного параллелепипеда, тогда как катионы Na^+ , имеющие по F также координационное число 6, расположены в серединах вертикальных ребер и приблизительно вдоль средних линий вертикальных граней на высотах в одну и в три четверти периода повторяемости вдоль оси с. Струк-

тура близка к координационной. **Облик кристаллов** кубовидный (рис. 137) при развитии граней $\{001\}$ и $\{010\}$. Двойники наиболее часты по (110) . Обычно встречается в сплошных массах, состоящих из крупных неделимых.

Цвет. Бесцветен, но чаще бывает окрашен в серовато-белый, желтоватый или красноватый, изредка черный цвет. **Блеск** стеклянный. $Ng = 1,34$.

Твердость 2–3. Хрупок. **Спайность** отсутствует, но нередко проявляется отдельность вдоль плоскостей срастания. **Уд. вес** 2,95–3,01. **Прочие свойства.** При умеренном нагревании наблюдается свечение желтым светом.

Диагностические признаки. Характерны формы кристаллов и слабый стеклянный блеск. Точное установление этого минерала возможно лишь с помощью паяльной трубки и путем измерения оптических констант.

П. п. тр. очень легко плавится, даже в пламени свечи, окрашивая его в красновато-желтый цвет и давая прозрачный королек, превращающийся при остывании в белую эмаль. В стеклянной трубке дает реакцию на фтор. После продолжительного прокаливания на угле остается корка глинозема, которая от раствора азотнокислого кобальта окрашивается в синий цвет. В крепкой H_2SO_4 растворяется совершенно.

Происхождение. Встречается в пегматитах, образуясь из остаточных растворов, обогащенных фтором. Крупное промышленное месторождение известно в Западной Гренландии — *Ивигтут*, среди гранита, превращенного в грейзен в виде большого штока, вертикально уходящего на глубину. Криолит здесь образует сплошные крупнокристаллические массы вместе с другими фторалюминатами, доломитом, редкими сульфидами, касситеритом и др. В *Ильменских горах* (Ю. Урал) встречался в одной из топазовых копей в сопровождении хиолита ($Na_5[Al_3F_{14}]$), амазонита и других минералов. В Забайкалье, среди других фторалюминатов, встречен в редкометалльных жилах месторождения *Катугин*. С кварцем, топазом, фенацитом и кварцем отмечен в грейзенах *Вознесенского* месторождения (Приморье).

Практическое значение. Криолит получается обычно искусственно и используется в металлургии алюминия для изготовления молочно-белого стекла, эмали для железных сосудов и других целей.

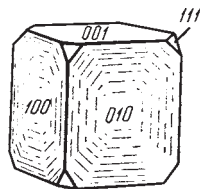


Рис. 137. Кристалл криолита

КЛАСС 2. ХЛОРИДЫ, БРОМИДЫ И ИОДИДЫ

Хлориды, в противоположность фторидам, пользуются гораздо более широким распространением в природе. Соединения с хлором известны для следующих 16 элементов: H (в виде HCl в газообразных продуктах вулканических извержений), N (в HN_4), Na, Mg, Al, K, Ca (Rb), (Cs), Fe, (Ni), Cu, Ag, Hg, Pb и Bi.

Из них наиболее важными являются хлориды Na и Mg, образующие в экзогенных условиях вместе с другими растворимыми солями нередко мощные толщи соляных залежей осадочного происхождения. Соединения с тяжелыми металлами (Cu, Ag и Pb) имеют второстепенное значение. Остальные элементы образуют минералы, редко встречающиеся в природе.

Важно отметить, что в экзогенных условиях калий и натрий играют различную геохимическую роль. Хотя их кларки (т. е. средние содержания) в литосфере примерно одинаковы (см. табл. 3) и примерно в одинаковых количествах эти элементы освобождаются и переходят в растворы при выветривании горных пород, однако в морских бассейнах, где происходит концентрация хлористых солей, содержание NaCl составляет 3,5 %, тогда как содержание KCl едва достигает 0,6–0,7 %. Химические анализы почв и континентальных отложений показывают, что в то время как натрий в основной своей массе с поверхностными и речными водами достигает озерных и морских бассейнов калий по пути миграции растворов в значительной мере адсорбируется в верхних частях коры выветривания (почвах, глинистых породах) и усваивается растениями. Как известно, зола растений всегда обогащена этим элементом. Отсюда становится понятным, почему в продуктах кристаллизации, происходящей при усыханиях соляных бассейнов, соединения натрия по сравнению с соединениями калия имеют резко преобладающее значение.

Бромиды известны лишь для Ag и устанавливаются крайне редко в зонах окисления серебросодержащих сульфидных месторождений в условиях сухого жаркого климата. В главной своей массе бром находится в рассеянном состоянии в виде изоморфной примеси к широко распространенным хлоридам легких металлов, особенно в бишофите ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), накапливаясь вместе с ними в замкнутых озерных и морских бассейнах, главным образом в остаточных рассолах.

В морской воде бром содержится в количестве 0,008 %. Иногда в существенных количествах он устанавливается в соляных источниках.

Иодиды также редки, но для них мы наблюдаем большее число минеральных видов. Они установлены для Ag, Cu и Hg (?), т. е. для металлов, ионы которых обладают сильно выраженной поляризацией. Они встречаются в тех же условиях, что и бромиды.

Содержание йода в хлоридах Na, K и Mg хотя и колеблется в сравнительно широких пределах, но в общем выражается все же ничтожной величиной. В более значительных количествах содержание его устанавливается в продуктах жизнедеятельности морских водорослей, из золы которых он и добывается, затем в нефтяных водах и выбросах грязевых вулканов. Очень высокая растворимость солей йода приводит к тому, что они могут накапливаться лишь в районах с сухим пустынным климатом. Не случайно поэтому, что в таких районах иногда устанавливаются большие запасы йода. Таково, например, крупнейшее месторождение чилий-

ской селитры (NaNO_3) в пустыне Атакама, где йод присутствует, правда, в виде иодатов и содержание его достигает 0,05 %.

Таким образом, наибольшее количественное значение среди рассматриваемых здесь галогенидов принадлежит хлоридам.

Среди минералов данного класса рассмотрим две группы — галита и кераргирита.

1. Группа галита

Сюда относятся хлориды одновалентных металлов Na и K. Здесь же опишем водный двойной хлорид K и Mg.

ГАЛИТ — NaCl . От греч. *галос* — море, соль. Синонимы: каменная соль (в плотных крупнокристаллических массах, залегающих среди горных пород) и самосадочная соль (в рыхлых кристаллических агрегатах на дне соленосных бассейнов).

Химический состав. Na — 39,4 %, Cl — 60,6 %. Примеси большей частью механические: капельки рассола, пузырьки газов, включения глинистого или органического вещества, гипса, KCl , MgCl_2 и др.

Сингония кубическая; гексооктаэдрический в. с. $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$. Пр. гр. $Fm\bar{3}m(O_h^5)$. $a_0 = 5,6287$. **Кристаллическая структура** характеризуется плотнейшей кубической упаковкой анионов Cl^{1-} с заполнением всех октаэдрических пустот между ними катионами Na^{1+} . Она изображена на рис. 138. Ионы Na^{1+} и Cl^{1-} располагаются поочередно в углах малых кубов. Координационные числа для обоих ионов равны 6, т. е. каждый отрицательный ион хлора окружен шестью положительно заряженными ионами натрия, и наоборот. Облик кристаллов, как правило, кубический. Грани {111} и {110} встречаются очень редко (при кристаллизации из сложных по составу растворов). Двойники редки по (111). Для кристаллов самосадочной соли бывают характерны воронкообразные ступенчатые углубления на гранях (100) (см. рис. 20).

Агрегаты. Самосадочная соль наблюдается в виде рыхлых или плотных кристаллически-зернистых корок или «пластин» на дне бассейнов,

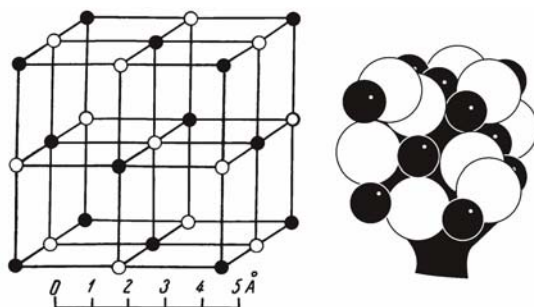


Рис. 138. Кристаллическая структура NaCl . Справа — модель структуры. Черные кружки — ионы натрия, белые кружки — ионы хлора (или наоборот)

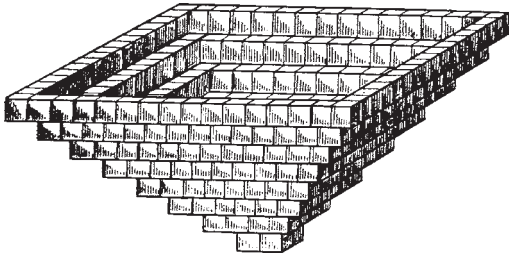


Рис. 139. Кристаллическая «лодочка» NaCl

обращенном кверху. Они имеют белый цвет, очевидно, вследствие захвата микроскопических пузырьков воздуха. При волнении они заполняются водой, оседают на дно и продолжают свой рост, образуя уже нормальные прозрачные кристаллы. Однако нередко и в них сохраняются внутренние елочковидные или конвертовидные участки молочно-белого цвета.

Каменная соль, возникающая в результате собирательной перекристаллизации в процессе метаморфизма, образует необычайно крупнокристаллические массы, о чем можно судить по размерам спайных плоскостей. Характерно, что при перекристаллизации образуются часто совершенно прозрачные массы галита (очевидно, включения жидкостей и газов при этом «отгоняются» к периферии кристаллических зерен).

Цвет. Чистые массы галита прозрачны и бесцветны или имеют белый цвет. Но часто те или иные красящие пигменты обуславливают окраску в различные цвета: серый (обычно глинистые частицы), желтый (гидроокислы железа), красный (безводная или маловодная окись железа), бурый и черный (органические вещества, исчезающие при нагревании) и др. Для каменной соли иногда наблюдается очень характерная интенсивная синяя окраска в виде пятен или полос, особенно в участках, подвергшихся сильной деформации. Искусственно такая окраска получается при облучении каменной соли рентгеновскими лучами или при пропитывании ее парами металлического натрия, особенно если образец предварительно подвергнуть одностороннему сжатию. При нагревании до 200 °С окраска исчезает и соль становится бесцветной. Предполагают, что окраска возникает вследствие того, что ионы Na^{1+} приобретают свободные электроны (β -частицы радиоактивных лучей) и потому становятся электрически нейтральными атомами. Тот факт, что синяя соль встречается в тех участках, где присутствуют калийсодержащие хлориды, позволяет считать вероятным, что К и обычно связанный с ним Rb, способные в какой-то степени излучать β -частицы (электроны), действительно могли обусловить эту синюю окраску.

Блеск галита стеклянный, на поверхностях слегка выветрелых разностей жирный. $N = 1,544$ (существенно выше, чем у сильвина).

Твердость 2,5. Хрупок. При продолжительном одностороннем давлении обнаруживает способность к пластической деформации. **Спайность**

а также друз кристаллов, нередко очень крупных.

Интересно отметить, что при быстром испарении растворителя — H_2O — на самой поверхности рассолов в тихую погоду возникают многочисленные плавающие кристаллические «лодочки» (рис. 139), разрастающиеся в основании,

совершенная по кубу (см. рис. 29), что вполне согласуется с особенностями кристаллической структуры минерала. **Уд. вес** 2,1–2,2. **Прочие свойства.** Обладает слабой электропроводностью, исключительно высокой теплопроводностью. Легко растворим в воде: до 35 % при комнатной температуре (при повышении температуры на первые десятки градусов растворимость мало меняется). Вкус соленый. Гигроскопичен, но в значительной меньшей степени, чем хлориды калия и магния.

Диагностические признаки. Легко узнается по низкой твердости, весьма совершенной спайности, растворимости в воде и соленому вкусу раствора.

П. п. тр. на угле легко плавится (800 °С), обычно растрескиваясь и окрашивая пламя в желтоватый цвет. Из раствора, подкисленного азотной кислотой AgNO_3 выделяет белый творожистый осадок AgCl .

Происхождение и месторождения. Главные массы галита, как и других растворимых в воде солей, образуются при *экзогенных* процессах в усыхающих замкнутых соленых озерах или мелководных лагунах и заливах, отделенных от морского бассейна песчаными барьерами (барами), в условиях жаркого сухого климата. В летнее время в таких мелководных заливах при прогреве воды и большой поверхности испарения концентрация растворенных солей все время увеличивается по сравнению с морским бассейном. Происходящее при этом понижение уровня обуславливает непрерывный приток свежей морской воды, а следовательно, и добавочного количества растворенных солей. С наступлением осеннего похолодания из насыщенных растворов выпадают те или иные соли в зависимости от концентрации компонентов. Если данный бассейн не сообщается с морем и не вбирает в себя пресных текучих вод, то в момент наступления пересыщения при испарении происходит садка соли и в летнее время.

Состав воды в различных материковых соляных озерах весьма разнообразен. Он зависит, с одной стороны, от состава питающих озеро вод, т. е. от состава окружающих горных пород, а с другой — от стадии усыхания озера и связанной с ней относительной концентрацией остающихся в рассоле компонентов. Во многих таких озерах наряду с другими солями осаждаются также NaCl .

В ископаемых соленосных осадках, образовавшихся в прошлые геологические эпохи, галит встречается в виде сплошных масс каменной соли. Соляные залежи, располагаясь среди осадочных пород, во время горообразовательных движений в силу большой способности к пластическим деформациям легко меняют свою форму, образуя часто мощные сложные по форме и строению купола, иногда прорывающие вышележащие осадочные породы. При этом тонкослоистые отложения солей претерпевают часто очень сложные микроскладчатые деформации.

В пустынях, как известно, широко развиты так называемые солончаки, представляющие собой выцветы солей, в составе которых почти постоянно

принимает участие NaCl. Они после дождей исчезают и вновь появляются в сухую погоду.

Наконец, в виде продуктов возгона галит вместе с другими хлоридами отлагается на стенках кратеров вулканов и в трещинах лавовых потоков. Размеры подобных скоплений, за крайне редкими исключениями, обычно бывают невелики. Характерно, что галит в этих случаях почти всегда содержит в себе довольно много KCl, который при высоких температурах, как установлено экспериментом, входит в него в виде твердого раствора.

Наиболее крупные запасы галита сосредоточены в месторождениях каменной соли. Они образовались в различные геологические эпохи, но наиболее значительные месторождения приурочены к осадкам пермского периода, характеризовавшегося продолжительным континентальным жарким климатом (на территориях Европы, Южной Азии, Америки и др.).

Из месторождений в России отметим наиболее важные: *Илеуцкая Защита* (к югу от г. Оренбурга), где мощный шток каменной соли был прикрыт лишь небольшими наносами, а пласты каменной соли вместе с ангидритами сильно перемяты; *Соликамское* (Верхнекамское) — крупнейшее в мире месторождение калийных и магниевых солей, в котором залегают также мощные толщи каменной соли, гипса и др.

Из современных месторождений самосадочной соли заслуживает внимания известное оз. *Баскунчак* (к востоку от пристани Владимирской в низовьях р. Волги). Впадина озера располагается у северного склона погребенного под толщей гипсов соляного купола. Отложения кристаллической соли сверху покрыты рапой (рассолом).

Из иностранных месторождений упомянем лишь некоторые. К числу давно известных месторождений каменной соли принадлежит месторождение *Величка* к юго-востоку от г. Кракова (Польша), разрабатывающееся еще с XI в.; огромный шток каменной соли расположен у г. *Суэца* (Египет); очень крупные залежи каменной соли известны в *Северной Индии*, вдоль Гималайских гор в Пенджабе и др.

Практическое значение. Применение галита весьма разнообразно. Помимо того что он является важнейшим пищевым продуктом и консервирующим средством, он широко используется в химической промышленности для получения соляной кислоты, хлора, соды, едкого натра и ряда солей. Кроме того, галит является исходным сырьем для получения металлического натрия, который применяется: для изготовления антифрикционных сплавов (натриево-кальциевых баббитов); для получения перекиси натрия, используемой в текстильной промышленности при отбеливании тканей; в качестве каталитического агента при производстве сложных органических соединений; в черной и цветной металлургии как восстановитель и для удаления серы; как поглотитель влаги и кислорода при очистке благородных газов (гелия, неона, аргона и др.); в электротехнике при изготовлении разрядных ламп с парами натрия, имеющих боль-

шую силу света, а также при изготовлении электропроводов, состоящих из натриевых «жил», покрытых оболочкой меди, и др.

СИЛЬВИН — KCl. **Химический состав.** K — 52,5 %, Cl — 47,5 %. Часто содержит включения жидкостей и газов, главным образом азота, в меньшей степени углекислоты, водорода, метана и, что особенно интересно, гелия. Из механических примесей часто устанавливаются NaCl и Fe₂O₃. В виде изоморфной примеси почти постоянно присутствуют KBr (до 0,1 %) и в ничтожных количествах RbCl и CsCl.

Сингония кубическая; гексооктаэдрический в. с. $3L^4 4L^3_6 6L^2 9PC$. Пр. гр. $Fm\bar{3}m(O_h^5)$. $a_0 = 6,278$. **Кристаллическая структура** такая же, как у галита: гранецентрированный куб (см. рис. 138). Величина элементарной ячейки существенно больше, чем у галита. **Облик кристаллов** кубический. Нередко наблюдаются кубы, притупленные по углам гранями октаэдра. Двойники часты по (111). **Агрегаты.** Обычно встречается в виде сплошных зернистых масс, иногда слоистой текстуры.

Цвет. Чистые разности водяно-прозрачны и бесцветны. Весьма обычен молочно-белый цвет, обусловленный включениями мельчайших пузырьков газов. Ярко-красные и розовые сильвины также являются кристаллозолями; в виде грубой дисперсной фазы в них заключены мельчайшие чешуйки гематита (Fe₂O₃), остающиеся в осадке при растворении. **Блеск** стеклянный. $N = 1,490$ (меньше, чем у галита).

Твердость 1,5–2. При царапании обнаруживает некоторую степень пластичности как и при продолжительном одностороннем давлении. **Спайность** совершенная по {100}. **Уд. вес** 1,97–1,99 (меньше, чем у галита). **Прочие свойства.** Вкус горьковато-соленый, жгучий. Теплопроводность высокая. Легко растворяется в воде. Гигроскопичен. Прозрачные разности хорошо пропускают коротковолновые лучи, на чем основано применение его для призм спектроскопа.

Диагностические признаки. Похож на галит, с которым часто образует зернистые сростания. Отличается от него по вкусу и окрашиванию пламени в фиолетовый цвет, видимый через синее стекло. Пластичность проявляется в том, что при царапании остается блестящий след. Под микроскопом определяется по показателю преломления.

П. п. гр. легко плавится (800 °C). Раствор, подкисленный азотной кислотой, с AgNO₃ дает творожистый белый осадок AgCl.

Происхождение и месторождения. Сильвин, так же как и галит, образуется в усыхающих соляных озерах, но встречается по сравнению с ним гораздо реже — далеко не во всех месторождениях каменной соли. По пути миграции поверхностных растворов в значительной части адсорбируется почвами. Из рассолов он выпадает одним из последних и потому обычно встречается в верхах соленосных скоплений. Иногда он является продуктом разложения карналлита, образующегося в тех же условиях.

Как продукт сублимации он встречается на стенках кратеров вулканов и в трещинах застывших лав.

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

До открытия Соликамского большой известностью пользовались *Штассфуртские* и другие месторождения Западной и Северной Германии. Соляные залежи здесь того же пермского возраста и имеют довольно сложный состав галоидных, сернокислых и борных соединений. Сравнительно молодого — неогенового возраста сильвиниты разрабатываются в *Эльзасе* (Франция).

Практическое значение. В подавляющей своей массе калийные соли идут на удобрения полей. Лишь очень незначительная часть их (около 5 %) используется в химической промышленности для приготовления KOH , K_2CO_3 , KNO_3 , $KClO_3$, $KMnO_4$, KCN , KBr , KJ и других соединений. Эти соединения имеют различное применение: в медицине, парфюмерии, пиротехнике, фотографии, для очистки шерсти, в бумажном, стекольном (при изготовлении хрустального и бемского стекла), лакокрасочном и других производствах.

КАРНАЛЛИТ — $MgKCl_3 \cdot 6H_2O$. **Химический состав.** Mg — 8,7 %, K — 14,1 %, Cl — 38,3 %, H_2O — 38,9 %. В очень небольших количествах устлавливаются изоморфные примеси Br (до 0,2 %), а также Rb и Cs (в сотых долях процента), изредка Li и Tl. Из механических примесей обычно присутствуют NaCl, KCl, $CaSO_4$, Fe_2O_3 , глинистое вещество, капельки рассолов, часто обильные включения газов (смесь азота с водородом и метаном).

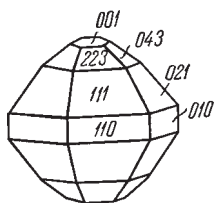


Рис. 140. Кристалл карналлита

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. Pbn (D_{2h}^4). $a_0 = 9,54$; $b_0 = 16,02$; $c_0 = 22,52$. Кристаллы крайне редки; имеют псевдогексагональный облик (рис. 140). Обычно встречается в сплошных зернистых массах.

Цвет. Чистые разновидности бесцветны. Обычно окрашен в розовый или красный цвет включениями тонко распыленной окиси железа. Бурый или желтый цвет обусловлен примесью гидроокислов железа.

Блеск в свежем изломе стеклянный, на воздухе быстро тускнеет и становится жирным. $N_g = 1,494$, $N_m = 1,475$ и $N_p = 1,466$.

Твердость 2–3. Хрупок. **Спайность** отсутствует. **Уд. вес** 1,60. **Прочие свойства.** Необычайно гигроскопичен. Легко расплывается на воздухе, причем разлагается на KCl и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, образуя густой рассол. Вкус жгу-

чий, горько-соленый. Сильно флюоресцирует. При растворении в воде издает особый треск, похожий на хруст снега под ногами в сильный мороз. Это явление обусловлено тем, что в нем чаще, чем в других солях, присутствуют включения пузырьков газа, находящихся под большим давлением.

Диагностические признаки. Встречается в парагенезисе с каменной солью и сильвинитом. На воздухе быстро сыреет. От бишофита ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и тахгидрита ($2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), также расплывающихся на воздухе, отличим лишь по микрохимическим реакциям (содержит К) и по окрашиванию пламени в фиолетовый цвет, лучше заметный через синее стекло. При сверлении острием ножа в свежем изломе издает характерный треск, обусловленный внезапным расширением включенных пузырьков газа.

П. п. тр. легко плавится. При нагревании на стекле зерна карналлита, как и многие другие богатые водой кристаллогидраты, растворяются в собственной кристаллизационной воде и разлагаются. При постепенном высушивании образуются мелкие кубики KCl .

Происхождение и месторождения. Образуется одним из последних из рапы соляных озер, обогащенной магнием и калием. Поэтому встречается в верхних горизонтах погребенных соляных залежей осадочного происхождения, образуя горизонты выше отложений сильвинита. Иногда выделяется на стенках сухих выработок из стекающих по поверхности полости рассолов.

В России в громадных количествах присутствует в *Соликамском* месторождении, описанном выше (см. сильвин). В больших массах известен также в *Штассфуртском месторождении* (Германия), в *Калуше* (Западная Украина) и других пунктах.

Практическое значение. Так же как сильвин и другие соли калия служит сырьем для удобрений почв.

При электролизе обезвоженного карналлита в закрытых ваннах получается всплывающий металлический магний; обогащенные калием остатки перерабатываются на удобрения.

Металлический магний после рафинирования идет на изготовление легких прочных сплавов с алюминием (дюралюминий, магналий и др.), употребляемых в авиационной промышленности, а также в качестве восстановителя при получении металлического титана. Кроме того, он применяется для сигнальных огней, получения вспышек сильного света (в фотографии) и для других целей.

Бром, получаемый из рассолов карналлита химическим путем, имеет применение в медицине (бромистый калий), фотографии и пр.

2. Группа кераргирита

К этой группе относятся нормальные хлориды, бромиды и иодиды Ag , Cu , Hg и Pb , встречающиеся в зонах окисления рудных месторождений в условиях жаркого сухого климата. Мы рассмотрим лишь кераргирит.

ХЛОРАРГИРИТ — AgCl . От названия *хлора* и греч. *аргирос* — серебро. Синонимы: кераргирит (от греч. *керас* — рог), роговая серебряная обманка (в изломе по внешнему виду минерал часто напоминает роговое вещество).

Химический состав. $\text{Ag} - 75,3 \%$, $\text{Cl} - 24,7 \%$. В виде примесей иногда присутствуют Hg и Br (бромистая разновидность называется *эмболитом*).

Сингония кубическая; гексооктаэдрический в. с. Пр. гр. $Fm\bar{3}m(O_h^5)$. $a_0 = 5,547$. **Кристаллическая структура** относится к типу NaCl . В виде кристаллов встречается редко. Они имеют кубический облик. Двойники по (111). Обычно наблюдается в виде корочек, кристаллических налетов, натечных роговидных или восковидных масс.

Цвет. В свежих образцах бесцветный или слабо окрашен в желтоватые, синевато-зеленоватые или буроватые оттенки. На свету темнеет, приобретая вначале фиолетово-серый, а с течением времени даже черный цвет (очевидно, вследствие выделения тонкодисперсного Ag). **Блеск** алмазный для кристаллов и восковой для скрытокристаллических плотных масс. $N = 2,07$.

Твердость 1,5–2. Режется ножом. Ковкий. **Спайность** отсутствует. **Уд. вес** 5,55. **Прочие свойства.** Нерастворим в воде.

Диагностические признаки. Характерны низкая твердость, высокая плотность, высокий показатель преломления, нерастворимость в воде и химические реакции.

П. п. тр. на угле легко плавится (при 450–500 °С) и вскипает. При присадке соды в восстановительном пламени легко дает металлическое серебро. В кислотах почти не растворяется (лишь отчасти в HCl). Образует раствор лишь с аммиаком, что весьма характерно.

Происхождение и месторождения. Встречается в зонах окисления месторождений серебросвинцовых руд, образуясь при реакции окисления серебряных минералов с хлорсодержащими просачивающимися поверхностными водами. В более значительных массах наблюдается в местностях с сухим жарким климатом. Известны псевдоморфозы по самородному серебру.

В России очень небольшие количества кераргирита встречаются в зонах окисления ряда месторождений Ю. Урала (*Михайловский прииск* в Баймакском районе) и Алтая (*Змеиногорский рудник*). В *Нагольном* кряже (Украина) в начале XX в. отмечались залежи эмболита в приповерхностной части серебросодержащей кварц-сульфидной жилы. Наибольшие скопления кераргирита и других галоидных соединений серебра наблюдались в месторождениях пустыни Атакама (Чили), в Боливии, Мексике и Австралии.

Раздел IV

ОКИСЛЫ (ОКСИДЫ)

Общие замечания. В данный раздел включены простейшие соединения металлов и металлоидов с кислородом и гидроксидом. Кислородные соли мы будем рассматривать отдельно.

Кислород, как известно, в химических реакциях, совершающихся в земной коре, играет исключительную роль не только в неорганической, но и в органической минералогии. Кислородные соединения как в виде простых окислов, так и в виде разнообразных кислородных солей всюду в земной коре резко преобладают. Напомним, что среднее весовое содержание кислорода в земной коре составляет 47,0 %.

В простейшие соединения с кислородом в том или ином виде входит около 40 элементов (рис. 141).

	H ¹																				
² He	³ Li	⁴ Be	⁵ B	⁶C	⁷ N	⁸ O	⁹ F														
¹⁰ Ne	¹¹ Na	¹² Mg	¹³Al	¹⁴Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl														
¹⁸ Ar	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²²Ti	²³V	²⁴Cr	²⁵Mn	²⁶Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br				
³⁶ Kr	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰Sn	⁵¹Sb	⁵²Te	⁵³ I				
⁵⁴ Xe	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷⁻⁷¹ TR	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At				
⁸⁶ Rn	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹²U															

Рис. 141. Элементы, для которых характерны природные окислы и гидроокислы (набраны полужирным шрифтом)

Общее весовое количество свободных окислов в литосфере (за исключением гидросферы и атмосферы) составляет около 17 %. Из них на долю одного только кремнезема приходится 12,6 %. Окислы и гидроокислы железа составляют 3,9 %. Из остальных наибольшее значение имеют окислы и гидроокислы алюминия, марганца, титана и хрома.

Условия образования и химические особенности соединений. Основная масса разнообразных по составу окислов и гидроокислов сосредоточена в самых верхних частях земной коры — на границе ее с атмосферой, содержащей свободный кислород. Глубина интенсивного проникновения свободного кислорода в земную кору контролируется в основном уровнем

грунтовых вод. Кора выветривания горных пород вместе с зонами окисления рудных месторождений является главной ареной химических реакций, приводящих к новообразованиям, среди которых доминирующую роль играют окислы и гидроокислы металлов.

Весьма существенное значение при этом имеют не только свободный кислород воздуха, проникающий с поверхности в земную оболочку, но также дождевые просачивающиеся воды с растворенными в них кислородом и углекислым газом. Установлено, что в дождевой воде, насыщенной воздухом, на 1 л в среднем приходится 25–30 см³ газа, в составе которого около 30 % кислорода, 60 % азота и 10 % углекислоты. Если мы сравним эти данные с составом воздуха, то увидим, что дождевая вода значительно обогащена кислородом и особенно углекислотой. По мере того как эта дождевая вода спускается к уровню грунтовых вод, ее окисляющее действие постепенно ослабевает. Свободный кислород по пути просачивания дождевой воды расходуется на окислительные реакции. Особенно сильно этот расход проявляется при окислении сульфидов и им подобных соединений с образованием на первой стадии сернокислых, мышьяково-кислых и прочих солей.

Сравнительно легко подвергаются окислению также такие кислородные соединения, входящие в состав горных пород и руд, которые в своем составе содержат какие-либо металлы в низших степенях валентности, например Fe²⁺, Mn²⁺, V³⁺ и др. В процессе окисления эти металлы переходят в ионы высших валентностей, но меньших по размерам, вследствие чего силы связей в кристаллических структурах ослабляются. Это в конце концов приводит к полному разрушению окисляющихся кристаллических веществ с образованием новых как растворимых, так и нерастворимых в воде соединений.

Образующиеся первоначально при этих процессах соли (сульфаты, карбонаты и др.) с той или иной скоростью вступают в реакцию с водой, подвергаясь разложению или, как говорят, *гидролизу*, в результате чего ряд катионов металлов выпадает в виде труднорастворимых в воде гидроокислов.

Известно, что поведение ионов в растворах находится в соответствии с ионными потенциалами Картледжа, величины которых выражаются отношением заряда к ионному радиусу ($W : R_i$). Приведем список катионов, образующих труднорастворимые гидроокислы, в виде диаграммы (рис. 142), в которой катионы расположены в порядке увеличения валентности (вправо) и размеров радиусов ионов (вниз). Область катионов, склонных образовывать гидроокислы и окислы, на этой диаграмме очерчена с двух сторон пунктирными линиями.

Влево от этой области располагаются катионы сильных металлов с 8-электронной конфигурацией во внешней оболочке, т. е. щелочей и отчасти щелочных земель (с ионными потенциалами меньше 2,0). Эти ионы, как мы знаем из химии, легко удерживаются и переносятся в водных раст-

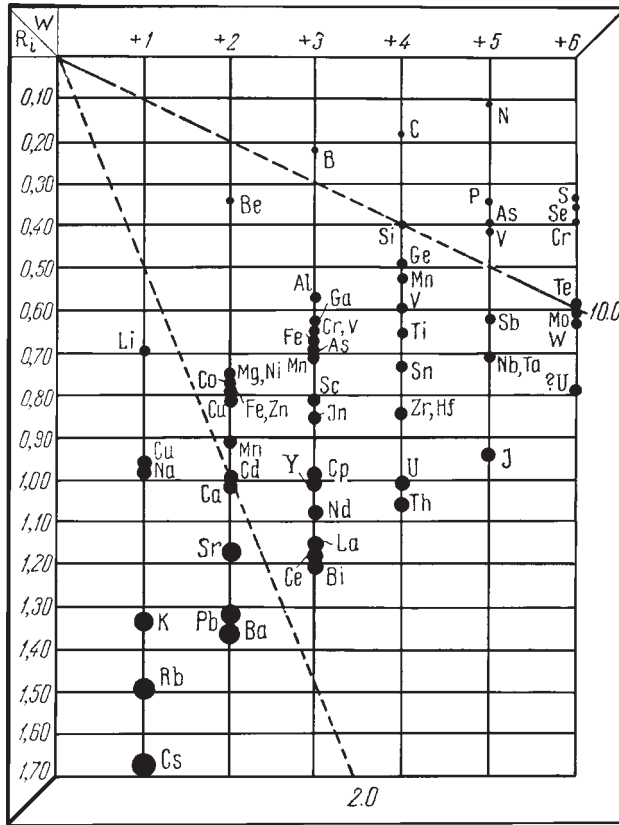


Рис. 142. Катионы, склонные к образованию гидроокислов (ограничены пунктирными линиями)

ворах. В природных условиях они выпадают из раствора только в виде солей различных кислот. Исключение составляют лишь сильно поляризующие катионы с 18-электронной оболочкой (Cu^{1+} и Pb^{2+}), встречающиеся в природе в виде окислов.

Катионы с очень высокими ионными потенциалами (больше 10), обладающие малыми радиусами ионов и большими зарядами, располагаются в верхней части диаграммы (см. рис. 142). Как известно, все они образуют прочные комплексные анионы с ковалентными связями: $[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$ и др., которые с соответствующими катионами дают разнообразные соли, выпадающие из растворов.

Таким образом, на этой диаграмме отчетливо видны различия в химических свойствах катионов в связи с их ионными потенциалами, обуславливающими различное поведение их в растворах в зависимости от степени кислотности или щелочности последних.

Часть интересующих нас катионов, образующих в природе окислы и гидроокислы, — Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и др. (в левой части очерченно-

го поля) — в кислых растворах способна к легкому переносу, но в сильно щелочных средах выпадает в виде кристаллических осадков — гидроокислов или основных и средних солей. Катионы с более высокими ионными потенциалами — Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} и др. — уже легко осаждаются в слабощелочных или слабокислых растворах в результате гидролиза солей, главным образом в виде труднорастворимых гидроокислов (в соединении с анионами OH).

Главная масса гидроокислов образуется в зонах окисления рудных месторождений и вообще в *коре выветривания* горных пород. Вследствие того что большинство из них обладает очень низкой растворимостью в воде, при интенсивных процессах окисления они способны давать сильно пересыщенные растворы. Естественно поэтому, что они обычно наблюдаются в виде скрытокристаллических и коллоидных масс.

Другой областью распространения гидроокислов металлов (главным образом железа, марганца, кремния) являются *водные бассейны*: болотные, озерные и морские. Так, во многих современных пресноводных озерах северных областей (Карелия, Финляндия, Швеция, Канада) в прибрежных мелководных участках наблюдаются скопления гидроокислов железа и марганца в виде рассеянных конкреций различных размеров и форм: шаровидных, эллипсоидальных, лепешковидных и неправильной формы масс. Наряду с гидроокислами Fe и Mn всегда содержат гумусовые вещества, иногда Ni, Co и др.

Каким бы путем ни образовались гидроокислы, с течением времени, особенно в воздушно-сухой обстановке, они теряют капиллярную и адсорбированную воду с образованием соединений, химически связанных с гидроксильными группами, и даже безводных окислов (Fe_2O_3 , MnO_2 и др.), особенно в областях с резко континентальным климатом. При процессах регионального метаморфизма, протекающих на умеренных глубинах, за счет гидроокислов происходит образование кристаллически-зернистых масс безводных окислов.

Если мы обратимся к вопросу о том, какие вообще элементы в виде безводных простых окислов образуются при эндогенных процессах минералообразования (магматических, пневматолитовых и гидротермальных), то увидим, что список их в точности отвечает списку тех же катионов, которые склонны при процессах гидролиза солей образовывать нерастворимые в водах гидроокислы (см. рис. 142). Таковы, например, кварц, рутил (TiO_2), касситерит (SnO_2), корунд (Al_2O_3), гематит (Fe_2O_3), браунит (Mn_3O_4) и многие другие. Двухвалентные катионы, примыкающие к этой главной группе катионов (см. рис. 142), гораздо реже встречаются в виде простых безводных окислов, но характерно, что они довольно часто наблюдаются в виде двойных окислов (минералы группы шпинели, так называемые титанаты, близкие к ним тантало-ниобаты и др.). Если мы упомянем о воде (H_2O) в твердом состоянии (лед), то этим

полностью исчерпаем весь список элементов, относящихся к рассматриваемому нами классу минералов.

Особенности кристаллического строения. Почти все относящиеся к данному разделу соединения обладают кристаллическими структурами, для которых характерна ионная или сильно полярная ковалентная связь структурных единиц.

В строении кристаллических структур из анионов принимают участие: O^{2-} (в окислах) и $[OH]^{1-}$ (в гидроокислах). Размеры ионных радиусов того и другого примерно одинаковы (около 1,36 Å). Следовательно, все разнообразие структур кристаллов находится главным образом в зависимости от размеров катионов, их валентностей и химических связей между ионами.

В кристаллических структурах этих соединений катионы всегда находятся в окружении анионов кислорода (или гидроксила), и координационные числа кристаллических структур являются важной характеристикой этих минералов.

Сопоставляя между собой изученные структуры *простых окислов*, мы можем проследить различные варианты координационных чисел, начиная от довольно высококоординационных ионных структур и кончая молекулярными (правда, редкими) структурами, обладающими низкими числами и вандерваальсовской связью структурных единиц. Окислы двухвалентных металлов, характеризующиеся типичными ионными структурами, кристаллизуются в структурном типе NaCl, т. е. с координационными числами 6 и 6. Лишь окислы сильно поляризующих ионов с 18-электронной наружной оболочкой имеют структуры с более низкой координацией, например ZnO (4 и 4), а также Cu_2O (4 и 2). Кристаллические структуры окислов трех- и четырехвалентных металлов, катионы которых имеют меньшие размеры, обладают более низкими координационными числами, падающими в соответствии с приближением ионной связи к ковалентной: Al_2O_3 (6 и 4), UO_2 (8 и 4), TiO_2 (6 и 3), SiO_2 (4 и 2). В соединениях с молекулярными структурами эти числа еще ниже, например: для Sb_2O_3 (сенармонтит) 3 и 2, для CO_2 (твердой углекислоты) — 2 и 1.

Что касается *сложных окислов*, в составе которых участвуют различные по размерам катионы металлов, то координационные числа для каждого из них могут быть либо одинаковыми, либо различными. Например, для соединения $FeTiO_3$ (ильменит) оба катиона — Fe^{2+} и Ti^{4+} — находятся в шестерном окружении анионов кислорода, тогда как для соединений типа перовскита ($CaTiO_3$) и луешита ($NaNbO_3$) устанавливается другая картина: катионы Ti^{4+} , Nb^{5+} и другие находятся в том же шестерном окружении, а катионы Ca^{2+} и Na^{1+} , обладающие большими ионными радиусами, имеют координационное число 12. В соединениях типа шпинели ($MgAl_2O_4$) по рентгенометрическим данным устанавливаются следующие координационные числа: для Mg^{2+} — 4, а для Al^{3+} — 6.

Главнейшие катионы и их координационные числа в природных окислах

Координационные числа	Катионы
4	$\text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Si}^{4+}$
6	$\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}$
8	$\text{Zr}^{4+}, \text{Th}^{4+}, \text{U}^{4+}$
12	$\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^{1+}, \text{Y}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{La}^{3+}$

Список катионов и их координационные числа в изученных кристаллических структурах простых и сложных окислов приводятся в табл. 8.

Гидроокислы, содержащие гидроксильные группы $[\text{OH}]^{1-}$, например $\text{Mg}[\text{OH}]_2$, а также окислы, содержащие в качестве катиона водород H^{1+} , например HAlO_2 , по своему строению весьма существенно отличаются от типичных окислов. Укажем, что замена ионов O^{2-} дипольными анионами $[\text{OH}]^{1-}$ приводит к образованию типичных слоистых структур с ионной связью в слоях и вандерваальсовской связью между слоями. При этом снижается симметрия структуры. Например, MgO кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl , тогда как $\text{Mg}[\text{OH}]_2$ — в гексагональной слоистой структуре. Точно так же Al_2O_3 кристаллизуется в тригональной сингонии, а полиморфы $\text{Al}[\text{OH}]_3$ — в моноклинной и триклинной. Сильно поляризующие катионы типа купро не образуют самостоятельных гидратов, а лишь входят в качестве компонентов в состав сложных солей, о которых речь будет идти в следующем разделе.

Все эти особенности кристаллических структур окислов сказываются и на физических свойствах минералов. Соединения, характеризующиеся ионной связью, обладают прочным кристаллическим строением в целом несравненно более прочным, чем это наблюдается для галогенидов и сульфидов. В этом проявляется сильное химическое сродство с кислородом металлов, образующих подобные окислы. Прочность кристаллических построек выражается в высокой твердости этих окислов (6, 7, 8 и 9 по шкале Мооса), высокой химической стойкости, тугоплавкости, очень низкой растворимости и т. д.

Слоистые кристаллические структуры гидроксидов значительно менее прочны ввиду слабых связей между слоями. Замечательна их способность легко расщепляться по базальной спайности на тонкие листочки. Твердость гидроксидов двухвалентных металлов низкая; при замене их катионами трехвалентных металлов она увеличивается и особенно возрастает при наличии в структурах ионных групп $[\text{OH}]^{2-}$ (диаспор).

Окраска минералов также характеризуется своими особенностями. Соединения, в которых участвуют ионы типа благородных газов (Mg^{2+} , Al^{3+} и др.), как правило, бесцветны или имеют аллохроматическую окраску. Однако подавляющее число минералов, в которых роль катионов играют ионы несимметричного строения (Fe, Mn, Cr и др.), интенсивно окрашено в темные цвета. Особенно широко распространены черные окраски. Многие из этих минералов непрозрачны или просвечивают в тонких осколках и шлифах, причем по преимуществу обнаруживают бурые или красные оттенки. В соответствии с этим находятся и полуметаллические блески этих минералов. Явно повышены также и магнитные свойства минералов.

Классификация минералов. Все относящиеся к настоящему разделу минералы принято делить: 1) на безводные окислы; 2) гидроокислы или окислы, содержащие гидроксил и водородные ионы. Мы сохраним это деление, поскольку с кристаллохимической точки зрения оно является вполне оправданным.

В том и другом классе помимо простых соединений присутствуют двойные или более сложные соединения, выделявшиеся ранее в самостоятельные классы. К числу их принадлежат прежде всего двойные окислы типа $RO \cdot R_2O_3$. Затем, к ним относятся так называемые титанаты, ниобаты и танталаты, т. е. «соли» гипотетических кислот: титановой, ниобиевой и танталовой. Как увидим ниже, рентгенометрические исследования всех этих соединений показали, что кристаллические структуры многих из них не имеют ничего общего с типичными солями кислородных кислот. Наоборот, устанавливаются определенные их черты, тесно сближающие их с окислами.

Итак, в данном разделе мы будем рассматривать два класса соединений.

- Класс 1. Простые и сложные окислы.
- Класс 2. Гидроокислы, или окислы, содержащие гидроксил.

КЛАСС 1. ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ОКИСЛЫ

К этому классу относятся как простые, так и сложные окислы, не содержащие в своем составе гидроксильных ионов. Сложные окислы нет смысла выделять особо, тем более что по кристаллическому строению они либо аналогичны простым окислам, либо немногим отличаются от них.

Относящиеся сюда минералы в большинстве обладают сравнительно простыми кристаллическими структурами. Более сложны лишь кристаллические структуры минералов особо стоящей группы кварца SiO_2 .

Отношения между катионами и анионами кислорода в этих минералах колеблются в пределах от 2 : 1 (A_2X) до 1 : 2 (AX_2). В сложных окислах, кроме того, устанавливаются различные соотношения между катионами — обычно 1 : 1 и 1 : 2. Лишь для некоторых редких соединений мы наблюдаем более сложную картину соотношений.

1. Группа льда

Как известно, вода в природе находится в трех состояниях: твердом (лед, снег), жидком (дождь, минеральные источники, реки, озера, моря и океаны) и газообразном (водяной пар в атмосфере и вулканических эксгаляциях). По своим свойствам вода стоит особняком среди окислов металлов и металлоидов. Вода играет огромную роль в химических процессах, совершающихся в земной коре: химические реакции происходят главным образом в водных растворах. Без воды, так же как и без кислорода, немислимо существование и органической жизни на Земле.

Это соединение мы рассмотрим лишь в твердом состоянии.

ЛЕД — H_2O . **Химический состав.** Н — 11,2 %, О — 88,8 %. Иногда содержит газообразные и твердые механические примеси.

Сингония гексагональная; дигексагонально-пирамидальный в. с. L^6P . Пр. гр. $R\bar{6}_3mc(C^4_{6v})$. $a_0 = 7,82$; $c_0 = 7,36$. **Кристаллическая структура.** Лед обладает молекулярной кристаллической структурой, в локальном отношении близкой к структуре алмаза (каждая молекула H_2O имеет координационное число 4).

Строение самой молекулы H_2O характеризуется симметрией, близкой к симметрии тетраэдра, что обеспечивается механизмом химической связи в молекуле. Все шесть внешних электронов кислорода гибридизированы (приведены в одинаковое возбужденное состояние), образуя четыре u -облака, в двух из которых находится лишь по одному электрону. Одноэлектронные σ -облака принимают в себя s -электроны двух атомов водорода, образуя с ними полярную ковалентную связь (рис. 143а).

Каждое из двух других σ -облаков атома кислорода образовано парой неподеленных электронов (L -парой), занимающей значительный объем. Все электронные σ -облака испытывают взаимное отталкивание и пытаются принять положение с максимальной угловой удаленностью друг от друга. Если бы все они были совершенно одинаковыми, мы получили бы симметричную тетраэдрическую конфигурацию, однако на конце двух из четырех σ -облаков расположены протоны H^+ , которые, частично компенсируя отрицательный заряд электронов, уменьшают взаимное отталкивание этих облаков, в результате чего угол между двумя связями $\text{O}-\text{H}$ в свободной молекуле отклоняется от идеального для тетраэдра значения $109,5^\circ$ и принимает значение $104,5^\circ$.

На концах двух таких σ -облаков сосредоточен избыточный положительный заряд протонов, в то время как на двух неподеленных L -парах — отрицательный. Молекулы с таким распределением заряда способны связываться друг с другом по донорно-акцепторному механизму (протон — акцептор электрона, L -пара — донор), приобретая взаимное расположение, обеспечивающее сближение протонов одних молекул с L -парами других (рис. 143б). В силу этого в структуре льда слабосвязываемые между собой водородной донорно-акцепторной связью молекулы H_2O ориен-

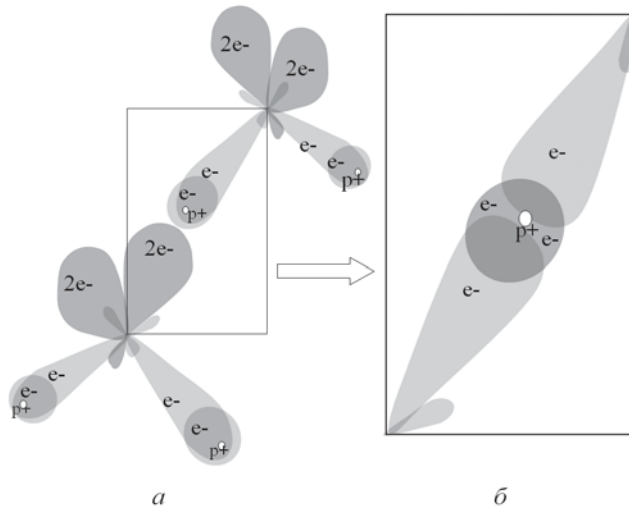


Рис. 143. Возникновение тетраэдрической координации в структуре льда: *a* — конфигурация валентных электронов в свободной молекуле воды (густота заливки приближенно пропорциональна электронной плотности, 0 — протон). Показана также вторая молекула, притягивающаяся к первой; *б* — принятие протоном второго электрона от *L*-пары и образование донорно-акцепторной связи с равномерным распределением двух центрированных протоном *s*-электронов между облаками бывших связывающей пары и *L*-пары атомов кислорода

тированы таким образом, что положительно заряженные участки одних молекул направлены к отрицательно заряженным участкам других молекул. В структуре льда распределение электронов между протонами и двумя сортами σ -облаков делается неразличимым и молекулы приобретают тетраэдрическую симметрию.

По общему расположению молекул структура льда аналогична структуре вюртцита (см. рис. 96), с той лишь разницей, что места Zn и S заняты молекулами H_2O . При таком строении (с низким координационным числом, равным 4) получается далеко не плотная упаковка структурных единиц (остаются большие просветы). Этим и объясняется то, что удельный вес льда ниже, чем воды.

Облик кристаллов. Для кристаллов льда в подавляющем большинстве случаев характерно скелетное развитие. Кристаллические образования снежинок, обладающих гексагональной симметрией, чрезвычайно разнообразны по формам шестилучевых фигур роста. Широко известны также дендриты и узорчатые образования льда. В ледяных пещерах кристаллы льда встречаются в виде правильных шестиугольных пластинок, таблитчатых индивидов и сложных по форме сростков. Известны уникальные по величине и хорошему огранению кристаллы льда (до 40 см в длину и до 15 см в поперечнике), встреченные на северо-востоке Азии в горных выработках в условиях вечной мерзлоты. В одном случае они были

обнаружены в полостях мощной зоны дробления на глубине 55–60 м от поверхности, где температура мерзлых боковых пород равна 3–4 °С. Как показали измерения прикладным гониометром, наиболее часто встречающимися гранями кристаллов оказались гексагональная дипирамида и пинакоид (на самом деле — две гексагональных пирамиды и два моноэдра).

В другом случае очень крупные кристаллы льда столбчатого облика были встречены в заброшенных горных выработках, пройденных в зоне окисления сульфидного месторождения. При вскрытии этих выработок было установлено, что они заполнены сплошной массой льда, среди которого встречались полости с минерализованной водой и газами, находившимися под большим давлением. Наибольшие кристаллы льда достигали длины до 60 см при 15 см в диаметре и имели вид гексагональных призм, притупленных гранями гексагональной пирамиды.

Агрегаты. В сплошных массах нередко наблюдаются кристаллически-зернистые агрегаты (плотный снег, фирн в ледниковых районах). Глетчерный лед состоит из очень крупных, неправильных по форме кристаллических зерен. Всем хорошо известны также натечные формы сосулек, образующихся из переохлажденной воды на теневой стороне крыш при таянии снега, а также в ледяных пещерах (сталактиты и сталагмиты). В граде, выпадающем из туч в грозовые периоды, нередко можно наблюдать концентрически-слоистое строение. В морозное осеннее утро часто образуются выцветы на земле (иней).

Цвет. Лед бесцветен или слабо окрашен в голубоватый цвет (в больших массах). **Блеск** стеклянный. Оптически положительный. Показатель преломления очень низкий: $N_g = 1,310$, $N_m = 1,309$.

Твердость 1,5. Хрупок. **Спайностью** не обладает. **Уд. вес** 0,917 (меньше, чем у воды). Уменьшение удельного веса при кристаллизации свойственно также металлическому висмуту.

Происхождение. Лед образуется на поверхности водных бассейнов при охлаждении воды. Возникающая вначале ледяная каша смерзается в плавающую корочку, на которой снизу нарастают кристаллические индивиды, вытягивающиеся в вертикальном направлении вдоль шестерных осей симметрии. Снег образуется в холодных областях атмосферы за счет водяного пара. При тех же условиях появляются иней и ледяные узоры на охлажденных предметах. В ледяных пещерах с низкой температурой в лед превращаются просачивающиеся по трещинам поверхностные воды.

В районах вечной мерзлоты с суровым климатом, малоснежной продолжительной зимой в зимнее время образуются так называемые «наледы», т. е. ледяные покровы, иногда на огромных по размерам площадях. Речные наледы возникают при полном промерзании реки в мелких местах, в результате чего текущие воды вынуждены искать выхода на поверхность, пропитывая снежные покровы. Другие наледы образуются за счет

глубинных вод, выходящих из-под толщ вечной мерзлоты в виде не замерзающих зимой ключей. На происхождении ледников и глетчерных льдов останавливаться не будем.

Месторождения льда общеизвестны. Из ледяных пещер, встречающихся в районах с холодной длинной зимой и коротким летом, отметим известную у нас *Кунгурскую пещеру* (Пермская область), привлекающую многочисленных туристов красотой множества сверкающих на сводах кристаллов. Из ледовых пещер зарубежных стран наиболее замечательна пещера *Добшини* (Словакия), в которой свыше 7000 м² покрыто льдом. Общий объем льда составляет 120 000 м³. Ледяные стены достигают 15 м высоты.

Практическое значение. Лед применяется в холодильном деле и для различных целей в быту и технике, в травматологии. В суровых холодных районах, где зимой нет возможности достать воду для питья, последняя получается из мощного речного и озерного льда.

2. Группа куприта

Из окислов металлов типа A_2O в природных условиях известен лишь один куприт — закись меди (Cu_2O). Искусственно в структуре куприта кристаллизуется также Ag_2O , не установленная в природе.

КУПРИТ — Cu_2O . Название происходит от лат. *cuprum* — медь. Синоним: красная медная руда. Так называемые кирпичная медная руда (с примесью гидроокислов железа) и смоляная медная руда (с примесью кремнезема и гидроокислов железа) являются по существу минеральными смесями.

Химический состав. Си — 88,8 %. Очень часто устанавливается в качестве механической примеси самородная медь, а в скрытокристаллических разновидностях — Fe_2O_3 , SO_2 и H_2O .

Сингония кубическая; гексоктаэдрический в. с. $3L^4 4L_6^3 6L^2 9PC$. Пр. гр. $Pn\bar{3}m(O_h^4)$. $a_0 = 4,26$. Кристаллическая структура может быть формально представлена как объемноцентрированная кубическая решетка с атомами кислорода в узлах, в которую вдвинута со смещением на одну четверть вдоль телесной диагонали гранецентрированная решетка того же размера, но с медью в узлах. Координация меди равна двум, а кислорода — четырем. **Облик кристаллов** октаэдрический (рис. 144), реже кубический или додекаэдрический; в исключительных случаях (месторождение *Корнуолл*, Англия) присутствуют грани пентагонтриоктаэдра (проявление гипоморфизма). Кристаллы обычно мелкие. Изредка наблюдаются игольчатые или волосистые индивиды, а также объемные скелетные кристаллы с тремя системами взаимно перпендикулярных игл (халькотрихит). Чаще встречается в сплошных зернистых, иногда в землистых (в смеси с посторонними примесями) агрегатах.

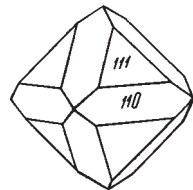


Рис. 144. Кристалл куприта

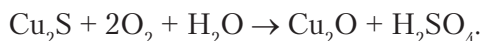
Цвет куприта красный до свинцово-серого (в тонкозернистых или скрытокристаллических агрегатах). **Черта** коричнево-красная или буровато-красная (при растирании вторым бисквитом желтеет). **Блеск** кристаллов в изломе алмазный или полуметаллический. В тонких осколках куприт полупрозрачен. $N = 2,85$.

Твердость 3,5–4. Хрупкий. **Спайность** по {111} ясная. **Уд. вес** 5,85–6,15.

Диагностические признаки. Характерными свойствами являются: алмазный блеск, красная черта и особенно парагенезис с самородной медью, иногда другими вторичными минералами меди — малахитом, азури-том и др. От киновари, прустита и пираргирита отличается по черте (у киновари — ярко-красная, у прустита и пираргирита — красная, зеленеющая при растирании, а у куприта — коричнево-красная), но главным образом по поведению п. п. тр.

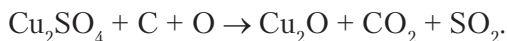
П. п. тр. на угле чернеет, затем спокойно плавится и в восстановительном пламени дает королек меди. При нагревании в щипчиках окрашивает пламя в слабый зеленый цвет, а после смачивания HCl — в красивый голубой. В HNO₃ легко растворяется, раствор зеленеет, а от прибавления избытка аммиака становится синим.

Происхождение и месторождения. Куприт образуется почти исключительно при *экзогенных* процессах окисления халькозиновых, реже борнитовых руд, распространенных в медных месторождениях в зоне вторичного сульфидного обогащения (ниже уровня грунтовых вод). Массовое развитие его может иметь место главным образом в том случае, когда в силу тех или иных причин (в частности, при понижении базиса эрозии) происходит понижение уровня грунтовых вод и возникшая до этого зона, богатая халькозином, попадает в сферу окисления. Процесс окисления халькозина при растворении в воде образующейся серной кислоты протекает, очевидно, по следующей реакции:



Легко видеть, что в случае недостатка кислорода по этой реакции вместо Cu₂O или наряду с ним будет возникать металлическая медь, которая действительно очень часто наблюдается в образцах куприта (узнается по занозистости в изломе купритовых масс).

Вместе с самородной медью изредка встречается в некоторых осадочных породах, содержащих растительные остатки. В этих случаях он, по всей вероятности, является продуктом восстановления органическими веществами сульфата закиси меди при некотором доступе кислорода по схеме:



В тех случаях, когда концентрация углекислоты в растворах становится значительной, куприт оказывается неустойчивым. В природе широко

ко распространены псевдоморфозы карбоната меди — малахита — по куприту. В более редких случаях он замещается другим карбонатом меди — азурином.

В больших количествах и в хорошо образованных кристаллах встречается в *Гумешевском*, *Меднорудянском* и *Турьинских* рудниках на Урале, а также в ряде месторождений Алтая и в других местах в ассоциации с малахитом, азурином, гидроокислами железа и пр. Из зарубежных пользовалось известностью месторождение *Шесси* близ Лиона (Франция), где встречались кристаллы до 2–3 см в поперечнике, и многие другие.

Практическое значение. Является одной из самых лучших медных руд. В далекие времена купритовые руды вместе с самородной медью, очевидно, представляли собой важнейшие объекты эксплуатации. В настоящее время в значительных массах встречается сравнительно редко.

3. Семейство цинкита

К этому семейству принадлежат сравнительно редкие в природе простые окислы типа $A\bar{X}$, т. е. двухвалентных металлов (Mg, Ni, Fe, Mn, Cd, Ca, Be, Zn). К этому семейству условно отнесем и оксиды двухвалентных Cu и Pb. Мы здесь кратко рассмотрим лишь цинкит, а также тенорит.

ЦИНКИТ — ZnO . **Химический состав.** Zn — 80,3 %, O — 19,7 %. **Сингония** гексагональная; дигексагонально-пирамидальный в. с. Пр. гр. $R\bar{6}_3mc(C^4_{6v})$. **Кристаллическая структура** типа вюртцита. Наблюдался в виде вкрапленных зерен и сплошных масс.

Цвет оранжево-желтый до темно-красного из-за примеси марганца (чистый синтетический ZnO бесцветен). **Черта** оранжево-желтая. **Блеск** алмазный. Оптически положительный. $N_g = 2,029$ и $N_m = 2,013$.

Твердость 4. **Спайность** по $\{10\bar{1}0\}$ средняя. **Уд. вес** 5,66.

П. п. тр. не плавится. В кислотах растворяется. **Прочие свойства.** Обладает детекторными свойствами.

Месторождения. В России отмечен в *Дукатском* месторождении (Магаданская область). В значительных скоплениях встречается в известном контактово-метасоматическом месторождении *Франклин* в Нью-Джерси (США) в ассоциации с виллемитом — Zn_2SiO_4 и франклинитом — $(Zn, Mn)Fe_2O_4$ в кальцитовых массах. Кристаллы очень редки и наблюдаются только в более поздних кальцитовых жилах. Указывался также в свинцово-цинковом месторождении *Олькуш* (Польша), близ *Саравеццы* в Тоскане (Италия) и в других местах.

ТЕНОРИТ — CuO . **Химический состав.** Cu — 79,9 %, O — 20,1 %. Синоним: мелаконит (массивная разновидность).

Сингония моноклинная. Призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/c$. Редкий. Наблюдается обычно в виде тонкочешуйчатых или землистых агрегатов.

Цвет черный или серовато-черный. **Черта** серовато-черная. **Блеск** полуметаллический. В полированных шлифах сильно анизотропен.

Твердость 3,5. Хрупкий. **Уд. вес** 5,8–6,4.

П. п. тр. не плавится. В кислотах легко растворяется.

Месторождения. Встречается в зонах окисления медносульфидных месторождений в ассоциации с купритом, лимонитом, хризоколлой, малахитом, гидроокислами марганца и другими гипергенными минералами. На Урале был описан в районе *Турьинских* медных рудников (Северный Урал), в *Меднорудянском* месторождении (у г. Нижний Тагил). Обнаружен среди продуктов осаждения из эксгаляций вулкана *Большой Толбачик* (Камчатка) в виде щеток пластинчатых кристаллов.

В больших количествах наблюдался в медных месторождениях в районе *Верхнего озера* в штате Мичиган (США), в месторождениях пустыни Атакама (Чили) и др. В тонких чешуйках на лаве встречается на *Везуви* и *Этне* в ассоциации с хлоридами щелочей и меди.

4. Семейство корунда–ильменита

Кроме составляющих группу корунда полупростых окислов типа A_2X_3 (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_3) сюда по данным рентгенометрии следует отнести также принадлежащие к группе ильменита сложные (двойные) окислы типа ABX_3 (где $A = Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn$ и $B = Ti$), кристаллизующиеся в структуре, производной от типа корунда. Характерно, что Fe_2O_3 с $FeTiO_3$ при высоких температурах образуют непрерывный ряд твердых растворов, распадающихся при охлаждении.

Все минералы группы корунда кристаллизуются в тригональной сингонии и имеют однотипные кристаллические структуры — тип Al_2O_3 (рис. 145). Лишь Fe_2O_3 в природных условиях встречается в двух модификациях: $\alpha-Fe_2O_3$ — тригональной сингонии и $\gamma-Fe_2O_3$ — кубической. Симметрия двойных окислов типа $FeTiO_3$ более низкая по сравнению с простыми окислами типа Fe_2O_3 , так как катионы их неэквивалентны. Образуются они в условиях относительно высоких температур.

КОРУНД — Al_2O_3 . Название минералу дано еще в Индии. Для Al_2O_3 известны следующие полиморфные модификации: 1) $\alpha-Al_2O_3$ (корунд) — тригональная, наиболее устойчивая в природных условиях; образуется в широком температурном интервале (500–1500 °C); 2) $\beta-Al_2O_3$ — гексагональная,

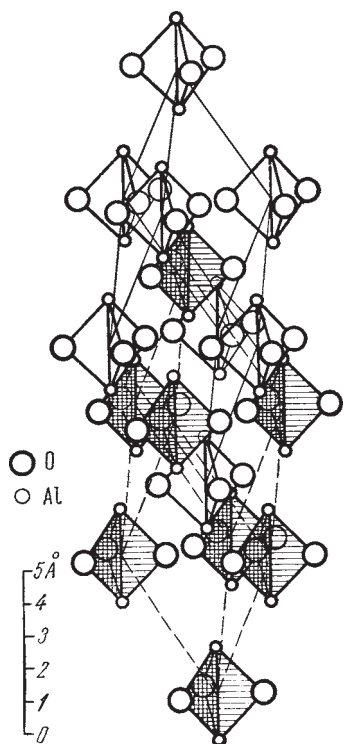


Рис. 145. Кристаллическая структура корунда, изображенная в виде групп Al_2O_3

устойчивая при очень высоких температурах; превращение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит при температурах 1500–1800 °С; эта модификация образуется при очень медленном охлаждении расплава Al_2O_3 ; 3) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — кубическая, с кристаллической структурой типа шпинели (так же как и в случае маггемита); получается искусственно при прокаливании гидрата окиси алюминия (бемита) до температур ниже 950 °С; при более высоких температурах неустойчива — переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Химический состав. Al 53,2 %. Кристаллические разности исключительно чисты по составу. Ничтожные примеси Sr обуславливают красную, Fe^{3+} — коричневую (в смеси с Mn) и розовую, Ti^{4+} — синюю, смесь Fe^{2+} и Fe^{3+} — черную окраску.

Сингония тригональная; дитригонально-скеленоэдрический в. с. $L_6^3ZL^2ZPC$. Пр. гр. $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$. $a_0 = 4,76$; $c_0 = 13,01$; $a_0 : c_0/2 = 1 : 1,363$. **Кристаллическая структура** Al_2O_3 изображена на рис. 145 в виде групп Al_2O_3 по углам двух ромбоэдров, слагающих элементарную ячейку. Несмотря на кажущуюся сложность, она имеет довольно простую структурную схему. Ионы кислорода находятся в плотнейшей гексагональной упаковке и располагаются слоями перпендикулярно тройной оси (рис. 146), наложенными один на другой. Катионы Al располагаются между двумя такими слоями в виде гексагональной сетки, заполняя две трети октаэдрических пустот (т. е. пустот между шестью анионами кислорода, три из которых принадлежат одному, а три других, повернутых относительно первых на 180°, — другому слою ионов кислорода). При этом группы каждых трех ионов кислорода образуют общую грань для двух смежных октаэдров в соседних слоях. Характерно, что катионные слои наложены друг на друга таким образом, что в каждой вертикальной колонке из октаэдров так же как и в слое, чередуются два заселенных с одним незаселенным, причем пары заселенных октаэдров по вертикали образуют винтовые тройные оси.

Облик кристаллов. Обычно наблюдаются довольно хорошо образованные бочонковидные, столбчатые, пирамидальные и пластинчатые кристаллы, достигающие иногда больших размеров (до дециметра в поперечнике). Наиболее часто встречаются грани гексагональной призмы $\{11\bar{2}0\}$, гексагональных дипирамид $\{22\bar{4}1\}$, $\{22\bar{4}3\}$, ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$ и пинакоида $\{0001\}$ (рис. 147). Часто грани призм и дипирамид, а также грани пинакоида бывают покрыты кривой штриховкой. В других случаях наблюдается штриховка в горизонтальном направлении вследствие двойникования по

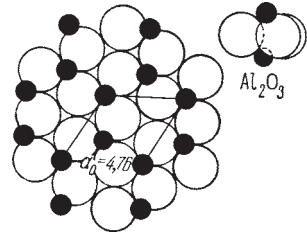


Рис. 146. Один слой плотнейшей упаковки анионов кислорода с катионами алюминия (в октаэдрических пустотах) в проекции на плоскость (0001). В гексагональной ячейке располагаются один над другим шесть слоев Al—O. Вверху показана группа Al_2O_3 (в профиле)

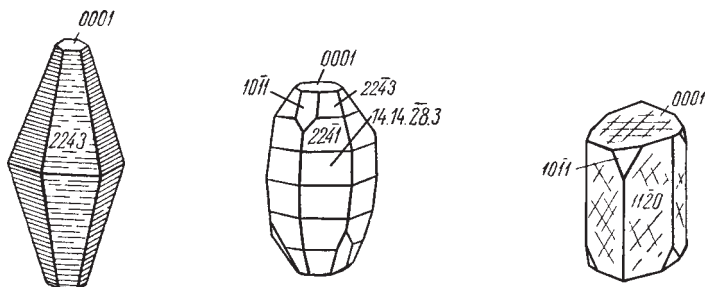


Рис. 147. Кристаллы корунда

пинакоиду. Корунд обычно бывает вкраплен в породу, но известны месторождения, где он слагает сплошные зернистые массы (наждак).

Цвет корунда обычно синевато-, розовато- или желтовато-серый (для мутных полупрозрачных разновидностей). Встречаются прозрачные кристаллы различной окраски. Разновидности прозрачных драгоценных корундов: *лейкосапфир* — бесцветный, *сапфир* — синий, *рубин* — красный, «восточный топаз» — желтый, «восточный аметист» — фиолетовый, «восточный изумруд» — зеленый, «звездчатый корунд», обладающий астеризмом при рассматривании на свет (в плоскости базопинакоида наблюдается перебегающая при поворотах опалесценция в форме шестилучевой звезды, обусловленная ориентированными микроскопическими включениями). **Блеск** стеклянный. $Nm = 1,767$ и $Np = 1,759$.

Твердость 9. Спайность практически отсутствует, однако часто наблюдается отдельность по пинакоиду, а также по основному ромбоэдру (вследствие полисинтетического двойникования), в последнем случае выколки по отдельности очень близки к прямоугольным параллелепипедам. **Уд. вес** 3,95–4,10. Температура плавления искусственного корунда 2040 °С.

Диагностические признаки. Легко узнается по форме кристаллов, штриховке на гранях, часто характерной синевато-серой окраске и высокой твердости. От похожего на него кианита (Al_2SiO_5) отличается по отсутствию совершенной спайности и по высокой твердости. Рубин от красной шпинели отличим по форме кристаллов, а в неправильных зернах — только под микроскопом. П. п. тр. не плавится. В кислотах не растворяется.

Происхождение и месторождения. Иногда встречается в богатых глиноземом и бедных кремнеземом глубинных *магматических* породах — корундовых сиенитах и анортозитах в ассоциации с полевыми штатами, изредка в других породах (андезитах, базальтах и др.). Известны также корундсодержащие сиенитовые пегматиты, имеющие промышленное значение.

Контактово-метасоматические месторождения корунда образуются в превращенных в кальцифиры известняках по соседству с изверженными породами. Здесь он часто бывает представлен драгоценными разновидностями (рубином, сапфиром и др.). В ряде случаев (вторичные кварциты) месторождения его возникают в связи с резким воздействием

кислых флюидов на глиноземистые осадочные и изверженные породы. Корунд в этих случаях ассоциирует с такими минералами, как андалузит, силлиманит, а также рутил, диаспор и др.

Корундовые породы могут образоваться также в результате *регионального метаморфизма* за счет богатых глиноземом осадков (бокситов), вне прямой связи с изверженными породами. Породы при этом превращаются обычно в кристаллические сланцы.

Являясь химически очень устойчивым минералом, он часто устанавливается в *россытях*.

При гидротермальных процессах ранее образовавшийся корунд иногда подвергается гидратации, т. е. превращению в диаспор (HAlO_2). В поверхностных условиях это явление не наблюдается за редкими сомнительными исключениями.

В России ряд месторождений корунда известен на восточном склоне Урала — в Кыштымском районе, в верховьях р. *Борзовки*, в виде корунд-содержащих плагиоклазовых жил среди ультраосновных пород, вдоль восточного берега оз. *Иртяш*, где среди метаморфических пород, в частности мраморов, располагаются линзообразной и неправильной формы тела наждака, содержащего хлоритоид и сульфиды. В *Ильменских горах* (Южный Урал) крупные кристаллы синевато-серого корунда находятся в сиенитовых пегматитах в полевых шпатах с мусковитом и самарскитом. В пределах хромитового месторождения *Рай-Из* (Полярный Урал) богатый хромом густо-красный корунд в виде столбчатых кристаллов до дециметра в длину известен в флогопит-плагиоклазовых метасоматитах, образовавшихся при воздействии на ультраосновные породы кислых флюидов. В метасоматически измененных глиноземистых гнейсах и ассоциированных с ними амфиболитах ассоциированные с кислым плагиоклазом, биотитом, альмандином и амфиболом метакристаллы розового корунда встречаются в Северной Карелии (*Хитостров*, *Варацкое озеро* и др.). Синий корунд с герцинитом, содалитом и биотитом обнаружен в фенитизированных ксенолитах вмещающих пород среди нефелиновых сиенитов в ряде пунктов *Хибинского* щелочного массива (Кольский полуостров). Образовавшиеся при метаморфизме бокситов агрегаты красного корунда с кианитом находятся в *Чайнытском* месторождении (Южная Якутия). Из проявлений россыпного корунда отметим зерна сапфира в аллювии р. *Кедровка* в Приморском крае.

Интересное месторождение высококачественного корундового сырья (наждака) *Семиз-Бугу* находится в Баян-Аульском районе Казахстана (в 320 км к юго-западу от Павлодара). Гнездообразные рудные тела сложены здесь почти сплошным зернистым корундом темно-синего или серого цвета. От вмещающих их кварцитов они отделены зонами андалузитовой породы. С корундом парагенетически связаны мусковит, местами гематит, рутил, диаспор и другие минералы. Из иностранных большей

известностью пользуются месторождения драгоценных прозрачных корундов (рубина и сапфира) в *Верхней Бирме* (в зоне контакта мраморов с гранитами), в Австралии (в щелочных базальтах) в Таиланде (в россыпях, главным образом сапфир) и др.

Практическое значение. Корунд, обладающий высокой твердостью, главное применение находит в качестве абразивного материала. С этой целью из него изготавливаются точильные корундовые круги, диски, наждачные бумаги и порошки («минутники»), используемые при шлифовании и полировании различных изделий (главным образом в металлообрабатывающей промышленности). Прозрачные окрашенные разновидности употребляются в качестве драгоценных камней в ювелирном деле.

В ряде стран, производящих дешевую электроэнергию, изготавливают искусственный корунд (алунд) путем электроплавки богатых глиноземом пород, в частности бокситов. Искусственный корунд перед естественным обладает преимуществами — чистотой и крупнозернистостью. В специальных печах путем сплавления порошка Al_2O_3 с 2,5 % Cr_2O получают рубины, тождественные природным, а с Ti и также с Co — сапфиры.

ГЕМАТИТ — $\alpha-Fe_2O_3$. Название происходит от греч. *гематикос* — кровавый. В природе известны две полиморфные модификации окиси железа: $\alpha-Fe_2O_3$ — тригональная, устойчивая и $\gamma-Fe_2O_3$ — кубическая, менее распространенная, которую мы рассмотрим отдельно. Синонимы: железный блеск, железная слюдка, красный железняк (плотная скрытокристаллическая разновидность), железная сметана (красная порошокватая разновидность). Маргитом называют псевдоморфозы гематита по магнетиту.

Химический состав. Fe — 70,0 %. Иногда в виде изоморфных примесей присутствуют Ti (титангематит) и Mg. В незначительных количествах обнаруживается также вода (гидрогематит, встречающийся обычно в коллоидном виде). В скрытокристаллических плотных массах часто устанавливается присутствие кремнезема и глинозема в виде механических примесей.

Сингония тригональная; дитригонально-скаленоэдрический в. с. $L^3_6 3L^2 3PC$. Пр. гр. $R\bar{3}c(D^6_{3d})$. $a_0 = 5,029$, $c_0 = 13,73$. **Кристаллическая структура** аналогична структуре корунда (см. рис. 145). **Облик кристаллов.** Сравнительно часто встречается в пластинчатых, ромбоэдрических и таблитчатых кристаллах (рис. 148), образующихся в пустотах. Обычны формы: ромбоэдров $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}4)$, пинакоида $\{0001\}$, гексагональной дипирамиды $(22\bar{4}3)$ и др. Вследствие образований полисинтетических двой-

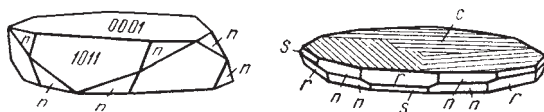


Рис. 148. Кристаллы гематита: $n \{22\bar{4}3\}$, $r \{10\bar{1}1\}$, $s \{02\bar{2}1\}$, $c \{0001\}$

ников по ромбоэдру $\{10\bar{1}1\}$, плоскости пинакоида, так же как и у корунда, бывают покрыты треугольной штриховкой (рис. 148), а плоскости ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$ — параллельной диагональной штриховкой. Простые двойники наблюдаются редко, преимущественно по ромбоэдру и также по призме. Известны оригинальные скопления слегка искривленных пластинчатых кристаллов, сросшихся по плоскостям, близким к положению пинакоида (так называемые «железные розы»). **Агрегаты.** Часто встречается в сплошных плотных скрытокристаллических массах, листоватых или чешуйчатых агрегатах. Крупные почкообразные формы с радиальноволокнистым строением носят название «красной стеклянной головы» (см. рис. 46). В очень многих случаях тонкораспыленная безводная окись железа в отдельных минералах и горных породах окрашивает их в интенсивный красный цвет. Таковы, например, сургучно-красные яшмы (кремнистые породы), красные мраморы, красные глинистые сланцы.

Цвет кристаллических разностей гематита железно-черный до стального-серого. В тончайших пластинках он просвечивает густо-красным цветом. Землистые, распыленные разности обладают ярко-красным цветом. **Черта** вишнево-красная. **Блеск** металлический до полуметаллического. Иногда наблюдается синеватая побежалость. Полупрозрачен только в очень тонких пластинках. $Nm = 3,01$ и $Np = 2,78$ (для Li-света).

Твердость 5,5–6. Хрупок, благодаря чему часто проявляет ложную пониженную твердость агрегатов, сложенных из пластинок. **Спайность** отсутствует. Характерна грубая отдельность по ромбоэдру $\{10\bar{1}1\}$. **Уд. вес** 5,0–5,2.

Диагностические признаки. Довольно легко отличается от похожих на него минералов (ильменита, магнетита, гётита и др.) по вишнево-красной черте, высокой твердости, пластинчатым или чешуйчатым агрегатам и по отсутствию магнитности.

П. п. тр. не плавится. Характерно, что в восстановительном пламени при высокой температуре он становится магнитным (превращается в магнетит). Очень медленно растворим в HCl.

Происхождение и месторождения. Гематит образуется в окислительных условиях в самых различных генетических типах месторождений и горных пород, Температуры образования могут колебаться в широких пределах, но при высоких температурах он неустойчив.

1. Как составная часть в очень незначительных количествах он иногда присутствует в *изверженных* породах, преимущественно кислых (в гранитах, сиенитах, андезитах и др.). Сравнительно редко встречается также в *пегматитах* как минерал, образовавшийся в гидротермальный этап процесса.

2. В некоторых *гидротермальных* месторождениях он встречается в значительных массах в ассоциации с кварцем, баритом, иногда магнетитом, сидеритом, хлоритом и другими минералами. Явления позднейшего восстановления его до магнетита наблюдаются довольно часто. Однако в других местах устанавливается обратный процесс: превращение магнетита

в гематит (процесс мартитизации). Очевидно, эти явления связаны с изменением окислительно-восстановительного потенциала уже после отложения этих минералов из гидротермальных растворов.

3. Как продукт *вулканических эксгальций* обычно в небольших количествах встречается в виде кристаллов и налетов на стенках кратеров вулканов и в трещинах лав. В 1817 г. на Везувии в одной из трещин в течение 10 дней таким путем отложилась масса гематита мощностью около 1 м. По всей вероятности, он является результатом разложения возгонов хлористых соединений железа.

4. В *коре выветривания* в условиях сухого жаркого климата гематит и гидрогематит возникают в результате дегидратации первоначально образующихся гидроокислов железа. Этот необратимый переход легко доказывается искусственным путем при постепенном обезвоживании гётита. Нередко эти минералы ассоциируют с гидроокислами алюминия — диаспором и бёмитом (в железистых ярко-красных бокситах).

Известны гематито-гидрогематитовые образования сферолитовой формы с гладкой блестящей поверхностью почек («красная стеклянная голова»), обладающие концентрически-скорлуповатым строением и занозистым изломом. Отдельные концентрические зоны состоят из радиально-волоконистых масс то гематита, то гидрогематита, иногда гётита. Условия образования их недостаточно изучены.

Наконец, следует указать, что в странах с жарким климатом в верхних зонах магнетитовых месторождений нередко широко проявляется мартитизация, т. е. окисление магнетитовых масс с превращением их в гематитовые массы по реакции:



5. При процессах *регионального метаморфизма* в условиях повышенной температуры и повышенного давления гематит нередко в весьма больших массах возникает в осадочных месторождениях бурых железняков путем их дегидратации. Таковы, в частности, оолитовые красные железняки, сланцы с железной слюдкой и железистые кварциты, состоящие из прослоек кварцита, перемежающихся с прослойками тонкочешуйчатого плотного гематита. Подобные кварциты содержат иногда огромные по размерам тела гематито-магнетитовых сплошных руд.

Гематит как высший окисел железа является химически стойким минералом в зоне окисления. Иногда наблюдаются лишь явления физического выветривания (деагрегации) гематитовых масс с образованием «железной сметаны». Превращение кристаллических разновидностей его в гидроокислы устанавливается исключительно редко, и притом в совершенно особых условиях и в очень незначительном масштабе.

В России крупнейшие месторождения высококачественных гематито-магнетитовых руд, например *Михайловское* и *Яковлевское*, находятся в пре-

делах Курской магнитной аномалии (КМА) в докембрийских железистых кварцитах, являющихся результатом регионального метаморфизма первоначально осадочных железистых толщ, многократно собранных в крутые складки. Руды этой формации имеются и в *Кривом Роге* (Украина).

Примером гидротермальных месторождений является *Кутимское* (Северный Урал), руды которого залегают в палеозойских доломитах и представлены кристаллическими массами крупнопластинчатого гематита, местами превращенного в магнетит. Оолитовые красные железняки в виде пластовых залежей распространены на западном склоне Среднего Урала — в *Кусье-Александровском* и *Пашийском* районах. Мартитовые руды в существенных количествах встречаются в верхних зонах ряда крупных магнетитовых месторождений Урала: на горах *Магнитной*, *Высокой* (у Нижнего Тагила) и др. Сростки типа «железных роз» отмечены в некоторых хрусталеносных жилах *Приполярного Урала*.

Из зарубежных месторождений отметим крупнейшие месторождения в докембрийских метаморфизованных толщах в районе *Верхнего озера* (США) и в *Итабири* (штат Минас-Жерайс, Бразилия). Большой интерес в минералогическом отношении представляет контактово-пневматолитовое месторождение на о. *Эльба*, откуда происходят замечательные кристаллы железного блеска, экспонирующиеся во многих минералогических музеях. «Железные розы» встречаются в ряде мест в Альпах (Сен-Готтард и др.).

Практическое значение. Гематитовые руды принадлежат к числу важнейших железных руд, из которых выплавляются чугун и сталь. Значение их в народном хозяйстве и промышленности общеизвестно. Содержание железа в сплошных гематитовых рудах обычно колеблется от 50 до 65 %. Чистые разности порошковатого гематита употребляются в качестве красок и для изготовления красных карандашей.

ИЛЬМЕНИТ — FeTiO_3 , или $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$. Название происходит от Ильменских гор (Южный Урал), где этот минерал впервые был установлен. Синоним: титанистый железняк.

Химический состав. Fe — 36,8 %, Ti — 31,6 %, O — 31,6 %. В качестве изоморфных примесей может содержать Mg, нередко в значительных количествах (пикроильменит), иногда Mn (до нескольких процентов), также Sr, Al и V. Существуют непрерывный изоморфный ряд FeTiO_3 — MgTiO_3 (гейкилит) и, вероятно, ряд FeTiO_3 — MnTiO_3 (пирофанит), а при высоких температурах устанавливается ряд и с Fe_2O_3 (гемоильмениты).

Сингония тригональная; ромбоэдрический в. с. L^6_3C . Пр. гр. $R3 (C^2_{3i})$. $a_0 = 5,083$; $c_0 = 14,04$. **Кристаллическая структура** аналогична структуре корунда, с той лишь разницей, что места Al через слой поочередно занимают Fe^{2+} и Ti^{4+} . Такая замена разнородными ионами ведет к снижению симметрии структуры. **Облик кристаллов** толстотаблитчатый (рис. 149), ромбоэдрический, иногда пластинчатый. Наиболее часто наблюдаются следующие формы: пинакоид $\{0001\}$, ромбоэдры $\{10\bar{1}1\}$, $\{02\bar{2}1\}$, $\{22\bar{4}3\}$

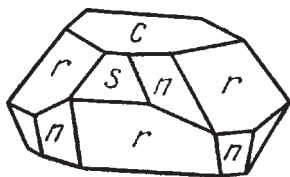


Рис. 149. Кристалл ильменита. c {0001}, n {2243}, r {1011}, s {0221}

и др. Двойники по ромбоэдру {1011}. Обычно встречается в виде вкрапленных зерен неправильной формы, редко в сплошных зернистых массах. Под микроскопом ильменит в виде пластинчатых выделений устанавливается в некоторых разностях гематита в качестве продукта распада твердых растворов, но гораздо чаще он наблюдается в так называемых титаномагнетитах и изредка в некоторых титанистых разностях авгитов и других

минералов тоже как продукт распада твердых растворов.

Цвет ильменита железно-черный или темный стально-серый. **Черта** большей частью черная до темно-серой, иногда бурая или буровато-красная (для разностей, содержащих в виде включений гематит). **Блеск** полуметаллический. Непрозрачен.

Твердость 5–6. **Спайность** несовершенная по ромбоэдру {1011}, излом неровный и полураковистый. **Уд. вес** 4,72. Не ферромагнитен, гемоильмениты слабо магнитны.

Диагностические признаки. Похож на гематит. В кристаллах отличим по их формам (присутствуют только ромбоэдры, нет граней гексагональных дипирамид и скаленоэдров). В сплошных массах от гематита отличается по черте и более слабому блеску.

П. п. тр. не плавится. В восстановительном пламени становится явно магнитным. В порошке с трудом растворяется в концентрированной HCl с выделением окиси титана. После плавления с $KHSO_4$ при кипячении с оловом дает синевато-фиолетовый раствор, при разбавлении водой розовый (реакция на титан).

Происхождение и месторождения. В качестве вкрапленников в кимберлитах содержится пикроильменит, являющийся одним из минералов — индикаторов, позволяющих обнаруживать коренные месторождения алмаза по ореолам механического рассеяния. В виде вкрапленности ильменит встречается в основных изверженных породах (габбро, диабазах, пироксенитах и др.), часто в ассоциации с магнетитом, а также в щелочных породах. В значительных количествах он иногда наблюдается в пегматитах некоторых типов (сиенитовых) в парагенезисе с полевыми шпатами, биотитом, ильменорутилом и др.

В гидротермально измененных изверженных породах ильменит, как правило, наблюдается в разложенном состоянии, будучи превращен в так называемый лейкоксен. Известны также случаи разложения ильменита с образованием механической смеси гематита и рутила с сохранением внешней формы кристаллов ильменита.

В России кристаллы ильменита, иногда значительных размеров, встречаются в пегматитах *Ильменских* и *Вишневых* гор около г. Миасса (Южный Урал) среди сиенито-гнейсов. В виде включений в титаномагнетитах он широко распространен во многих месторождениях.

В поверхностных условиях ильменит относительно устойчив и может, претерпевая дальнюю транспортировку, накапливаться в аллювиальных и особенно в прибрежно-морских россыпях с рутилом, цирконом и др. (см. рис. 58).

Из иностранных месторождений отметим норвежские: *Экерзунд-Зоггендал* в виде жил в норитах (основная изверженная порода), *Крагерё*, где встречаются крупные кристаллы до 6–7 кг весом, и др.

Практическое значение. Является главной рудой на титан (большая часть добывается из россыпей), используемый в виде TiO_2 в качестве белой краски (титановых белил с высокой кроющей способностью), а также для сплавов с железом — ферротитана, содержащего 10–15 % Ti, для изготовления особых сортов стали и для других целей.

Способность металлического титана выдерживать высокие температуры, устойчивость к коррозии, способность свариваться и низкий удельный вес делают его особенно ценным сырьем для авиационной промышленности.

5. Группа браунита

Сюда относятся окислы Mn, частью с Fe, существенно отличающиеся по кристаллическому строению от минералов группы корунда.

БРАУНИТ — $Mn^{2+}Mn^{3+}_6SiO_{12}$. Иногда пишут сокращенную формулу с другой стехиометрией: Mn_2O_3 .

Химический состав. MnO — 44,8 %, MnO_2 — 55,2 %. В брауните нередко устанавливается железо, иногда до 10 % и выше. Спектроскопически обнаруживается также присутствие В и Ва. Последний элемент, возможно, связан с баритом, являющимся обычным спутником браунита.

Сингония тетрагональная; дитетрагонально-дипирамидальный в. с. L^4L^25PC . Пр. гр. $I4/acd(D_{4h}^{20})$. $a_0 = 13,44$; $c_0 = 18,93$. Структура координационная субслоистая. Может быть представлена в виде дефектной, сильно искаженной кубической плотнейшей упаковки кислорода с послойным заполнением октаэдров одного слоя катионами только Mn^{3+} , а в другом слое наряду с октаэдрами Mn^{3+} имеются скрученные кубы Mn^{2+} и тетраэдры Si^{4+} . **Кристаллы** имеют октаэдрический облик (рис. 150); тетрагональная дипирамида, приближающаяся по углам к октаэдру, находится иногда в комбинации с гранями призмы и пинакоида. Чаще наблюдается в зернистых агрегатах.

Цвет браунита черный до серого, с коричневым оттенком. **Черта** бурая до коричневой. **Блеск** полуметаллический. Непрозрачен.

Твердость 6. **Спайность** заметная по {111}. **Уд. вес** 4,7–5,0. Немагнитен.

Диагностические признаки. Похож на многие марганцевые черные минералы. Для него характерны высокая твердость, буровато-черная черта.

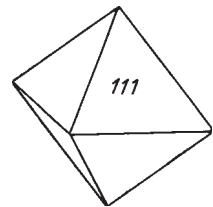


Рис. 150. Кристалл браунита

С достоверностью может быть установлен в полированных шлифах под микроскопом и рентгенометрическим путем.

П. п. тр. не плавится. С бурой дает реакцию на Mn. В HCl с трудом растворяется с выделением из раствора хлора и студенистого кремнезема. В HNO₃ разлагается на MnO и MnO₂ (в осадке).

Происхождение и месторождения. Возникает в восстановительных условиях, но устойчив в пределах определенных значений восстановительно-окислительного потенциала. В более восстановительной обстановке замещается гаусманитом MnMn₂O₄. Встречается в некоторых *контактово-метасоматических* месторождениях, а также в *гидротермальных* жилах в ассоциации с различными минералами марганца и железа баритом, кварцем и др. В значительных массах распространен в *регионально-метаморфизованных* осадочных месторождениях марганца (формация гондитов).

В зоне окисления браунит неустойчив: постепенно окисляясь до высшей валентности Mn, превращается в псиломелан, а затем в более устойчивый в присутствии кислорода пиролюзит (MnO₂).

На Урале известно гидротермальное месторождение *Сапальское* (у Нижнего Тагила) в известняках, где браунит ассоциирует с гаусманитом, гематитом, магнетитом, яковситом, сульфидами Fe, Pb и др. Известен также на *Поперечном* месторождении (Хабаровский край). В больших массах находится в ряде метаморфизованных осадочных месторождений в Центральном Казахстане: *Джезды* в Карсакапайском районе, где он в виде сплошных зернистых агрегатов наблюдается также в небольших жилах гидротермального происхождения; *Караджал* в Атасуйском районе и др.

Из иностранных месторождений следует указать крупные метаморфизованные месторождения Индии, Бразилии, Южной Африки (Постмасбург) и др.

Практическое значение. Браунитовые руды принадлежат к числу важнейших марганцевых руд, используемых в черной металлургии для выплавки ферромарганца, который идет в присадку при выплавке сталей в мартеновских печах. Бедные марганцем руды употребляются для подшихтовки при выплавке обыкновенных чугунов в домнах.

6. Семейство шпинелидов

Минералы семейства шпинелидов с типовым составом RO · R₂O₃, согласно данным рентгенометрии, должны рассматриваться как двойные окислы, а не как соли кислородных кислот, т. е. не как алюминаты, ферриты и др. В этой группе широко представлены изоморфные смеси. В качестве трехвалентных металлов, замещающих друг друга, принимают участие: Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, V³⁺, Al³⁺ и Mn³⁺, а в качестве двухвалентных — главным образом Mg²⁺, Fe²⁺, иногда Zn²⁺, Mn²⁺ и изредка, обычно в небольших количествах, Cu²⁺, Ni²⁺ и Co²⁺; кроме того, в составе шпинелидов может присутствовать Ti⁴⁺. Характерно, что двухвалентные ионы с большими ион-

ными радиусами — Pb, Sr, Ca, Ba, а также одновалентные — Na и K — совершенно не участвуют в составе минералов этой группы. В зависимости от сочетаний перечисленных элементов различают большое количество минеральных видов, имеющих много общих свойств в форме кристаллов, физических признаках и условиях образования (возникают преимущественно при высоких температурах и давлениях).

Подавляющая их масса кристаллизуется в кубической сингонии, образуя кристаллы преимущественно октаэдрического облика. Лишь некоторые принадлежат к тетрагональной сингонии, причем облик их кристаллов также октаэдрический. Особняком стоит соединение аналогичной химической формулы — хризоберилл. Ионный радиус Be^{2+} настолько мал, что это соединение имеет существенно отличную структуру, кристаллизуясь в ромбической сингонии.

Кристаллическая структура минералов группы шпинели довольно сложная. Кислородные ионы плотно упакованы в четырех плоскостях, параллельных граням октаэдра (кубическая плотнейшая упаковка). В структурном типе *нормальной* шпинели (*n*-шпинель) двухвалентные катионы, (Mg^{2+} , Fe^{2+} и др.) окружены четырьмя ионами кислорода в тетраэдрическом расположении, в то время как трехвалентные катионы (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и др.) находятся в окружении шести ионов кислорода по вершинам октаэдра. При этом каждый ион кислорода связан с одним двухвалентным и тремя трехвалентными катионами. На рисунке 151 изображен основной мотив структуры шпинели MgAl_2O_4 из AlO_6 -октаэдров в установке с вертикальной четверной осью. Все пустующие колонки этого мотива выполнены полосами из тетраэдров MgO_4 . Если обозначить двухвалентные катионы буквой А, а трехвалентные — В, то общая формула нормальной шпинели, с обозначением координационных чисел катионов верхними индексами, может быть записана в следующем

виде: $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}_2\text{O}_4$. В структуре *инвертированной* (обратной) *i*-шпинели размещение катионов по позициям отвечает следующей формуле: $\text{B}^{\text{IV}}(\text{AB})^{\text{VI}}\text{O}_4$.

Таким образом, структура характеризуется сочетанием изометрических «структурных единиц» — тетраэдров и октаэдров, причем каждая вершина является общей для одного тетраэдра и трех октаэдров.

Эти особенности структуры хорошо объясняют такие свойства этих минералов, как оптическая изотропия, отсутствие спайности, химическая

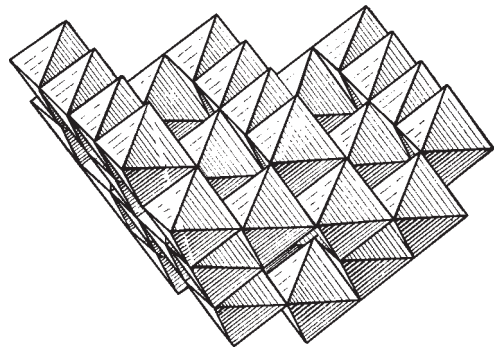


Рис. 151. Кристаллическая структура шпинели. Основной мотив структуры из октаэдров в установке с вертикальной четверной осью (по Н. В. Белову)

и термическая стойкость соединений, довольно высокая твердость и прочие. Структурный тип шпинели допускает вариации параметров упаковки анионов кислорода и размеров катионных позиций без нарушения симметрии, что дает возможность принимать в этих позициях катионы с различными размерными характеристиками, обеспечивая высокую изоморфную емкость минералов этого семейства.

ШПИНЕЛЬ — $MgAl_2O_4$. Название происходит, вероятно, от лат. *spinella* — шип из-за формы кристаллов. Прозрачные разности, красиво окрашенные в различные цвета (красный, розовый, зеленый, синий, фиолетовый и др.), носят название благородной шпинели.

Химический состав. MgO — 28,2 %, Al_2O_3 — 71,8 %. Наблюдаются примеси: Fe_2O_3 , обуславливающая бутылочно-зеленую окраску (хлорошпинель); FeO , которая вместе с Fe_2O_3 вызывает коричневую или черную окраску; иногда ZnO , MnO , Cr_2O_3 . Намечаются устойчивые даже при низких температурах изоморфные ряды с такими минеральными видами семейства, как *ганит* ($ZnAl_2O_4$), *магнезиоферрит* ($Fe^{3+}(MgFe^{3+})_2O_4$), *галаксит* ($MnAl_2O_4$) и *герцинит* $Fe^{2+}Al_2O_4$.

Сингония кубическая; гексаоктаэдрический в. с. $3L^44L^36L^29PC$. Пр. гр. $Fd\bar{3}m(O_h^7)$. $a_0 = 8,86$. **Кристаллическая структура** является типической и описана выше (шпинель имеет нормальную структуру).

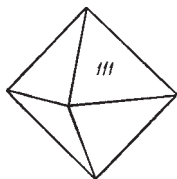


Рис. 152. Кристалл шпинели. Обычная форма вообще для всех шпинелидов

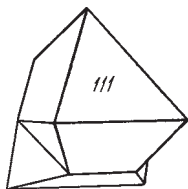


Рис. 153. Двойник по «шпинелевому закону»

Облик кристаллов. Шпинель встречается преимущественно в виде идиоморфных октаэдрических кристаллов (рис. 152), иногда с дополнительными гранями тетрагонтриоктаэдра $\{211\}$ и ромбододекаэдра $\{110\}$, обычно небольших размеров, но иногда попадаются очень крупные экземпляры (до 25 см). Двойники характерны по $\{111\}$ -плоскостям плотнейшей упаковки ионов кислорода. Отсюда название: двойники «по шпинелевому закону» (рис. 153).

Цвет. Бесцветные разности наблюдаются редко, большей частью шпинель окрашена в различные цвета, преимущественно розово-красных и сине-зеленых тонов. Черная разновидность (с высоким содержанием железа) называется плеонастом. **Блеск** стеклянный. Оптически изотропна. $N = 1,718-1,75$.

Твердость 8. Примеси Fe_2O_3 и Cr_2O_3 понижают ее до 7,5–7. **Спайность** по $\{111\}$ несовершенная. **Уд. вес** 3,5–3,7 (наименьший у минералов из группы шпинели). Температура плавления 2150 °С.

Диагностические признаки. Характернейшими признаками шпинели являются октаэдрический облик кристаллов и высокая твердость. Исследование порошка минерала в поляризованном свете под микроскопом без труда дает возможность отличить изотропную шпинель от двупреломляющих, аналогичных по окрас-

ке и похожих по форме разновидностей корунда. От других минералов группы шпинели она отличается по наименьшему удельному весу.

П. п. тр. не плавится. Кислоты не действуют.

Происхождение и месторождения. Шпинели наиболее часто встречаются в *контактово-метасоматических* образованиях среди доломитов и магнезиальных известняков в результате воздействия на них магматических флюидов при высоких температурах. В парагенезисе с ними в образующихся богатых карбонатами Са и Mg магнезиальных скарнах — кальцифирах наблюдаются различные минералы того же происхождения: форстерит, пироксены (обычно диопсид или энстатит), амфиболы (тремолит), флогопит, фторсодержащие силикаты (группы гумита) и др.

Изредка встречается в *пегматитах* и *магматических* горных породах. Известны находки ее также в глубинных сильно метаморфизованных породах: гнейсах и кристаллических сланцах.

В поверхностных условиях шпинель совершенно устойчива и потому часто встречается в россыпях.

Сколько-нибудь значительные месторождения благородной шпинели в России пока не установлены. Отдельные экземпляры ее изумрудно-зеленой окраски были обнаружены в россыпях по р. *Каменке* в Кочкарском районе (Южный Урал); очевидно, она вместе с другими самоцветами образуется при разрушении распространенных в районе пегматитов. Затем были найдены шпинели розовой, синей и фиолетовой окраски в Прибайкалье в окрестностях *Слюдянки*. Изобильная вкрапленность крупных кристаллов черной шпинели (плеонаст) наблюдается с форстеритом и флогопитом в кальцифирах месторождений *Гоновское*, *Канку* и *Каталах* (Алдан, Якутия). Герцинит обнаружен в виде черных каемок вокруг синего корунда с содалитом, плагиоклазом и биотитом в районе *Лопарского* перевала в Хибинах (Кольский полуостров).

Крупное месторождение благородной розовой шпинели *Кухи-Лал* находится на Юго-Западном Памире (Таджикистан, близ границы с Афганистаном). Крупнейшие месторождения благородной красной шпинели известны на островах Цейлон и Борнео (в золотоносных россыпях), а также в Бирме, Таиланде, Афганистане и в других местах.

Практическое значение. В качестве драгоценных камней употребляются лишь совершенно прозрачные, лишенные трещиноватости кристаллы. Добыча производится обычно попутно с добычей золота или самоцветов (рубина). В рубиновых коях *Могок* (Северная Бирма) благородная шпинель ежегодно добывалась в количествах до 10 000 карат попутно с рубином (до 50 000 карат). Крупных скоплений в коренных породах неизвестно.

МАГНЕТИТ — $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$, применяются и сокращенные формулы: $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ или даже — Fe_3O_4 . Происхождение названия минерала неясно. Предполагают, что оно связано с местностью Магнезия (в Македонии)

или с именем пастуха Магнеса, впервые нашедшего природный магнитный камень, который притягивал к себе железный наконечник его палки и гвозди его сапог. Синоним: магнитный железняк.

Химический состав. FeO — 31 %, Fe_2O_3 — 69 %. Содержание Fe — 72,4 %. Обычно бывает сравнительно чистым по составу. Разновидности: титаномагнетит (правильнее было бы писать Ti-магнетит, т. е. титанистый магнетит) с содержанием TiO_2 (до нескольких процентов), существующий при высоких температурах в виде твердого раствора *ульвёшпинели* $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+})\text{O}_4$ в магнетите, ульвёшпинель и выпадает в магнетитовой матрице при распаде твердого раствора, окисляясь обычно в дальнейшем до ильменита. Для многих титаномагнетитов характерно присутствие существенной примеси *кулсонита* $\text{Fe}^{2+}\text{V}^{3+}_2\text{O}_4$, что делает такие разности промышленно важным источником ванадия. Известен Cr-магнетит с содержанием Cr_2O_3 (до нескольких процентов). Изредка встречаются разности, богатые MgO (в Mg-магнетите до 10 %), Al_2O_3 (15 %) и др. Здесь же следует упомянуть о сравнительно редко встречающейся в природе ферромагнитной окиси железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ кубической сингонии, получившей название *маггемита* (начальные буквы слов магнетит и гематит).

Сингония кубическая; гексаоктаэдрический в. с. $a_0 = 8,374$. **Кристаллическая структура** является структурой инвертированной шпинели, что и отражено в формуле, приведенной выше.

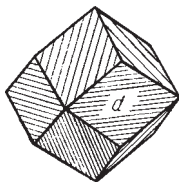


Рис. 154. Кристалл магнетита, $q \{110\}$. Ахматовская копь около Златоуста (Южный Урал)

Облик кристаллов. Нередко наблюдающиеся кристаллы имеют октаэдрический, реже ромбододекаэдрический габитус (рис. 154). Грани $\{110\}$ часто бывают покрыты штрихами, параллельными длинной диагонали ромбов. В базальтовом стекле под микроскопом устанавливается в виде мельчайших дендритов. Двойники по (111) . **Агрегаты.** Большею частью встречается в сплошных зернистых массах или в виде вкраплений в изверженных, преимущественно основных породах. В пустотах можно встретить друзы кристаллов.

Цвет магнетита железно-черный, иногда с синеватой побегалостью на кристаллах. **Черта** черная. **Блеск** полуметаллический. Непрозрачен.

Твердость 5,5–6. Хрупок. **Спайность** отсутствует, однако у магнезиальных магнетитов часто наблюдается отчетливая отдельность по $\{111\}$. **Уд. вес** 4,9–5,2. **Прочие свойства.** Сильно магнитен, иногда полярно. При красном калении (около 580°C , так называемая точка Кюри) магнетизм внезапно исчезает, но по охлаждении снова обнаруживается.

Диагностические признаки. По магнитности и черной черте обычно легко узнается и отличается от сходных с ним по внешнему виду минералов (гематита, гётита, гаусманита, хромита и др.), но не всегда легко отличим от реже встречающихся богатых закисью и окисью железа других

минеральных видов группы шпинели: *хромита* ($\text{Fe}^{2+}\text{Cr}^{3+}_2\text{O}_4$), *якобсита* ($\text{Fe}^{3+}(\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$) и др.

П. п. тр. не плавится. В окислительном пламени вначале превращается в маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), затем в гематит, теряя магнитность. С бурой и фосфорной солью реагирует на железо (бутылочно-зеленое стекло). В HCl в порошкообразном состоянии растворяется.

Происхождение и месторождения. Магнетит, в отличие от гематита, образуется в более восстановительных условиях и встречается в самых различных генетических типах месторождений и горных пород.

1. В *магматических* горных породах он обычно наблюдается в виде вкрапленности. С основными породами (габбро) нередко генетически связаны магматические месторождения титаномагнетита в виде неправильной формы скоплений и жил.

2. В незначительных количествах он присутствует во многих *пегматитах* в парагенезисе с биотитом, сфеном, апатитом и другими минералами.

3. В *контактово-метасоматических* образованиях он часто играет весьма существенную роль, сопровождаясь гранатами, пироксенами, хлоритами, сульфидами, кальцитом и другими минералами. Известны крупные месторождения, образовавшиеся на контакте известняков с гранитами и сиенитами.

4. Как спутник магнетит встречается в *гидротермальных* месторождениях, главным образом в ассоциации с сульфидами (пирротинном, пиритом, халькопиритом и др.). Сравнительно редко он образует самостоятельные месторождения в ассоциации с сульфидами, апатитом и другими минералами. Наиболее крупные месторождения этого типа в России известны в Ангаро-Илимском районе Сибири.

5. В *экзогенных* условиях образование магнетита может происходить лишь в исключительных случаях. Присутствие магнетитовых зернышек в современном морском иле, как полагают, является результатом не только сноса их с суши в виде обломочного материала, но также в виде новообразований на месте за счет гидроокислов железа под восстанавливающим влиянием разлагающихся органических веществ.

6. При *региональном метаморфизме* магнетит, так же как и гематит, возникает при дегидратации гидроокислов железа, образовавшихся в осадочных породах при экзогенных процессах, но в восстановительных условиях (при недостатке кислорода). К такого рода образованиям относят многие крупные по размерам пластовые залежи гематито-магнетитовых руд, встречающиеся среди метаморфизованных осадочных толщ.

В зоне окисления он является сравнительно устойчивым минералом. При механическом разрушении горных пород он, освобождаясь от своих спутников, повсеместно переходит в россыпи. В черных шлихах, получающихся при промывке золотоносных песков, магнетит является главной частью.

При выветривании он с большим трудом поддается гидратации, т. е. превращению в гидроокислы железа. Этот процесс наблюдается редко и сравнительно в очень небольших размерах.

Явление мартитизации (образование псевдоморфоз гематита по магнетиту) наблюдается в зонах жаркого климата. Локально проявляющаяся мартитизация магнетита устанавливается также в гидротермальных и метаморфизованных месторождениях вне всякой связи с экзогенными процессами.

Из многочисленных месторождений России приведем лишь отдельные примеры.

1. К числу магматических месторождений относится *Кусинское* месторождение титаномагнетита, содержащего также повышенное количество ванадия (на Урале в 18 км к северу от Златоуста). Это месторождение представлено жилами сплошных руд, залегающими среди материнских измененных изверженных пород габбровой формации. Магнетит тесно ассоциирует здесь с ильменитом и хлоритом. На Ю. Урале разрабатывается *Копанское* месторождение Ti-магнетита.

2. Примером контактово-метасоматических месторождений является известная *гора Магнитная* (Южный Урал). Мощные магнетитовые залежи располагаются среди гранатовых, пироксено-гранатовых и гранат-эпидотовых скарнов, образовавшихся при воздействии гранитной магмы на известняки. В некоторых участках рудных залежей магнетит ассоциирует с первичным гематитом. Руды, залегающие ниже зоны окисления, содержат вкрапленные сульфиды (пирит, изредка халькопирит, галенит и др.).

К числу таких же месторождений относятся на Урале: *гора Высокая* (у Нижнего Тагила), *гора Благодать* (в Кушвинском районе), *Коршуновское* (в Забайкалье), группа месторождений в Кустанайской области Казахстана (*Соколовское, Сарбайское, Куржункуль*), а также *Дашкесан* (Азербайджан) и др.

3. Крупнейшее месторождение *Кривой Рог* (Украина) относится к числу *регионально-метаморфизованных* осадочных месторождений. В толще слоистых железистых кварцитов, кроме типичных пластовых залежей, сплошные железные руды представлены также столбообразными залежами с линзовидной формой в поперечном сечении, уходящими на значительную глубину. К числу аналогичных по генезису месторождений относятся: *Курская магнитная аномалия* (к юго-востоку от Курска). Глубоко метаморфизованные железистые кварциты известны также в месторождениях на Кольском полуострове (*Оленегорское*) и в Западной Карелии (*Костомукша*).

Из иностранных отметим крупнейшие месторождения *Кирунаваара* и *Люоссаваара* в Швеции, залегающие в виде мощных жилообразных залежей в метаморфизованных толщах вулканитов; магнетит ассоциирует здесь с апатитом. Огромные месторождения магнетито-гематитовых руд США располагаются в районе *Верхнего озера* среди древнейших метаморфизованных сланцев, в Лабрадоре (Ньюфаундленд) и др.

Практическое значение. Магнетитовые руды, содержащие нередко около 60 % Fe, представляют собой важнейшее сырье для выплавки чугуна и стали. Вредными примесями в руде считаются фосфор, содержание которого при бессемеровском способе плавки не должно превышать 0,05 %, а для качественного металла — 0,03 %, и сера, предельное максимальное содержание которой должно быть не выше 1,5 %. При плавке руд по томасовскому способу, при котором фосфор переводится в шлак, содержание его должно быть не ниже 0,61 и не выше 1,50 %. Получающийся при этом фосфористый шлак носит название томасшлака и используется в качестве удобрения.

При плавке титаномagnetитовых руд из шлаков извлекается ванадий, имеющий большое значение при изготовлении качественных сталей. Пятиокись ванадия используется также в химической промышленности, а как краситель — в керамике, и для других целей.

ХРОМШПИНЕЛИДЫ с общей формулой — $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ характеризуются доминированием хрома в октаэдрических позициях шпинелевой структуры *n*-типа. Все относящиеся сюда минеральные виды в природе встречаются в одинаковых условиях и по внешним признакам настолько похожи друг на друга, что практически без химического анализа невозможно отличить разные по составу виды. В практике разведочного и горного дела все они называются просто «хромитами». По составу различают следующие главные минеральные виды: собственно *хромит* FeCr_2O_4 (в чистом виде встречается в метеоритах, в земной коре очень редок), *магнохромит* MgCr_2O_4 , разновидностями которых являются, соответственно, алюмохромит $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ и хромпикотит $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$. Впервые хромит был известен акад. Т. Ловицу еще в 1797 г.

Химический состав. Содержание Cr_2O_3 в наиболее часто встречающихся хромшпинелидах колеблется в весьма широких пределах: от 18 до 62 %, FeO — 0–18 %, MgO — 6–16 %, Al_2O_3 — 0–33 %, Fe_2O_3 — 2–30 %. Кроме того, в виде изоморфных примесей иногда присутствуют: TiO_2 — до 2 %, V_2O_3 — до 0,2 %, MnO — до 1 %, ZnO — до нескольких единиц, NiO — до десятых долей, CoO — до сотых долей процента.

Сингония кубическая; гексооктаэдрический в. с. $3L^4 4L_6^3 6L^2 9PC$. $a_0 = 8,305$. **Кристаллическая структура** аналогична шпинели. **Облик кристаллов.** Встречаются в виде октаэдрических мелких кристаллов. Обычно же наблюдаются в округленных или не совсем правильной формы зернах и в сплошных зернистых агрегатах.

Цвет хромшпинелидов черный. В тонких шлифах полупрозрачны или просвечивают густо-красным или коричнево-красным цветом. Лишь богатые FeO и Fe_2O_3 разности совершенно непрозрачны. **Черта** бурая, часто — бледная, серо-коричневая, иногда с оливковым оттенком. **Блеск** полуметаллический до алмазного. $N = 2,07$ – $2,16$.

Твердость 6–7,5. **Спайность** отсутствует. **Уд. вес** 4,0–4,8. **Прочие свойства.** Хромшпинелиды, содержащие FeO и Fe_2O_3 , обнаруживают слабые

магнитные свойства. Разности, богатые этими компонентами и бедные Cr_2O_3 , сильно магнитны.

Диагностические признаки. Общими отличительными признаками хромшпинелидов являются черный цвет, бурая черта, высокая твердость и реакция на хром. Эти минералы настолько постоянно встречаются в ультраосновных породах (дунитах, перидотитах и серпентинитах), что в полевых условиях по указанным признакам почти безошибочно можно их узнавать.

П. п. тр. не плавятся. Перл буры или фосфорной соли в холодном состоянии изумрудно-зеленый (реакция на хром). В кислотах не растворяются.

Происхождение и месторождения. Хромшпинелиды встречаются почти исключительно в *магматических* ультраосновных породах (дунитах) как в виде вкрапленности, так и в виде сплошных скоплений большей частью неправильной гнездообразной, линзообразной и столбообразной формы. В ассоциации с ними постоянно наблюдаются зеленоватого цвета серпентин (гидросиликат Mg и Fe), оливин (форстерит) — $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, хромсодержащие хлориты, брусит (придающий некоторым рудам «седой» облик), иногда хромовые гранаты изумрудно-зеленого цвета и др. В некоторых массивах ультраосновных пород с ними парагенетически связаны минералы группы платины и осмистого иридия.

В зоне выветривания хромшпинелиды химически устойчивы. Лишь в условиях жаркого климата они подвергаются окислению и разрушению.

Подавляющее большинство месторождений этих руд в России принадлежит Уралу. На Полярном Урале находится месторождение хромитов *Рай-Из*. Другое известное месторождение, *Сарановское*, находится на Северном Урале (в 6 км от ст. Бисер) и представлено крупнопадающими жилообразными телами сплошных хромитовых руд относительно низкого качества (с высоким содержанием железа). Крупное по запасам *Аганозерское* месторождение магнохромитов расположено в Карелии.

Крупнейшие на территории бывшего СССР месторождения высококачественных хромитовых руд сосредоточены на восточном склоне самой южной части Урала: *Донские* или *Кемпирсайские* (в Актюбинской области, Казахстан). Небольших размеров месторождения известны в Закавказье: *Шорджинское*, *Гейдаринское* и др. (на восточном берегу оз. Севан и юго-восточнее его в Армении).

Из зарубежных месторождений следует отметить хромитовые месторождения *Родезии* (Юго-Восточная Африка), *Новой Каледонии*, *Турции*, о. *Кубы* и др.

Практическое значение. Хромитовые руды являются единственным сырьем для выплавки феррохрома, используемого в качестве присадки при выплавке высококачественных специальных сортов хромовых и хромоникелевых сталей. Кроме того, в металлической промышленности имеет большое значение хромирование, т. е. покрытие металлическим

хромом различных металлических изделий в целях борьбы с коррозией металла. Некоторая часть хромитовых руд (магнхромиты) идет в химическую промышленность для изготовления различных стойких красок, в кожевенном деле и в приготовлении химических препаратов (хромпиков и др.). Для применения в металлургии магнхромитовые руды требуют добавления железных руд. Низкосортные сплошные руды, бедные Cr_2O_3 и богатые FeO и Fe_2O_3 , используются также в изготовлении огнеупорных кирпичей.

ГАУСМАНИТ — MnMn_2O_4 . **Химический состав.** MnO — 62,0 %, MnO_2 — 38,0 % (Mn 72,0 %). Содержит также FeO и Fe_2O_3 .

Сингония тетрагональная; дитетрагонально-дипирамидальный в. с. L^44L^25PC . Пр. гр. $I4_1/amd(D_{4h}^{19})$. $a_0 = 5,75$; $c_0 = 9,42$. **Кристаллическая структура** того же типа, что и шпинели, но с незначительным тетрагональным искажением. Обычно распространен в виде зернистых агрегатов. Кристаллы встречаются лишь в пустотах. **Облик кристаллов** близок к октаэдрическому (рис. 155). Угол $(001) : (011)$ — $58^\circ 57'$ для правильного октаэдра — $54^\circ 44' 8\text{I}$). Двойники часты по (112) . Весьма характерны полисинтетические двойники, наблюдаемые в полированных шлифах при скрещенных николях в отраженном свете.

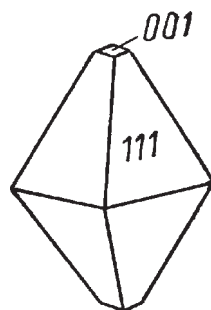


Рис. 155. Кристалл гаусманита

Цвет гаусманита черный. **Черта** коричневая или красновато-бурая. **Блеск** у не затронутых окислением кристаллов сильный алмазный или полуметаллический.

Твердость 5. Хрупок. **Спайность** по $\{001\}$ довольно совершенная. **Уд. вес** 4,7–4,9. Немагнитен.

Диагностические признаки. В зернистых агрегатах без микроскопических исследований бывает трудно отличить от других минералов марганца. От браунита отличается меньшей твердостью и по явно красноватой черте. Пирролюзит MnO_2 имеет черную черту. Минералы группы псиломелана обладают черной или шоколадно-бурой чертой. От гематита отличим по твердости и по структуре агрегатов.

П. п. тр. не плавится. Перл буры в окислительном пламени окрашивается в фиолетовый цвет. В HCl растворяется с выделением Cl .

Происхождение и месторождения. Гаусманит, аналогично магнетиту, возникает в более восстановительной среде, чем браунит. Он, так же как и браунит, с которым нередко ассоциирует, встречается в некоторых *контактово-метасоматических* и *гидротермальных* месторождениях марганца. В тесном парагенезисе с ним обычно наблюдаются минералы, богатые закисью марганца MnO : тефроит ($\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]$), манганозит (MnO), родохрозит ($\text{Mn}(\text{CO}_3)$), марганцовистые гранаты и др. Из нерудных минералов чаще наблюдается барит, но не кварц, с которым обычно ассоциируют браунит и марганцовые силикаты (родонит, бустамит).

В значительных массах гаусманит, также вместе с браунитом, иногда якобитом, магнетитом и другими безводными окислами Mn и Fe, распространен в *метаморфизованных* осадочных месторождениях марганца (гондитах). В условиях слабого регионального метаморфизма гаусманит образуется в процессе дегидратации гидроокислов марганца, а также в процессе восстановления пиролюзита и браунита. Установлены псевдоморфозы гаусманита по брауниту.

В марганцевых месторождениях России гаусманит как один из главных рудообразующих минералов входит в состав руд *Сапальского* гидротермального месторождения в мраморизованных известняках (у Нижнего Тагила, Ср. Урал). В рудах, кроме того, наблюдаются браунит, магнетит (вероятно, марганцовистый), гематит, родохрозит, сульфиды Fe, железистые хлориты и другие минералы.

В Центральном Казахстане гаусманит встречен в рудах метаморфизованного осадочного месторождения *Караджал* в ассоциации с браунитом.

В зарубежных странах гаусманит примерно в тех же парагенетических группировках минералов встречается в контактово-метасоматических месторождениях *Нордмарк* и *Лонгбан* (Швеция), в жильных месторождениях *Ильфельд* в Гарце (Германия) и др.

Практическое значение. Гаусманитовые руды, как и браунитовые, используются в черной металлургии для выплавки ферромарганца или для подшихтовки при выплавке чугунов (в зависимости от богатства руд марганцем).

ГАНИТ — $ZnAl_2O_4$. Содержит ZnO — 44,3 %, Al_2O_3 — 55,7 %. Примеси: MgO, FeO, MnO и Fe_2O_3 .

Сингония кубическая; гексаоктаэдрический в. с. $a_0 = 8,062$. **Облик кристаллов** такой же, как у шпинели. Встречается также в ромбических додекаэдрах и в искаженных кубах. Отдельные кристаллы иногда достигают больших размеров. Двойники образуются по шпинелевому закону, по (111).

Цвет ганита темно-зеленый, серовато-зеленый до черно-зеленого. **Черта** серая. Полупрозрачен. **Блеск** стеклянный. $N = 1,78-1,82$.

Твердость 7,5–8. Хрупок. **Спайность** по {111} неясная. **Уд. вес** 4,0–4,6. Похож на многие другие минералы группы шпинели.

Диагностические признаки. Принадлежность данной шпинели к ганиту можно предположить по повышенному удельному весу, показателю преломления и парагенезису с цинковыми минералами, но без паяльной трубки и химического анализа доказать невозможно.

П. п. тр. не плавится. С содой на угле дает налет ZnO. Кислоты и щелочи не действуют.

Происхождение и месторождения. Встречается сравнительно редко в некоторых пегматитах и контактово-метасоматических месторождениях среди мраморизованных известняков вместе с другими минералами того же происхождения, в том числе цинксодержащими. Отдельные на-

ходки относятся также к сильно измененным породам, например тальковым сланцам.

В России ганит известен в скарнах месторождения *Солонго* (Бурятия), на юго-западе Кольского полуострова (*Вуориярви*) и в *Холоднинском* месторождении (Сев. Прибайкалье).

Ганит встречен в *Алтын-Тау* (на северо-востоке Каракалпакии в Узбекистане), в редкометалльных гранитных пегматитах *Зеленой Могилы* (Западное Приазовье, Украина) и др.

В существенных количествах он наблюдался в известном оригинальном по парагенезису марганцевых и цинковых минералов месторождении *Франклин* в Нью-Джерси (США) в ассоциации с цинкитом, франклинитом и др. Близ месторождения *Фалун* (Швеция) он был обнаружен в тальковых сланцах. Встречается также в алмазных россыпях Бразилии.

ФРАНКЛИНИТ — $(Zn, Mn)Fe_2O_4$. **Сингония** кубическая иногда содержит также FeO и Mn_2O_3 . По физическим свойствам во многом похож на магнетит. Непрозрачен. **Цвет** красновато-бурый. Слегка магнитен. **Уд. вес** 5,07–5,22. $N = 2,36$. Не плавится. С бурой в окислительном пламени дает красновато-фиолетовое стекло (реакция на марганец). На угле с содой образует налет ZnO . Растворим в HCl , причем в случае содержания Mn_2O_3 выделяется хлор.

В значительных количествах встречается в известном контактово-метасоматическом месторождении *Франклин-Фернёс* в Нью-Джерси (США). В ассоциации с ним среди кальцифиров присутствуют: цинкит, виллемит ($Zn_2[SiO_4]$), кальцит, реже ганит, аксинит, марганцевые силикаты, апатит и другие минералы.

После минералов семейства шпинели рассматривается минерал, имеющий лишь формульное сходство со шпинелями, но относящийся к вполне самостоятельному структурному типу.

ХРИЗОБЕРИЛЛ — $BeAl_2O_4$. От греч. *хризос* — золото. Разновидности: хромсодержащий — драгоценный камень I категории александрит изумрудно-зеленой окраски, при рассматривании в свете электрической лампы приобретает фиолетово-красный цвет; цимофан — желто-зеленая разновидность с системой полых микроканалов, приводящих к эффекту «кошачьего глаза».

Химический состав. BeO — 19,8 %, Al_2O_3 — 80,2 %. Всегда присутствуют примеси: Fe_2O_3 (3,5–6 %), иногда TiO_2 (до 3 %) и Cr_2O_3 (до 0,4 %), с чем связана изумрудно-зеленая окраска александрита.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pbnm$. $a_0 = 5,47$; $b_0 = 9,39$; $c_0 = 4,42$. **Кристаллическая структура.** Еще Е. С. Федоров, создавая классификацию кристаллов по внешним формам, установил, что хризоберилл по структуре должен быть тождественным с минералами группы оливина. Рентгенометрические исследования полностью подтвердили его выводы: расположение ионов в элементарной

ячейке совершенно аналогично таковому в форстерите ($Mg_2[SiO_4]$). Ионы кислорода расположены фактически по принципу плотнейшей гексагональной упаковки; ионы бериллия, так же как и ионы кремния в форстерите (см. рис. 279), окружены четырьмя ионами кислорода, а ионы алюминия — шестью. Пониженная координация бериллия позволяет считать, что он играет в соединении более кислотную функцию, чем алюминий. **Облик кристаллов** толстотаблитчатый, иногда коротко- или длиннопризматический. Близкая к гексагональной плотнейшая упаковка ведущих ионов кислорода обуславливает псевдогексагональное отношение осей a и b , поэтому кристаллы по своим углам и развитию граней носят нередко псевдогексагональный облик (рис. 156). Особенно это бросается в глаза (рис. 157) на характерных для александрита тройниках по (130). На гранях (001) часто наблюдается штриховатость параллельно оси a , по которой легко узнать тройниковое сростание индивидов (рис. 157). В сплошных зернистых массах хризоберилл до сих пор не наблюдался.

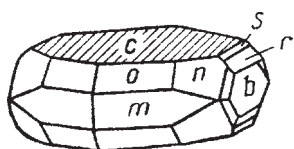


Рис. 156. Псевдогексагональный кристалл хризоберилла. c {001}, a {111}, m {110}, b {010}, n {121}, s {021}, r {031}

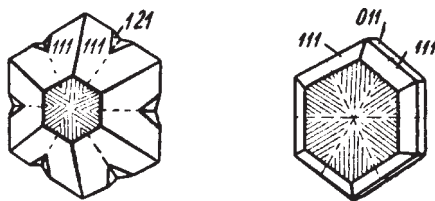


Рис. 157. Тройники прорастания по (130) со штриховкой на гранях {001}

Цвет хризоберилла обычно желтый или зеленовато-желтый, спаржевый; редко бесцветный. Лишь хромсодержащая разновидность (александрит) обладает изумрудно-зеленой окраской, а при электрическом освещении — фиолетово-красной. **Блеск** стеклянный, в изломе жирный. $N_g = 1,753$, $N_m = 1,747$ и $N_p = 1,744$.

Твердость 8,5. Хрупок. **Спайность** по {110} ясная, по {001} и {010} несовершенная. Излом раковистый. **Уд. вес** 3,50–3,84.

Диагностические признаки. Встречается исключительно в кристаллах, весьма характерных по своей форме, существенно отличной от берилла, по высокой твердости и окраске.

П. п. тр. не плавится. В кислотах не растворяется. Разлагается лишь при сплавлении порошка с КОН или $KHSO_4$. Сплав, смоченный азотно-кислым кобальтом, при прокаливании дает характерное синее окрашивание.

Происхождение и месторождения. Этот сравнительно редкий минерал обычно распространен в *пегматитах* или в *контактово-метасоматических* образованиях на границе ультрабазитов или базитов с гранитными интрузивами. В зоне окисления весьма устойчив. Встречается в россыпях,

иногда в виде окатанных галек. Отдельные экземпляры кристаллов александрита достигают иногда нескольких сантиметров в поперечнике.

Самая замечательная среди когда-либо найденных группа из 22 крупных кристаллов и мелких тройниковых сростков александрита хранится в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана Академии наук РАН в Москве. Хризоберилл обычно наблюдается в ассоциации с изумрудом, полевыми шпатами, апатитом и другими минералами слюдяных, хлоритовых и тальковых сланцев, обычно в контактовых оторочках гранитных пегматитов.

В России хризоберилл (в том числе и александрит) с середины XIX в. добывается в *Изумрудных коях* (Ср. Урал) в грейзенизированных серпентинитах, превращенных в бериллиеносные слюдиты. В Карелии (близ г. Кемь) у бывш. хутора *Половина* спаржево-зеленый хризоберилл образует стрелкообразные двойники в кварце среди хлоритизированного амфиболита на контакте с гранитным пегматитом. В грейзенизированных диопсид-магнетитовых скарнах *Люттико* (Сев. Приладожье) хризоберилл находится с хлоритом, даналитом и флюоритом. Отмечен также в пегматитах *Кондаковского* месторождения в Енисейском кряже (Красноярский край).

Из иностранных укажем на месторождения в штатах *Минас-Жерайс* и *Байя* (Бразилия), где хризоберилл в ассоциации с топазом, горным хрусталем, шпинелью, гранатом, турмалином и другими минералами встречается в пегматитовых жилах среди гнейсов и слюдяных сланцев, а также в россыпях на островах *Цейлон* и *Мадагаскар*.

Практическое значение. Красиво окрашенные прозрачные разности употребляются как драгоценные камни, вставляемые в украшения.

7. Группа рутила

В эту группу входят соединения типа $A\text{X}_2$, кристаллизующиеся в тетрагональной сингонии: двуокиси Ti, Sn, Mn, Ge и Pb. Из них TiO_2 в природе известна в трех полиморфных модификациях, носящих особые названия, а MnO_2 — по крайней мере в двух модификациях. По некоторым данным, и соединение SnO_2 является диморфным.

Все относящиеся сюда главные минералы не связаны друг с другом парагенетически и образуются в различных условиях. Двуокись олова отчасти встречается в условиях, аналогичных условиям, при которых образуется TiO_2 , но в основном при геологических процессах ведет себя все же обособленно. MnO_2 и PbO_2 образуются в совершенно других условиях, почти исключительно при экзогенных процессах минералообразования.

Замечательной особенностью химического состава рутила (а также брукита и анатаза) является то, что в них в виде изоморфных примесей могут присутствовать Nb^{5+} и Ta^{5+} , но совместно с Fe^{2+} .

Химическая формула для таких разновидностей выражается в следующем виде: $\text{Ti}_{3-3x}\text{Nb}_{2x}\text{Fe}^{2+}_x\text{O}_6$. Из этой формулы видно, что два иона Nb^{5+} и один Fe^{2+} могут заменять три иона Ti^{4+} с сохранением общего заряда

заменяемых ионов: $\text{Fe}^{2+} 2\text{Nb}^{5+} > 3\text{Ti}^{4+}$. Так как размеры ионных радиусов всех этих ионов примерно одного порядка (см. рис. 142), то кристаллическая структура минерала будет оставаться однотипной. Лишь размеры ячейки будут несколько возрастать соответственно размерам ионных радиусов Nb^{5+} , Ta^{5+} и Fe^{2+} (или Mn^{2+}). Таким образом, богатые танталом разновидности рутила представляют изоморфные ряды TiO_2 , вернее Ti_3O_6 , идущие в направлении тетрагональных $(\text{FeTa}_2)\text{O}_6$ или $(\text{MnTa}_2)\text{O}_6$ (т. е. минералов, называемых *ферротанталитом* и *мангантанталитом*), кристаллизующихся в структуре так называемого «трирутилового» типа (упорядочение металлов приводит к утроению параметра c по сравнению с ячейкой рутила).

Следует указать, что соединение FeTa_2O_6 диморфно и кристаллизуются как в тетрагональной (*ферротанталит*), так и в ромбической (*ферротанталит*) сингониях. Кристаллическая структура ромбической модификации соединений такого состава (колумбитов и танталитов) является производной от структуры ромбической модификации TiO_2 (брукита).

Есть и другой предполагаемый механизм вхождения Nb и Ta в структуру рутила, с компенсацией зарядов трехвалентным железом: $\text{Fe}^{3+}(\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}) \rightarrow \rightarrow 2\text{Ti}^{4+}$. В этом случае конечными членами изоморфных рядов для рутилов с Nb, Ta и Fe будут $\text{Fe}^{3+}\text{NbO}_4$ и $\text{Fe}^{3+}\text{TaO}_4$.

РУТИЛ — TiO_2 . Название происходит от лат. *rutillus* — красноватый. Он является наиболее устойчивой модификацией TiO_2 как при высоких, так и при низких температурах.

Химический состав. Ti — 60 %. Химические анализы показывают, что в нем часто присутствуют примеси других элементов: Fe в виде закиси или окиси, иногда Sn^{4+} (до 1,5 %), изредка Cr^{3+} , V^{3+} и некоторые другие. Богатая FeTiO_3 (в виде твердого раствора) разность называется нигрином. Минеральные виды, сохраняющие неупорядоченный структурный тип рутила и содержащие Nb^{5+} или Ta^{5+} одновременно с Fe^{2+} (или Fe^{3+}) в количестве, превосходящем Ti, называются *ильменорутилом* и *стриоверитом* соответственно.

Сингония тетрагональная; дитетрагонально-дипирамидальный в. с. $L^4 4L^2 5PC$. Пр. гр. $P4_2/mnm(D_{4h}^{14})$. $a_0 = 4,58$; $c_0 = 2,95$. **Кристаллическая структура** рутила, как типичная, изображена на рис. 158. Она отличается некоторыми особенностями от ранее разобранных плотноупакованных структур оксидов, таких как корунд. Если в кристаллической структуре типа корунда листы плотнейшей упаковки ионов кислорода располагаются перпендикулярно тройной оси, а в структуре типа шпинели — параллельно граням октаэдра (т. е. также перпендикулярно тройным осям), то в кристаллической структуре типа рутила, как показал Н. В. Белов, направления плотнейшей упаковки в виде колонок параллельны главной (четверной) оси кристаллов рутила. Каждый ион Ti окружается шестью ионами кислорода, располагающимися по углам почти правильного октаэдра.

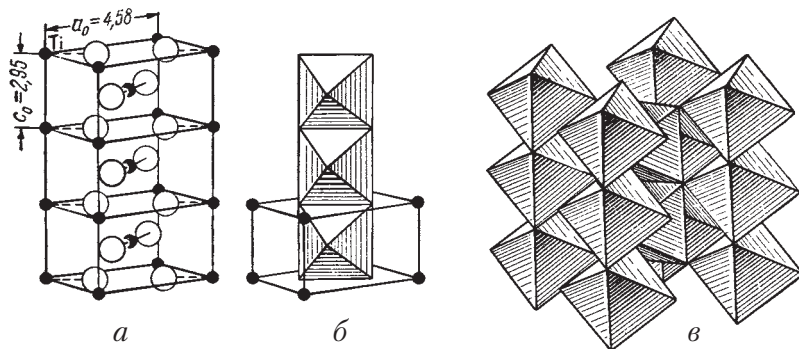


Рис. 158. Кристаллическая структура рутила:

a — в изображении центров ионов (черные кружки — титан, белые — кислород); по вертикали расположены три элементарные ячейки рутила; *б* — в изображении октаэдров TiO_6 (центральная колонка) ионы титана располагаются внутри октаэдров; *в* — общий вид структуры в установке с вертикальной четверной осью (по Н. В. Белову)

Такие октаэдры в кристаллической структуре рутила вытянуты вдоль оси *c* в виде прямолинейных колонок (рис. 158*б*), чем и обуславливается игольчатый или шестоватый облик кристаллов с направлениями плоскостей спайности параллельно вытянутости индивидов. Характерно, что в структуре рутила, в отличие от других модификаций TiO_2 , каждый октаэдр TiO_6 имеет по два ребра, общих с соседними октаэдрами (рис. 158*б*). Поскольку колонки плотно упакованных ионов кислорода, вытянутых вдоль четверной оси рутила, в сущности отвечают одному из трех возможных направлений в плоскости гексагональной плотнейшей упаковки, то не случайно, что для минералов группы рутила мы имеем коленчатой формы двойники и тройники срастания (рис. 160) с углом, образуемым отдельными индивидами, близким к 120° (т. е. соответственно направлениям гексагональной сетки). Таким путем могут возникнуть даже кольцеобразные шестерники. Это же обстоятельство лежит в основе закономерных (под углом 120°) нарастаний тончайших иголочек или призматических кристалликов рутила на базальном пинакоиде $\{0001\}$ гематита (см. рис. 148), ильменита, слюд и других минералов, грани которых представлены плоскостями плотнейшей упаковки ионов кислорода.

Облик кристаллов рутила чрезвычайно характерен: призматический, столбчатый до игольчатого. Обычные формы: $\{100\}$, $\{1100\}$, $\{101\}$, $\{111\}$, изредка $\{001\}$. Часто наблюдается штриховатость вдоль главной оси *c*. Типичные формы кристаллов изображены на рис. 159. Очень часты двойники коленчатой формы (рис. 160) с плоскостью срастания (011) . Плоские сетчатые (под 60°) сростки двойников игольчатого рутила называются сагенитом. Как было указано, распространены закономерные срастания кристалликов рутила с кристаллами гематита, причем четверная ось рутила совпадает с одной из горизонтальных двойных осей

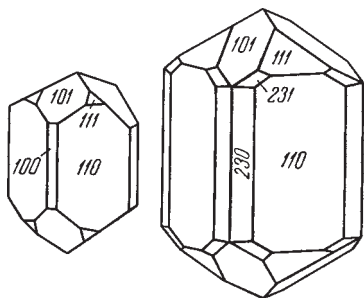


Рис. 159. Кристаллы рутила

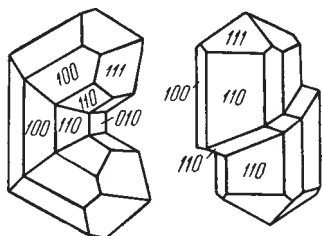


Рис. 160. Двойники рутила

гематита. Игольчатые волосовидные кристаллы рутила иногда наблюдаются в виде пучков, заключенных в прозрачных кристаллах кварца («кварц-волосатик»).

Цвет рутила обычно темно-желтый, серый, бурый, оранжевый, красный и черный (нигрин). Бесцветные или бледноокрашенные разновидности исключительно редки. **Черта** желтая, светло-бурая. **Блеск** алмазный до металлического (для непрозрачных черных разновидностей). $N_g = 2,903$ и $N_m = 2,616$.

Твердость 6. Хрупок. **Спайность** по {110} совершенная, по {100} средняя. **Уд. вес** 4,2–4,3.

Диагностические признаки. Весьма характерны тетрагональные призматического облика кристаллы и колеччатые двойники. Смешать можно с минералами, похожими по облику кристаллов: с цирконом ($Zr[SiO_4]$), обладающим бо-

лее высокой твердостью (7–8), и касситеритом (SnO_2), для которого характерен высокий удельный вес. Волосовидные кристаллы рутила можно принять иногда за турмалин, отличающийся по оптическим константам.

П. п. тр. не плавится и не изменяется. В кислотах не растворяется. С фосфорной солью реагирует на титан (стекло в восстановительном пламени становится фиолетовым).

Происхождение и месторождения. Рутил в природе образуется в различных условиях. Изредка он наблюдается как составная акцессорная часть *изверженных пород* (сиенитов, реже гранитов). В небольших количествах он встречается в *пегматитах* и некоторых *гидротермальных* месторождениях в ассоциации с кварцем, минералами титана и железа (ильменитом, гематитом, магнетитом), иногда с корундом, силикатами и с другими минералами. Известны редкие находки его в виде новообразований в экзогенных продуктах разложения титановых минералов, изредка в осадочных породах, а также месторождениях боксита. Однако гораздо чаще он образуется при метаморфических процессах в результате преобразования титансодержащих минералов, выделяясь в виде самостоятельных зерен в гнейсах, слюдяных сланцах, амфиболитах, наждаках и других породах; для эклогитов рутил является индикаторным минералом.

Весьма эффектно его игольчатые и волосовидные кристаллы в жилах *альпийского типа*, нередко заключенные в кристаллы горного хрусталя и гематита; часто он наблюдается в сопровождении брукита и анатаза.

В зоне окисления химически устойчив и нередко встречается в россыпях в виде окатанных зерен и галек.

В России рутил в виде крупных кристаллов известен в ряде месторождений: в слюдяных сланцах в *Слюдоруднике* в Вишневых горах, в пегматитовых жилах *Ильменских* гор, на Приполярном Урале (г. *Неройка*, *Парнук*) в жилах альпийского типа и в других местах. Кроме того, он часто встречается в россыпях, особенно на Среднем Урале, в Тиманском крае и в Центральной России. В ближнем зарубежье отмечается в месторождении наждака *Семиз-Бугу* (Центральный Казахстан) с корундом и в виде прекрасно образованных кристаллов в пустотах кварцевых жил *Кануджука* (Зангезурский хребет, Армения).

Из иностранных отметим месторождения Северной Каролины (США), где встречаются замечательные кристаллы рутила различного облика.

Практическое значение. Добываемый из комплексных титан-циркониевых россыпей, употребляется для выплавки ферротитана, применяемого в производстве некоторых стойких при ударе сортов стали, в керамике, в качестве бурой краски, в радиотехнике — как детектор, для изготовления титановых белил и др. О применении металлического титана см. ильменит.

БРУКИТ — TiO_2 . Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^2ЗРС$. Пр. гр. $Rabc (D_{2h}^{15})$. $a_0 = 9,16$; $b_0 = 5,44$; $c_0 = 5,14$. **Кристаллическая структура** в несколько идеализированном виде представлена на рис. 161а в проекции на плоскость (100), являющуюся плоскостью плотнейшей гексагональной упаковки ионов кислорода. На рис. 161б изображены вышележащие (над плоскостью чертежа) слои ионов кислорода (ср. цифры в кружках). Если наложить нижний рисунок на верхний, то нетрудно убедиться в том, что в направлении оси a

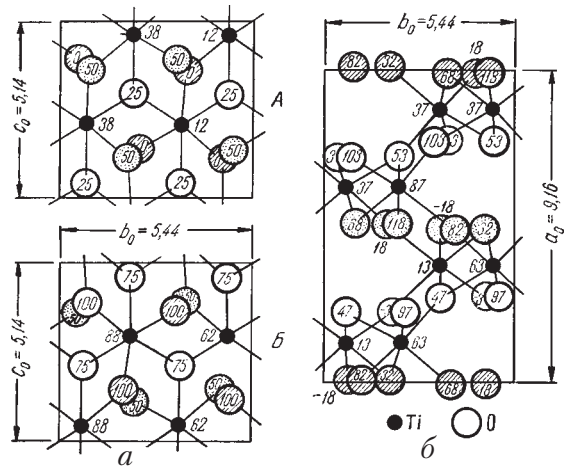


Рис. 161. Кристаллическая структура брукита (в несколько идеализированном виде) a и b — два участка структуры в проекции на (100); нижний располагается над верхним (ионы кислорода, помеченные цифрой 50, являются общими); справа — структура в проекции на (001) с действительным положением ионов кислорода и титана

в целом мы имеем комбинацию гексагональной и кубической упаковок (топазовую упаковку): ионы кислорода «75» располагаются не над ионами «25», как следовало бы для плотнейшей гексагональной двуслойной упаковки, а так, как это имеет место в кубических плотнейших упаковках. Ионы Ti лежат между листами ионов кислорода в шестерном окружении, образуя зигзагообразные цепочки октаэдров в каждом слое плотнейшей

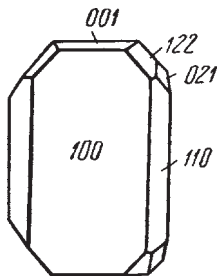


Рис. 162. Кристалл брукита

упаковки. В отличие от структуры рутила, эти октаэдры здесь имеют по три общих ребра. В соответствии со структурой находится и уплощенный по (100) облик кристаллов (рис. 162), причем четыре грани призмы (021), параллельной оси α , и пинакоиды {001} образуют почти правильный шестиугольник в разрезе. Изредка встречаются изометричные кристаллы дипирамидально-го облика (арканзит). Характерна также вертикальная штриховка на гранях.

Цвет брукита желто- или красно-бурый до черного.

В тонких пластинах просвечивает. Черта бесцветная до серовато- или буровато-желтой. Блеск алмазный. $N_g = 2,741$, $N_m = 2,586$ и $N_p = 2,583$. В некоторых образцах наблюдается очень сильная дисперсия показателей преломления, а в связи с этим меняется положение плоскости оптических осей для разных длин волн.

Твердость 5–6. Спайность по {110} несовершенная. Уд. вес 3,9–4,0 (меньше, чем рутила, но больше, чем анатаза). При прокаливании он увеличивается и становится равным удельному весу рутила (очевидно, происходит перестройка кристаллической структуры).

Месторождения. Превосходные кристаллы брукита у нас встречаются в Атланской золотоносной россыпи близ Миасса и в жилах альпийского типа в ряде мест Приполярного Урала (гора *Неройка*).

АНАТАЗ — TiO_2 . Сингония тетрагональная; дитетрагонально-дипирамидальный в. с. L^4L^25PC Пр. гр $I4_1/amd(D_{4h}^{19})$. $a_0 = 3,73$; $c_0 = 9,37$. Кристаллическая структура характеризуется плотнейшей кубической упаковкой ионов кислорода с вертикальной четверной осью (рис. 163). Координационные числа те же, что для рутила (6 : 3), но геометрические формы координации искаженные. Это обуславливается тем, что октаэдры TiO_6 сочетаются друг с другом таким образом, что имеют четыре общих ребра.

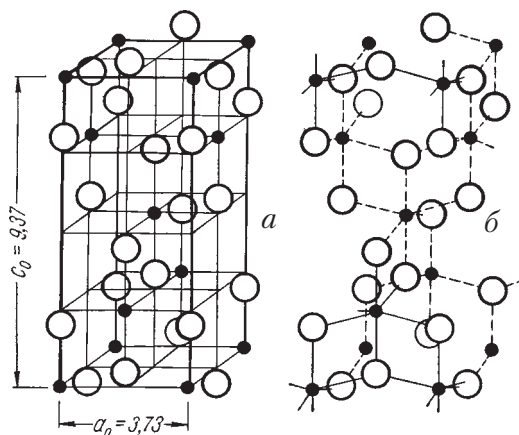


Рис. 163. Кристаллическая структура анатаза: а — элементарная ячейка, б — связи между Ti и O

Кристаллы обладают характерным дипирамидальным обликом (рис. 164), причем дипирамида {011} острее дипирамиды {012}, близкой по форме к октаэдру. Реже встречаются кристаллы призматической и таблитчатой формы.

Цвет серый, синий, реже желтый, иногда коричневый, черный. Черта бесцветная. Блеск алмазный. $N_m = 2,55$ и $N_p = 2,49$.

Цвет серый, синий, реже желтый, иногда коричневый, черный. Черта бесцветная. Блеск алмазный. $N_m = 2,55$ и $N_p = 2,49$.

Твердость 5–6. **Спайность** совершенная по $\{001\}$ и $\{011\}$, чем отличается от рутила. **Уд. вес** 3,9 (меньше, чем рутила и брукита). П. п. тр. не плавится. В кислотах не растворяется.

Встречается в пегматитах и кристаллических сланцах (хлоритовых, слюдяных). Хорошо образованные кристаллы нередко наблюдаются на кварце в жилах альпийского типа в Швейцарских Альпах, Бразилии, на Северном и Приполярном Урале. Минерал химически устойчив, встречается в россыпях — Атланская россыпь на Южном Урале, около Миасса и в других местах.

КАССИТЕРИТ — SnO_2 . От греч. *касситерос* — олово. Синоним: оловянный камень. Касситерит фактически является единственным промышленно важным минералом олова. **Химический состав.** 78,8 % Sn (по химической формуле). Почти постоянно присутствуют примеси. Во многих случаях, особенно в касситеритах из пегматитовых месторождений, обнаруживаются Fe_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 , MnO , FeO , изредка ZrO_2 и WO_3 . Все эти разновалентные металлы, подобно тому как это встречается в некоторых разновидностях рутила, по всей вероятности, присутствуют в виде изоморфных примесей или продуктов распада твердых растворов.

Сингония тетрагональная; дитетрагонально-дипирамидальный в. с. L^44L^25PC . Пр. гр. $P4_2/mmm(D_{4h}^{14})$. $a_0 = 4,72$; $c_0 = 3,17$. Искусственно ромбические кристаллы SnO_2 (с уд. весом 6,70) были получены Добрэ.

Кристаллическая структура идентична структуре рутила. **Облик кристаллов.** В виде хорошо образованных и сравнительно часто наблюдаемых кристаллов касситерит встречается в пустотах. Кристаллы обычно мелкие, но изредка достигают крупных размеров — до 10 см (несколько килограммов весом). Чаще всего они имеют дипирамидальный, пирамидально-призматический (рис. 165) или столбчатый облик, иногда игольчатый. В пегматитах обычно встречаются кристаллы дипирамидального облика и нередко в виде двойников. Вкрапленные зерна в грейзенах и гранитах часто обладают неправильными очертаниями. Неправильные формы свойственны также зернам касситерита, образовавшимся метасоматическим путем при эндогенном окислении стannина и других сернистых соединений олова. Двойники кристаллов очень часты и, подобно двойникам рутила, имеют колеччатый вид (рис. 166).

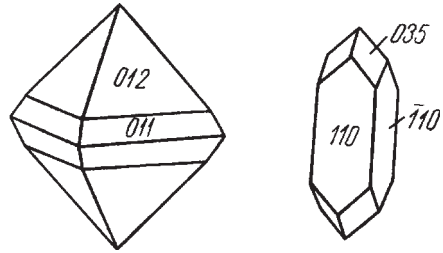


Рис. 164. Кристаллы анатаза

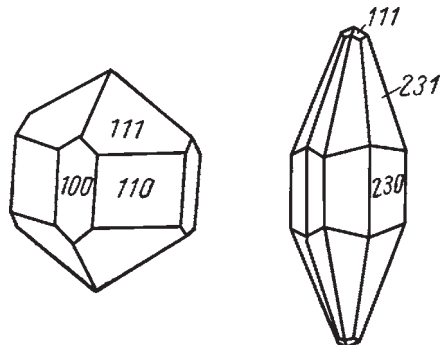


Рис. 165. Кристаллы касситерита

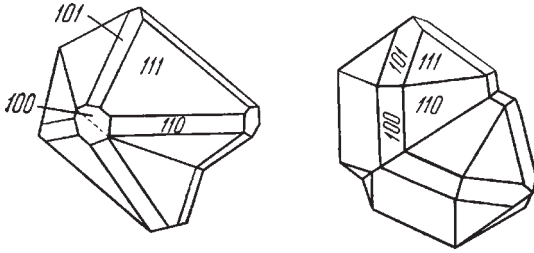


Рис. 166. Двойники касситерита

Агрегаты. Сплошные зернистые массы встречаются редко. Обычно наблюдается в виде вкраплений кристалликов или неправильной формы зерен. В пустотах высокотемпературных гидротермальных жил он иногда обнаруживается в виде друз хорошо образованных

кристаллов. Так называемый «деревянистый касситерит» встречается в виде желваков и концентрически-зональных почковидных и гроздевидных форм; иногда обладает тонким параллельно-волокнистым строением. Под микроскопом в этих случаях нередко можно наблюдать, что отдельные зоны сложены то скрытокристаллическими микроагрегатами, то явнозернистыми, столбчатыми, радиально ориентировочными индивидами.

Цвет. Примесями Fe, Mb, Ta и Mn касситерит обычно окрашен в темно-бурые оттенки до смоляно-черного цвета, причем в тонких шлифах часто наблюдается кристаллически-зональное и секториальное строение отдельных кристаллов и зерен, обусловленное чередованием зон с различной степенью интенсивности окраски. Совершенно бесцветные разности очень редки. На крупных кристаллах зональность от черного и бурого до почти бесцветного может наблюдаться невооруженным взглядом. **Черта** у темных разностей обычно слабоокрашенная в буроватые оттенки. **Блеск** алмазный, в изломе — смоляной, слегка жирный. Грани кристаллов иногда матовые. Непрозрачные черные разности обладают даже полуметаллическим блеском. $n_g = 2,09$ и $n_p = 1,99$. Одноосный. Иногда встречающиеся оптически двусные разности, возможно, обладают кристаллической структурой, близкой к ромбической, но скорее всего аномальная двусность вызвана внутренними напряжениями, возникшими в связи с резкой зональностью.

Твердость 6–7, наиболее мягкие — темноокрашенные разности. Хрупок. **Спайность** несовершенная, иногда ясная по {110}. Излом часто раковистый. **Уд. вес** 6,8–7,0. **Прочие свойства.** Немагнитен. Черные разности, обогащенные железом, все же обладают электромагнитными свойствами.

Диагностические признаки. По форме кристаллов, двойникам и цвету похож на рутил, а светлоокрашенные разности — также на циркон. Существенно отличается от них по удельному весу, твердости (у циркона 7–8) и характерному слегка жирному или смоляному блеску в изломе и сильному алмазному на гранях. В тонких шлифах мелкие зерна касситерита можно принять за циркон, двупреломление у которого значительно ниже.

П. п. тр. не плавится, но с тремя объемами соды на угле, при быстром дутье, в резко восстановительном пламени получают мелкие ковкие корольки олова и белый налет SnO_2 . Кислоты не действуют. Если поло-

жить на касситерит каплю HCl и прикоснуться к нему кусочком цинка (или лучше специально изготовленной цинковой иглой), то через некоторое время под восстанавливающим влиянием бурно выделяющегося водорода на нем образуется металлический налет олова, блестящий после протирки на сукне (очень характерная для касситерита, почти всегда удающаяся реакция «оловянного зеркала»).

Происхождение и месторождения. Месторождения касситерита генетически связаны с кислыми изверженными породами, преимущественно гранитами.

В самих гранитах касситерит устанавливается очень редко, и то главным образом в *грейзенизированных* участках, т. е. превращенных под влиянием пневматолитовых агентов (F, Cl, B и др.) в слюисто-полевошпатовую породу с топазом, флюоритом, цинвальдитом (литиевой слюдой), турмалином и другими минералами. Полагают, что при высоких температурах олово переносится в виде летучих соединений SnF_4 и SnCl_4 , которые впоследствии гидролизуются с выпадением SnO_2 . Установлено также, что щелочные растворы, содержащие сероводород, в восстановительной среде весьма активны в отношении переноса олова.

Очень неравномерно распространенные скопления касситерит образует в *пегматитовых* жилах, связанных с оловоносными интрузиями. Касситерит, в отличие от гидротермальных месторождений, часто содержит Nb, Ta, Fe и другие металлы. В парагенезисе с ним присутствуют: кварц, слюды, альбит, турмалин, иногда колумбит, берилл, сподумен и т. д. Касситерит встречается также в некоторых *контактово-метасоматических* месторождениях в тесной ассоциации с различными сульфидами, что указывает на отложение его в гидротермальную стадию процесса.

Жильные *гидротермальные* месторождения касситерита являются гораздо более важными в промышленном отношении. Из них главное значение имеют типы жил: 1) кварцево-касситеритовые; 2) сульфидно-касситеритовые. В первом типе, кроме преобладающего кварца и касситерита, обычно присутствуют: турмалин, белая слюда, полевые шпаты, вольфрамит, в небольших количествах арсенопирит, пирит, иногда флюорит, топаз, берилл и другие минералы. Касситерит встречается главным образом вкрапленным в кварцевую массу и в пустотах в виде кристаллов, иногда достигающих крупных размеров. Во втором типе месторождений, имеющих важное значение в ряде районов России, касситерит ассоциирует преимущественно с сульфидами: в одних случаях главным образом с пирротинном и отчасти со сфалеритом, халькопиритом, станнином; в других — преимущественно со сфалеритом и галенитом и, наконец, в третьих — с малораспространенными различными сульфидами, среди которых видную роль играет висмутин (болливийский тип). Из нерудных минералов, кроме кварца, в существенных количествах встречаются черные турмалины, очень часто железистые хлориты и карбонаты.

В зонах окисления оловорудных месторождений касситерит исключительно устойчив. Этим объясняется его нахождение в россыпях.

Касситерит *экзогенного* происхождения, образующийся при разрушении сульфидов олова, в виде пористых и землистых масс встречается в зонах окисления.

На территории России месторождения касситерита распространены главным образом в Восточной и особенно в Северо-Восточной Сибири.

Укажем на некоторые, наиболее типичные примеры месторождений различных формаций.

1. Представителем оловоносных пегматитов является *Завитинское* месторождение (к юго-востоку от оз. Байкал, в районе слияния рр. Ингоды и Онона), где они залегают в краевых частях гранитного массива. Пегматитовые жилы здесь местами сильно изменены пневматолитовыми процессами, обусловившими оруденение. Измененные (грейзенизированные) участки их содержат розовый турмалин, лепидолит, гранат, касситерит и зеленый турмалин.

2. К числу контактово-метасоматических месторождений из находящихся в России относятся мелкие месторождения в *Питкяранте* (Южная Карелия), где касситерит наблюдался с сульфидами меди и железа в кварц-карбонат-диопсид-гранатовых скарнах. К этому типу относятся месторождения *Такфонское* и *Майхура* в Зеравшанском хребте (Средняя Азия, Таджикистан), где среди скарновых образований с пирротинном, арсенопиритом и халькопиритом встречаются касситерит, станнин и висмутин.

3. Примером кварцево-касситеритовой формации является *Ононское* месторождение (ст. Онон, Забайкалье), где имеется ряд ветвящихся кварцевых жил, пересекающих осадочные породы. Руды представлены здесь кварцевыми массами, в которых касситерит ассоциирует с белой слюдой, топазом, флюоритом, арсенопиритом, пиритом и другими минералами. К этому же типу относятся многочисленные месторождения *Кавалеровского* рудного района в Приморье, месторождения *Иультин* на Чукотке и *Бутугычаг* в верховьях Колымы.

4. К касситерито-сульфидным месторождениям относятся *Хапчерангинское* (Восточное Забайкалье) и *Восток-2* (Приморье). Касситерит ассоциирует в них с различными сульфидами: арсенопиритом, пирротинном, сфалеритом, вюртцитом, галенитом, халькопиритом, а также железистыми хлоритами, карбонатами и кварцем.

5. Гидротермальные месторождения с колломорфным касситеритом, образовавшиеся в близповерхностных условиях, представлены *Джалиндинским* и другими месторождениями в Восточной Сибири. Касситерит обычно ассоциирует с кварцем, нередко гематитом, иногда флюоритом, топазом и др.

Из месторождений зарубежных стран большой известностью пользуется *Малайская* оловоносная провинция (Бирма, Западный Таиланд, весь Малайский полуостров и южные острова — Бангка, Биллитон и др.), где

широко распространены крупные касситеритсодержащие россыпи, образующиеся при разрушении коренных (главным образом пегматитовых и кварцево-касситеритовых) жил. В пегматитах *Туркестанского* хребта (Таджикистан) находится с кварцем, альбитом и лепидолитом. Великолепные кристаллы и двойники наблюдаются в пустотах кварцевых жил в топаз-цинвальдитовых грейзенах (цвиттерах) в *Хорни Славков* в Рудных горах (Чехия). В *Боливи* распространены кварцевые жилы с касситеритом, вольфрамовыми минералами, различными сульфидами, флюоритом и турмалином, а также сульфидно-касситеритовые месторождения.

Практическое значение. Касситеритовые руды представляют собой единственный вид сырья, из которого в промышленных масштабах добывается олово. Последнее имеет следующие применения: 1) для производства белой жести; 2) для легкоплавких, трудноокисляемых сплавов с медью (бронзы), цинком, медью и свинцом (латуни), припоя (со свинцом) и др. 3) для лужения медной посуды; 4) для изготовления оловянной фольги (станиоля); 5) в керамике (для красок, эмали) и для других целей.

8. Группа колумбита–танталита

Сюда включаются сложные оксиды с составами, отвечающими формулам вида AB_2O_6 и $(B,A)O_2$, где $A - Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg$, иногда Fe^{3+} ; $B - Nb, Ta$, иногда Ti, W и Sn . Здесь будут совместно рассмотрены минералы группы колумбита — AB_2O_6 и их разупорядоченные аналоги $(B, A)O_2$.

КОЛУМБИТ-ТАНТАЛИТ. В группе колумбита насчитывается шесть минеральных видов. *Ферроколумбит* — $FeNb_2O_6$ образует непрерывные изоморфные ряды по первой позиции до *манганколумбита* — $MnNb_2O_6$ и по второй позиции до *ферротанталита* — $FeTa_2O_6$, по обеим позициям — до *мангантанталита* — $MnTa_2O_6$; между двумя последними видами существует разрыв смесимости. Известны также чрезвычайно редкие *магнотанталит* $MgTa_2O_6$ и *магноколумбит* $MgNb_2O_6$. Название ниобиевых видов происходит от старого американского названия элемента ниобия — колумбий; остальных — по составу.

Из разупорядоченных аналогов известны *иксиолит* — $(Ta, Nb, Sn, Fe, Mn, W)O_2$ и *ашанит* — $(Nb, Ta, Fe, Mn)O_2$.

Химический состав очень непостоянный. Даже в одном и том же месторождении содержания Fe и Mn, так же как и содержания Nb и Ta, колеблются в широких пределах. Любопытно, что танталиты встречаются либо почти чисто марганцовистые, либо чисто железистые (промежуточные разновидности редки). Иногда в незначительных количествах содержат примеси Sn (до 1–2 %, реже до 9 % в танталитах и часто — в иксиолите), W и Ti. Однако в отличие от других тантало-ниобатов в них отсутствуют примеси таких крупных катионов, как Na, Ca, U, Th, редкие земли и иттрий.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^3PC$. Пр. гр. $Pbcn (D_{2h}^{14})$. $a_0 = 5,08$; $b_0 = 14,24$ (у разупорядоченных $b_0 = 4,75$); $c_0 = 5,73$.

Кристаллическая структура производная от структуры брукита (см. рис. 161). В упорядоченных структурах ионы Nb, Ta и Sn занимают октаэдрические позиции на местах Ti в двух слоях пустот плотнейшей упаковки кислорода, далее следует слой Mn, Fe, W (также в октаэдрах); период такой катионной укладки в три слоя приводит, в сочетании с двухслойной упаковкой кислорода, к полному повторению структуры лишь на шестой слой. При разупорядочении катионные слои теряют различия и повторение наступает, как и у брукита, через два слоя, что понижает параметр решетки b_0 втрое по сравнению с этим параметром упорядоченных фаз. **Облик кристаллов** пластинчатый по (010), таблитчатый, иногда короткостолбчатый (рис. 167). Наиболее обычные формы: пинакоиды {100}, {010}, {001}, призма {110}, дипирамида {111} и другие. Двойники наблюдаются по (201), нередко пластинчато-сердцевидные и характеризующиеся перистой штриховкой (рис. 168). Описаны закономерные сростания колумбита с самарскитом.

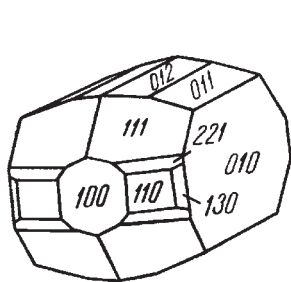


Рис. 167. Кристаллы колумбита

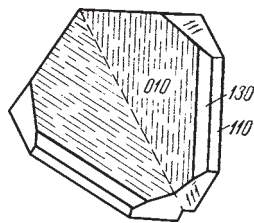
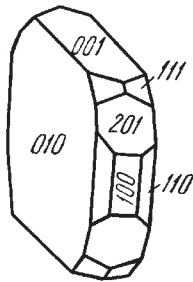


Рис. 168. Двойник колумбита

Цвет черный или буровато-черный до светлого оранжево-красного (мангантанталит и магнотанталит). **Черта** бледная желто-красная или красновато-бурая (у танталитов) до красновато-черной и коричневой до серой с оливковым оттенком. **Блеск** полуметаллический у колумбитов до алмазного у танталитов. Непрозрачны, за исключением просвечивающих мангантанталита и магнотанталита.

Твердость 6. Хрупкие. **Спайность** по {100} довольно ясная, излом зернистый. **Уд. вес** 5,15–8,20, увеличивается по мере увеличения содержания Ta (рис. 169). **Прочие свойства.** Колумбит является проводником электричества, железосодержащие минералы группы могут проявлять слабую магнитность.

Диагностические признаки. По внешним признакам распознать колумбит и танталит очень трудно. Их можно смешать: 1) с ильменитом (отличие по цвету черты, облику кристаллов и отрицательным реакциям на Nb и Ta); 2) с вольфрамитом, обладающим более совершенной спайностью по {010} и меньшей твердостью; 3) с ортитом, имеющим меньший удельный вес (3,2–4,2) и светлую черту; 4) с самарскитом, эшинитом, эвк-

сенитом и с другими ниобатами и танталатами, содержащими редкие земли и радиоактивные элементы, от которых без данных спектрального и радиометрического анализа, а также микрохимических реакций отличить их трудно, тем не менее большинству из названных минералов, в отличие от колумбитов, свойствен раковистый излом и смоляной блеск.

П. п. тр. не плавятся.

В кислотах нерастворимы. Колумбит после сплавления с КОН и обработки разбавленной HCl и H₂SO₄, при прибавлении металлического Zn, дает устойчивую синюю окраску. Танталит после сплавления с KHSO₄ и обработки HCl дает желтый раствор и тяжелый белый осадок, также приобретающий ярко-синий цвет при прибавлении Zn; однако при разбавлении водой синяя окраска исчезает.

Происхождение и месторождения. Обычно встречается в *редкометалльных пегматитовых* жилах в ассоциации с различными минералами, образующимися в более поздние стадии пегматитового процесса: альбитом, кварцем, мусковитом, турмалином, бериллом, эльбаитом, цирконом, вольфрамитом, касситеритом, иногда самарскитом, монацитом и другими.

Будучи относительно устойчивыми в зоне окисления минералами, они встречаются в россыпях.

В России ферроколумбит и иксиолит известны на месторождениях *Елаш* (Восточный Саян) и *Вишняковское* в Иркутской области, в копиях пегматитов *Ильменских гор* (Ю. Урал). Ферроколумбит отмечается также в месторождениях *Бирая* (Патомское нагорье) и *Томтор* (Анабарское плато), где распространен в корах выветривания карбонатитового массива. Мангантанталит и ферроколумбит, совместно с кварцем, альбитом, сподуменом, лепидолитом и эльбаитом отмечается в пегматитах *Вороньих тундр* (Кольский полуостров). Манганколумбит обнаружен в редкометалльно-слюдоносном пегматите *Пиртима* (Сев. Карелия) с кварцем, мусковитом, альбитом и амазонитом и в месторождении *Улугтанзек* в Туве с везувианом и криолитом. Магноколумбиты выявлены в жильных карбонатитах *Вишневых гор* (Ю. Урал) и совместно. Магнотанталит находится в редкометалльных пегматитах *Литовки* (Ср. Урал) с альбитом, кварцем, петалитом, лепидолитом и эльбаитом, также он был зафиксирован в россыпи реки *Санарки* (Ю. Урал).

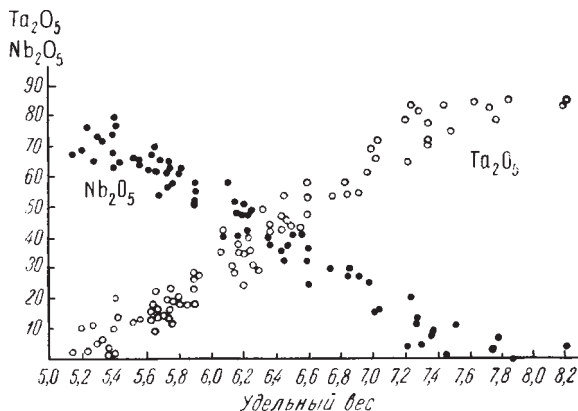


Рис. 169. Зависимость между содержанием Ta₂O₅ и Nb₂O₅ и удельным весом колумбитов-танталитов (по А. И. Гинзбургу)

Ферротанталит проявлен в *Огневке* в Калбинском хребте (Вост. Казахстан). Мангантанталит с кварцем, альбитом, эльбаитом, лепидолитом находится в пегматитовых жилах *Мургабского* района на Восточном Памире (Таджикистан) и в пегматитовых полях *Нуристана* (Сев. Афганистан). Из других иностранных месторождений также известны: месторождение около *Мосса, Крагерё и Финбо* (Норвегия), месторождения около *Лиможа* (Франция), а также месторождение *Ивигтут* (Гренландия), где встречены прекрасно образованные кристаллы, и др. Особого упоминания заслуживают богатые по запасам месторождения плато *Джос* (Нигерия, Африка), связанные с развитием мощной коры выветривания по гранитам с высокими содержаниями акцессорного колумбита.

Практическое значение. В случае значительных скоплений этих минералов, они могут иметь промышленное значение как источник ниобия и тантала, используемых в производстве особых сортов сталей и для других целей.

ПИРОЛЮЗИТ — MnO_2 . От греч. *пирос* — огонь, *люзиос* — уничтожающий (употребляется в стеклоделии для уничтожения зеленого оттенка стекла). Синоним: полианит (так называли явнокристаллические разновидности).

Химический состав. Mn — 63,2 %. В тонкозернистых и скрытокристаллических массах, обычно в виде механических примесей, присутствуют: Fe_2O_3 , SiO_2 , H_2O и т. д.

Сингония тетрагональная; дитетрагонально-дипирамидальный в. с. I^44L^25PC . Пр. гр. $P4_2/mnm(O_{4h}^{14})$. $a_0 = 4,38$; $c_0 = 2,85$. **Кристаллическая структура** аналогична структуре рутила. В кристаллах встречается редко (только в пустотах). Они имеют игольчатый или шестоватый облик. Пиролюзит обычно наблюдается в сплошных кристаллических или скрытокристаллических, часто порошковатых, сажистых массах, частью в псевдоморфозах по почковидным агрегатам псиломелана.

Цвет пиролюзита стально-серый, в дисперсных массах — черный. Иногда синеватая металлическая побежалость. **Черта** черная. **Блеск** металлический до полуметаллического. Непрозрачен.

Твердость у кристаллических индивидов 5–6; в агрегатах снижается до 2 (в зависимости от пористости и рыхлости). Очень хрупок. **Спайность** совершенная по {110}, весьма характерна для пиролюзита. **Уд. вес** 4,7–5,0.

Диагностические признаки. От других черных марганцевых минералов, обладающих черной чертой, отличается по сильному блеску, характерной для него спайности, хрупкости и сравнительно низкой твердости.

П. п. тр. не плавится. Выделяя часть кислорода (до 12 % весовых), переходит в низшие окислы и буреет. При нагревании до 500 °С не изменяется, в интервале 550–650 °С, как установлено рентгенометрическими исследованиями, происходит диссоциация с образованием β -браунита (кубической модификации); при дальнейшем нагревании при температурах 940–1100 °С β -браунит переходит в устойчивый при высоких температурах гаусманит.

В HCl растворяется с выделением хлора. Это явление широко используется в химической промышленности. С бурой и фосфорной солью в окислительном пламени дает фиолетовое стекло; при восстановлении оно становится бесцветным.

Происхождение и месторождения. Сравнительно редко образуется в гидротермальных месторождениях марганца, и лишь при условии явно окислительной среды, зато широко распространен на земной поверхности как высший природный окисел марганца в прибрежных фациях *осадочных* месторождений. Является наиболее устойчивым окислом марганца в зоне окисления. В этих условиях в конце концов в него переходят все марганцевые минералы, содержащие марганец в низших степенях окисления. Поэтому нередко псевдоморфозы пиролюзита по манганиту, вернадиту, псиломелану, гаусманиту и др. Вследствие своей хрупкости в россыпях наблюдается крайне редко. Постоянно встречается во всех так называемых марганцевых шляпах, т. е. в зонах окисления, а также в ряде осадочных месторождений.

На территории России известен в *Сапальском* (Ср. Урал), *Полуночном* (Сев. Урал) и *Мозульском* (Красноярский край) месторождениях. Из числа крупнейших в мире осадочных месторождений на территории ближнего зарубежья необходимо отметить *Чиатурское* (Грузия), в котором пиролюзит слагает оолитовые стяжения (рис. 170) и, кроме того, в виде скрытокристаллических мягких агрегатов образует псевдоморфозы по оолитам манганита (на выходах пластов на поверхность), *Никопольское* (Украина), где он иногда слагает более крупные шаровидные конкреции с концентрически-зональным строением (обычно в псевдоморфозах по манганиту).

Из иностранных месторождений следует отметить зоны окисления метаморфизованных месторождений Индии, Золотого Берега (Западная Африка) и др. Хорошо образованные кристаллы были установлены в месторождении *Платген* (Чехия).

Практическое значение. Чисто пиролюзитовые руды используются для самых различных целей: 1) в производстве сухих электрических батарей; 2) в изготовлении для той же цели искусственно активированных продуктов; 3) в стекольном деле для обесцвечивания зеленого стекла; 4) при изготовлении химических препаратов, употребляемых в медицине и для других целей; 5) в производстве специальных противогозов для защиты от окиси углерода, катализаторов типа гопкалита для очистки от вредных примесей выхлопных газов автомобильных двигателей и пр.; 6) в технике при производстве олифы, масел, воска, в кожевенном деле

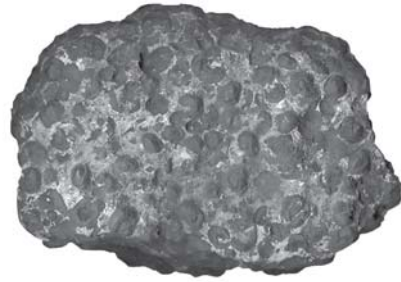


Рис. 170. Оолиты пиролюзита с порошковатым родохрозитом в интерстициях (Чиатури, Грузия)

при выделке хромовой кожи, в фотографии, в производстве красок и т. д. Для целей производства сухих батарей содержание двуокиси марганца в руде должно быть не ниже 80 %.

9. Группа перовскита

Перовскит (CaTiO_3) по химической формуле вполне тождествен ранее рассмотренному ильмениту, кристаллизующемуся в структуре, типичной для корунда, но существенно отличается по кристаллической структуре. Это обусловлено тем, что ион Ca^{2+} обладает значительно большим радиусом, чем ионы Mg^{2+} , Fe^{2+} и Mn^{2+} .

Последнее обстоятельство отражается и на ассоциации элементов, входящих в минералы группы перовскита.

Прежде всего, в виде изоморфных аналогов Ca в некоторых минералах встречаются трехвалентные редкие земли: Ce, La, а также Y, что вполне естественно (при условии замены Ca^{2+} на равновеликие ионы Na^{1+}).

Затем, точно так же как и в группе рутила, Ti^{4+} частично или в значительной мере может заменяться Nb^{5+} или Ta^{5+} , но при условии, если общий заряд всех катионов не будет нарушен, т. е. вместо Ca^{2+} мы тогда должны иметь одновалентные катионы. Действительно, в этих случаях в виде изоморфной примеси к Ca^{2+} появляется равновеликий ион Na^{1+} . При этом кристаллическая структура соединения сохраняется. Например, *луешит* NaNbO_3 обладает той же кристаллической структурой, что и перовскит; места Ca^{2+} занимают Na^{1+} , а на местах Ti^{4+} располагаются ионы Nb^{5+} . В небольших количествах в виде изоморфной примеси к Ca иногда присутствует U^{4+} и Th^{4+} .

ПЕРОВСКИТ — CaTiO_3 . Назван так в честь графа Л. А. Перовского (1792—1856), минералога-любителя.

Химический состав. CaO — 41,1 %, TiO_2 — 58,9 %. В незначительных количествах в виде примеси присутствуют Fe (до 2 %), иногда Cr, Al, Nb (дизаналит) и TR (кнопит).

Сингония по внешним формам кубическая. Однако оптически обычно анизотропен и характеризуется миметическим строением и двойниковыми решетками на гранях, что свидетельствует о его превращении в более низкотемпературную ромбическую модификацию (из минералов группы лишь *таусонит* SrTiO_3 обладает кубической симметрией). **Кристаллическая структура**, идеализированная, изображена на рис. 171. В центре куба располагается Ca, по вершинам Ti и в серединах ребер O. Титан при этом находится в октаэдрической координации; связанные вершинами октаэдры $[\text{TiO}_6]$ образуют каркас состава TiO_3 ,

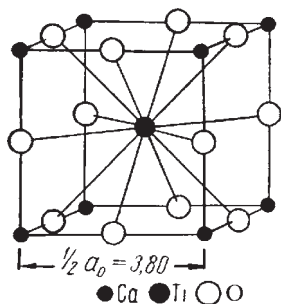


Рис. 171. Кристаллическая структура перовскита

отвечающий структуре синтетического ReO_3 , но заряженный отрицательно. В кубооктаэдрических пустотах каркаса находятся компенсирующие его заряд катионы кальция. Как показал Н. В. Белов, в кристаллической структуре перовскита, построенного по принципу плотнейшей упаковки, катионы кальция, будучи относительно крупными по своим размерам, сами принимают участие в плотнейшей укладке анионов кислорода. При этом характерно, что в разрезе вдоль (001) ионы O^{2-} и ионы Ca^{2+} в шахматном порядке чередуются друг с другом, подобно тому как это мы имеем в структуре NaCl . В этом случае становится понятным, почему кристаллы перовскита обладают кубической формой и спайностью по кубу.

Облик кристаллов. Нередко встречающиеся кристаллы, иногда довольно крупные, имеют кубический облик. На гранях куба наблюдаются штриховки параллельно ребрам куба (рис. 172), являющиеся, по видимому, результатом двойникования при превращении в ромбическую модификацию. Встречается также в почковидных образованиях, в которых различимы мелкие кубики.

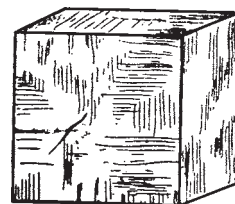


Рис. 172. Кристалл перовскита

Цвет перовскита серовато-черный, красновато-бурый, оранжево-желтый и светло-желтый. **Черта** белая или серовато-желтая. **Блеск** алмазный. $N = 2,34$.

Твердость 5,5–6. **Спайность** по кубу ясная до средней. **Уд. вес** 3,97–4,04.

Диагностические признаки. Очень характерен кубический облик кристаллов, грани которых покрыты перпендикулярно ориентированными короткими штрихами (параллельно ребрам). От других похожих на него по цвету и твердости минералов отличается по очень слабо окрашенной или белой черте.

П. п. тр. не плавится. Разлагается только кипящей H_2SO_4 или после сплавления с KHSO_4 .

Происхождение и месторождения. Крупных скоплений перовскит обычно не образует. В виде вкраплений он встречается в некоторых щелочных базальтах (мелилитовых, лейцитовых и др.), иногда в титаномагнетитовых и хромитовых месторождениях. Хромсодержащий перовскит встречен в *Сарановском* хромитовом месторождении (Урал). Лучшие находки кристаллов перовскита были сделаны в оригинальных по происхождению (в связи с основными изверженными породами) контактово-метасоматических месторождениях *Назямских* и *Шшишимских* гор в Златоустовском районе (Урал) — в известных *Ахматовской*, *Николае-Максимилиановской*, *Мельниковской* и других коях, весьма интересных по парагенетическим группировкам минералов: эпидот, клинохлор, магнетит, хондродит, Ti-клиногумит, хёбгомит и др. Особенно крупные кристаллы перовскита встречались в Мельниковской копи в виде метакристаллов в хлоритовых

сланцах и мраморизованных известняках. Они образовались также в по-
лых трещинах в ассоциации с кристаллами хлорита, магнетита, титани-
та, гранатов и других минералов. С магнетитом, титанитом, кальцитом и
эгирин-диопсидом крупные октаэдрические кристаллы перовскита нахо-
дятся в клинопироксенитах щелочно-ультраосновного массива *Африкан-
да* (Кольский полуостров). Обогащенный ниобием перовскит (дизаналит)
встречен в карбонатитовых жилах на горе *Моговид* близ Ковдора
(запад Кольского полуострова). Присутствует в карбонатитах *Тажеранс-
кого* щелочно-ультраосновного комплекса (Прибайкалье). Перовскит рас-
пространен и в ряде иностранных месторождений, из которых упомянем
месторождения долины *Церматт* (Швейцария).

Самостоятельного практического значения не имеет, кроме ниобий-
содержащего дизаналита.

ЛОПАРИТ — $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$. Впервые описан И. Г. Кузнецовым
на Кольском полуострове и назван в честь русского наименования ко-
ренного населения полуострова — «лопари».

Химический состав непостоянный. Согласно имеющимся анализам,
содержит (в %) TiO_2 — 39,2–40, TR_2O_3 — 32–34, $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ — 8–10, CaO —
4,2–5,2, Na_2O — 7,8–9,0, SrO — 2,0–3,4, K_2O — 0,2–0,7, UO_2 в сотых долях, TiO_2 —
0,2–0,5, SiO_2 0,2–0,7, а в измененных разностях, кроме того, H_2O — до 3,5 %.

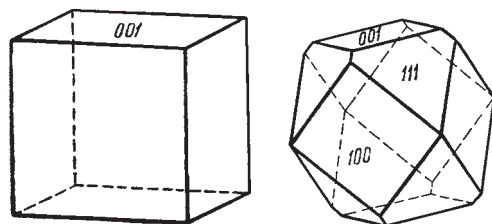


Рис. 173. Кристаллы лопарита

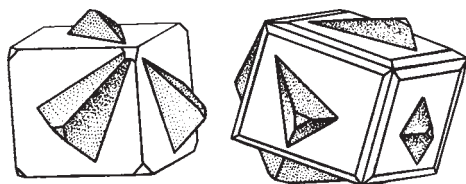


Рис. 174. Двойники лопарита

Сингония кубическая (вероят-
но, ромбический псевдокубиче-
ский); гексаоктаэдрический в. с.
 $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$. **Кристаллическая**
структура подобна структуре пе-
ровскита. **Облик кристаллов.** Лопарит
встречается преимущественно
в виде кубических кристаллов,
иногда притупленных гранями
{111} (рис. 173), обычно очень мел-
ких (1–2 мм, изредка достигающих
1,5 см в поперечнике). Эти кристал-
лы почти всегда сдвойникованы по
флюоритовому закону (рис. 174).

Цвет лопарита черный или се-
ровато-черный. **Черта** коричнево-
бурая. **Блеск** полуметаллический.
В тонких шлифах просвечивает

буровато-красным цветом. $N = 2,24$. Наблюдаются оптические аномалии.

Твердость 5,5–6. **Спайность** отсутствует. Излом неровный. **Уд. вес**
4,75–4,89.

Диагностические признаки. Кроме цвета, черты и твердости весьма
характерны двойники прорастания по флюоритовому закону, слабая ра-
диоактивность.

П. п. тр. не плавится. Порошок лопарита с содой на угле сплавляется с трудом. Раствор сплава в HCl при кипячении с оловом окрашивается в фиолетовый цвет (реакция восстановления титана); затем появляется голубая окраска (реакция на ниобий). В присутствии олова перл фосфорной соли в восстановительном пламени имеет желтый цвет; по охлаждению окрашивается в фиолетовый цвет (реакция на титан). В кислотах не растворяется. Разлагается вполне HF. Легко сплавляется с KHSO_4 .

Происхождение и месторождения. Лопарит известен как второстепенный минерал *щелочных магматических пород*. Он встречается также во многих пегматитовых жилах, связанных с щелочными породами в виде сконцентрированных вкраплений или включений мелких кристалликов в полевых шпатах, эвдиалите (силикат натрия и циркония сложного состава) и других минералах. В парагенезисе с ним обычно встречаются полевые шпаты (микроклин, альбит), нефелин, эгирин, эвдиалит, титанит и некоторые другие минералы. Кристаллы лопарита, особенно крупные, часто содержат включения окружающих минералов; они развились метасоматическим путем, т. е. являются метакристаллами.

В виде более или менее равномерно рассеянных кристалликов он распространен в малиньитах — темных мелкозернистых обогащенных эгирином ($\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$) и калишпатом нефелиновых сиенитах *Ловозерских тундр* (Кольский полуостров); здесь малиньиты слагают значительные по площади горизонты и даже при малой мощности обеспечивают запасы Nb на многие годы вперед. Известен и в щелочных сиенитах массива *Коргередаба* (Тува).

Практическое значение. Лопарит представляет интерес как источник ниобия, редких земель, тантала, титана и других элементов. Ниобий в виде феррониобия в последнее время приобрел большое значение в металлургии качественных сталей и в изготовлении жароупорных сплавов с алюминием, никелем и другими металлами. Добавка феррониобия к сталям придает им ряд замечательных свойств: 1) предохраняет их от воздушной закалки; 2) повышает упругость и гибкость; 3) значительно улучшает сварочные свойства, придает свойства жароупорности, кислотоупорности и пр. Из ниобиевых (так же как и из танталовых) сплавов важное значение получили сверхтвердые сплавы высокого качества для изготовления буров, сверл, пилок, применяемых при резке твердых сталей, а также в производстве часовых пружин. Кроме того, ниобий и тантал употребляются для изготовления нитей в специальных электрических лампах. Тантал применяется также в электронике при изготовлении мощных радиоламп, как заменитель платины, иридия и др. О применении редких земель см. *монацит*.

10. Группа пироклора

Здесь объединены минералы, хотя и близкие по химическому составу к группе перовскита, но отличающиеся по химическим формулам, в частности по наличию дополнительных анионов. Из многочисленных

представителей этой группы опишем пироклор и микролит и, кроме того, здесь же опишем эшинит и самарскит.

ПИРОХЛОР — $(\text{Na}, \text{Ca} \dots)_2(\text{Nb}, \text{Ti} \dots)_2\text{O}_6[\text{F}, \text{OH}, \text{O}]$, **МИКРОЛИТ** — $(\text{Na}, \text{Ca} \dots)_2(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti} \dots)_2\text{O}_6[\text{F}, \text{OH}]$. Название образовано от греч. *пирос* — огонь, *хлорос* — зеленый (некоторые разновидности перед паяльной трубкой становятся желтовато-зелеными).

Разновидности, обогащенные ураном и торием и находящиеся в метамиктном состоянии, содержат значительные количества H_2O (7–14 %), лишены щелочей и несколько обеднены окисью кальция, при этом титан в своей позиции обычно доминирует (этому случаю соответствует минеральный вид *бетафит*). В метамиктных разновидностях сохраняются внешние кубические или октаэдрические формы кристаллов, иногда с кривоповерхностными гранями, как бы оплавленными.

Химический состав очень непостоянный. Содержания отдельных компонентов вообще для изоморфного ряда пироклор — микролит колеблются (в %) в следующих пределах:

Nb_2O_5 ... 63–0;	Na_2O ... 1–6;	$(\text{Ce}, \text{La})_2\text{O}_3$... 2–13,3;
Ta_2O_5 ... 0–77;	K_2O ... 0–1,4;	$(\text{Y}, \text{Er})_2\text{O}_3$... 0–5,1;
TiO_2 ... 2–13,5;	CaO ... 4–18,1;	SnO_2 ... 0–4,0;
ThO_2 ... 0–5;	MnO ... 0–7,7;	ZrO_2 ... 0–5,7;
UO_2 ... 0–11,4;	FeO ... 0–10;	WO_3 ... 0–0,3;
UO_3 ... 0–15,5;	Fe_2O_3 ... 0–9,7;	H_2O ... 0–6,0.

Кроме того, иногда присутствуют: Sb_2O_5 , MgO , PbO (очевидно, как продукт радиоактивного распада), HfO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , SrO , BeO , CuO , Bi_2O_3 , GeO_2 и др.

Как видим, главные изменения в химическом составе этих минералов выражаются в колебании содержаний Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Выделяется большое число редких минеральных видов по доминирующим атомам во внекаркасной позиции, таким как Ba, Sr и Pb.

Сингония кубическая; гексаоктаэдрический в. с. $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$. Пр. гр. $Fd\bar{3}m(O_h^7)$. $a_0 = 10,35$. **Кристаллическая структура.** Образцы, не подвергшиеся метамиктному распаду (бедные радиоактивными элементами), обладают кубической кристаллической структурой, основанной на дефектной, слегка искаженной кубической упаковке. Отсутствие части анионов придает структуре черты каркасной постройки. Редкие металлы и титан располагаются в вершинно связанных октаэдрах, тогда как щелочные и щелочноземельные металлы сосредоточены в крупных полосках, используя вакансии в анионной упаковке. **Облик кристаллов** октаэдрический (рис. 175). Кристаллы иногда достигают 5 см в поперечнике. Нередко октаэдрические кристаллы притуплены гранями куба. Встречается также в сплошных массах и иногда в колломорфных выделениях.

Наблюдались закономерные сростки с цирконом по плоскостям (111), причем грань октаэдра пирохлора совпадает с гранью тетрагональной дипирамиды {111} циркона.

Цвет пирохлора темно-бурый, красновато-бурый, желтовато-зеленый, изредка буровато-черный; по мере перехода к микролиту светлеет, становясь постепенно бледно-оранжевым, желтым до лимонно-желтого (микролит), бетафит обычно темно-бурый, черный. С поверхности вследствие изменения иногда образуются светло-желтые каемки (превращение в оптически анизотропный минерал, ближе не изученный). **Черта** желтовато-белая до светло-бурой или красновато-желтой. **Блеск** алмазный, жирный или смолистый (у метамиктных разновидностей). Полупрозрачен или просвечивает. $N = 2,13-2,27$ (у метамиктных разновидностей снижается до 1,96). **Твердость** 5–5,5. Хрупок. **Спайность** практически отсутствует. **Уд. вес** 4,03–4,36. Танталовые разности обладают большим удельным весом (до 4,9). **Прочие свойства.** Иногда обладает сильной радиоактивностью. Измененные разности при нагревании дают вспышку (при температуре около 500 °С).

Диагностические признаки. Характерны октаэдрический облик кристаллов, цвет, жирный алмазный блеск, раковистый излом. Характерна также связь со щелочными изверженными породами (нефелиновыми сиенитами и сиенитовыми пегматитами). Очень похож на циркон, с которым иногда находится в сростании, и на шеелит, от которого отличается по твердости и отсутствию спайности.

П. п. тр. с большим трудом сплавляется в черновато-бурый шарик. Некоторые разности при нагревании становятся желтовато-зелеными. С бурой дает стекло красновато-желтое в окислительном пламени и темно-красное в восстановительном. В крепкой H_2SO_4 и HF разлагается.

Происхождение и месторождения. Встречается в пегматитах нефелиновых сиенитов в ассоциации с полевыми шпатами, главным образом альбитом, иногда с цирконом, эгирином, амфиболом, биотитом, апатитом, ильменитом, сфеном, кальцитом и другими минералами, образующимися в более позднюю флюидно-гидротермальную стадию пегматитообразования (месторождения *Вишневых* гор, Ю. Урал). Нередко наблюдается характерное окрашивание тесно сростающегося с ним альбита в коричневатожелтый цвет. Пирохлор характерен также для карбонатитовых массивов: например, *Белая Зима* (Восточный Саян) и *Татарка* (Енисейский кряж), где встречается с кальцитом, флогопитом, фторидо-карбонатами TR — бастнезитом и паризитом. Микролит в виде мелких кристаллов известен в гранитных пегматитах *Мурзинки* (Ю. Урал), где нарастает одним из последних на альбит и лепидолит. Стронциопирохлор в виде псевдоморфоз по лопариту обнаружен в альбитизированном пегматите нефелиновых сиенитов с цирконом и Mn-ильменитах

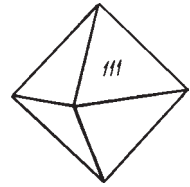


Рис. 175.
Кристалл
пирохлора

в *Ловозерских* тундрах. В редкометалльно-амазонитовых пегматитах горы *Плоская* (гряда Кейвы, Кольский полуостров) встречаются кубооктаэдры плумбомикролита до 5 см в ребре. Бетафит отмечен в *Пичехоле* (нагорье Сангилен, Тува) в щелочных пегматитах с мозандритом, лопаритом, торитом и бастнезитом. В виде темно-бурых до черных октаэдров бетафит наблюдался с астрофиллитом, галенитом и полилититом в гранулированном кварце осевых зон щелочно-гранитных пегматитов массива *Дараи-Пиоз* (Алайский хребет, Таджикистан).

Установлены позднейшие превращения пироклора во вторичный продукт в виде псевдоморфоз по октаэдрическим кристаллам пироклора. Характерно, что эти псевдоморфозы иногда имеют трещины вспучивания и сами кристаллы при этом обладают несколько искаженным октаэдрическим обликом. Этот вновь образующийся минерал оптически изотропен. Цвет светло-желтый. N около 2,1.

Как новообразование пироклор иногда наблюдается в агрегате ильменита, возникающего, очевидно, при эндогенном разложении ильменорутила — $(\text{Ti,Fe,Nb})\text{O}_2$.

Из зарубежных месторождений назовем лишь очень крупное по запасам: *Татира* (штат Серра да Канастра, Бразилия).

Практическое значение. В случае значительных по размерам и запасам месторождений представляет промышленный интерес как сырье ниобия, тантала и урана. О применении ниобия см. *лопарит*.

ГРУППА ЭШИНИТА — $(\text{TR,Ca,Th,Fe...})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$. Название дано И. Я. Берцелиусом от греч. *эсхине* — стыд (при проведении химического анализа не удалось разделить содержащиеся в этом минерале компоненты). По составу эшиниты являются титано-тантало-ниобатами редких земель и кальция.

Группа содержит восемь минеральных видов, выделяемых по преобладающим элементам в первой и второй позициях. В титандоминантных видах по преобладающему редкоземельному элементу различаются *эшинит-(Ce)*, *эшинит-(Nd)* и *эшинит-(Y)*, ранее известный под названием «приорит». Существуют два Nb-доминантных редкоземельных вида: *ниобозэшинит-(Ce)* и *ниобозэшинит-(Nd)*. Известны два вида с преобладанием Ca в первой позиции и различным заполнением второй: *виджецицит* $(\text{Ca,TR..})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ и *ринерсонит* $(\text{Ca,TR...})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$; редкоземельным аналогом последнего служит *танталэшинит-(Y)*.

Между перечисленными видами по большей части наблюдается совершенный изоморфизм.

Сингония ромбическая. Структура ленточно-координационная субкаркасная. Кислородные октаэдры с Ta, Nb связаны в вытянутые вдоль оси цепочки через общие вершины, пары таких цепочек через общие горизонтальные ребра связаны в ленты, которые имеют общие вершины с другими лентами. В межленточных трубообразных полостях располагаются катио-

ны редких земель. **Кристаллы** уплощенно-призматические, иногда в длину достигают 12 см (рис. 176). **Цвет** черный, коричнево-бурый. **Черта** темно-бурая до коричневой. **Блеск** алмазный, жирный. Разности, подвергшись метамиктному распаду, изотропны. $N = 2,26$.

Твердость 5–6. **Излом** раковистый. **Уд. вес** 5,16–5,23. П. п. тр. не плавится, но вспучивается. В кислотах, кроме HF, не растворяется.

Минералы группы эшинита встречаются в пегматитах нефелиновых сиенитов в ассоциации с нефелином, полевыми шпатами, биотитом, мусковитом, магнетитом, цирконом и другими минералами, а также в карбонатах. Эшинит-(Ce) и эшинит-(Y) установлены в копях *Ильменского* заповедника, ниобозэшинит-(Ce) — в *Вишневых* горах (Ю. Урал), а также в *Химтерё* (Ю. Норвегия) и в других местах. Эшинит-(Y) известен в *Абчаде* (Прибайкалье), а ниобозэшинит-(Nd) в проявлении *Бирая* (Патомское нагорье).

САМАРСКИТ — $(Y, Er, Fe, U \dots)_4 [[Nb, Ta]_2 O_7]_3$. **Сингония** ромбическая. Назван по фамилии начальника штаба Корпуса горных инженеров В. Е. Самарского (1803–1870). **Химический состав** весьма сложен. Содержания главных компонентов колеблются в следующих пределах (в %):

$Y_2O_3 \dots 6,41-14,49$;	$Nb_2O_5 \dots 27,77-46,44$;	$ThO_2 \dots 0-4,23$;
$Er_2O_3 \dots 2,72-13,37$;	$Ta_2O_5 \dots 1,81-27,03$;	$UO_2 \dots 4,02-16,0$;
$Ce_2O_3 \dots 0,25-3,82$;	$TiO_2 \dots 0-1,42$;	$PbO \dots 0-0,98$;
$La_2O_3 \dots 0,37-1,07$;	$ZrO_2 \dots 0-2,29$;	$CaO \dots 0,2-3,79$;
$(Pr, Nd)_2O_3 \dots 0,74-4,17$;	$SnO_2 \dots 0-0,95$;	$FeO \dots 0-11,15$.

Встречается в призматических, иногда пластинчатых кристаллах с тусклыми гранями (рис. 177). Из граней наиболее часты пинакоиды $\{100\}$, $\{010\}$ и призма $\{101\}$. Наблюдаются и неправильной формы зерна, иногда сплошные массы. Интересны закономерные срастания с колумбитом (рис. 178). Известны случаи обрастания кристаллов колумбита самарскитом со всех сторон тонким слоем, причем получают кристаллы с кажущимся внешним обликом колумбита.

Цвет бархатно-черный, буровато-черный. **Черта** темная красновато-бурая до черной. Характерен сильный смоляновидный **блеск**. Почти непрозрачен. В тонких шлифах просвечивает коричневым цветом. $N = 2,21-2,25$, (для разностей в метамиктном состоянии). Иногда наблюдается сильное дупреломление. **Твердость** 5–6. **Излом** раковистый. **Уд. вес** 5,6–5,8. Сильно радиоактивен.

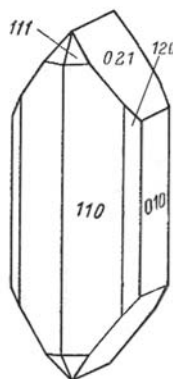


Рис. 176. Кристалл эшинита

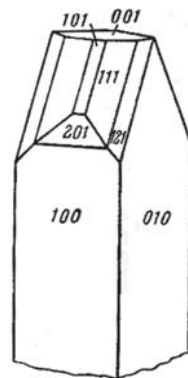


Рис. 177. Кристалл самарскита

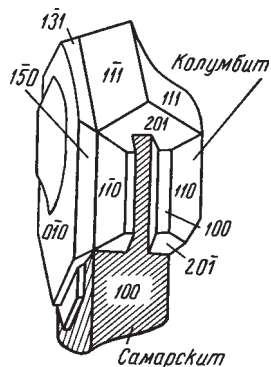


Рис. 178. Ориентированное срастание самарскита с колумбитом. Увеличено (по Д. П. Григорьеву)

Из диагностических признаков для самарскита характерны бархатно-черный цвет матовых граней кристаллов, раковистый излом с сильным смоляным блеском.

П. п. тр. слегка оплавляется по краям в черное стекло. В закрытой трубке растрескивается и самораскаляется. С фосфорной солью дает изумрудно-зеленое стекло как в окислительном, так и в восстановительном пламени. Сплавляется с KHSO_4 . Солянокислый же раствор при кипячении с оловом или цинком окрашивается в голубой цвет (реакция на ниобий).

Встречается в сиенит-пегматитовых жилах *Ильменского* заповедника на Урале в ассоциации с полевыми шпатами, окрашенными около него в красновато-бурый цвет (результат воздействия продуктов радиоактивного распада элементов самарскита), а также с колумбитом, эшинитом, корундом, монацитом, гранатами, турмалином и другими минералами. Из иностранных можно упомянуть о месторождениях Сев. Каролины (с колумбитом) и Мэриленда (США), на о. Мадагаскар (*Антанамалаза*), около Мосса (Норвегия).

11. Группа уранинита

Здесь относятся двуокиси четырехвалентных металлов: U, Th и Zr — уранинит (UO_2), торуанит (ThO_2) и бадделеит (ZrO_2). Здесь опишем лишь уранинит.

УРАНИНИТ — UO_2 . Название дано по составу. Является важнейшим источником урана и радия.

Химический состав встречающихся кристаллов не отвечает написанной формуле¹; он является промежуточным между UO_2 и UO_3 и может достигать U_3O_8 . Наличие в составе уранинита U^{+6} , вероятно, обязано процессу окисления. Содержит Ra, Ac, Po и другие продукты радиоактивных превращений. Как конечный продукт радиоактивного распада U и Th в уранинитах всегда присутствует радиогенный Pb (изотопы Pb^{206} , Pb^{207} и Pb^{208}). Содержание его нередко достигает 10–20 %. Однако в урановых рудах часто устанавливается и обычный свинец (за счет включений галенита), содержащий, кроме указанных изотопов, также изотоп Pb^{204} в постоянном количестве (около 10 %) по отношению к другим изотопам. Некоторые разновидности уранинита, носящие специальные названия клеvei-

¹ Напомним из химии, что уран с кислородом дает следующие соединения: UO_2 — закись урана, называемую также двуокисью черного цвета, и UO_3 — аморфную трехокись урана желтого цвета.

та или нивенита, содержат редкие земли (Ce, La, Er...), а также Y. Их количество достигает нескольких процентов (до 12 %). Для крупнокристаллических разновидностей, встречающихся в пегматитах, характерно содержание Th. Изредка в значительных количествах (до 7,5 %) присутствует Zr. Устанавливаются также газы: He, Ar, N, CO₂ и др. Гелий во всех случаях является результатом радиоактивного распада. Почти постоянно присутствует H₂O, входящая в состав при изменении вещества.

Сингония кубическая; гексаоктаэдрический в. с. $Fm\bar{3}m(O_h^5)$. $a_0 = 5,47$. **Кристаллическая структура** типа флюорита (см. рис. 135). **Облик кристаллов** кубический с подчиненным развитием граней октаэдра и ромбического додекаэдра (рис. 179). Встречаются октаэдрические, изредка ромбододекаэдрические кристаллы.

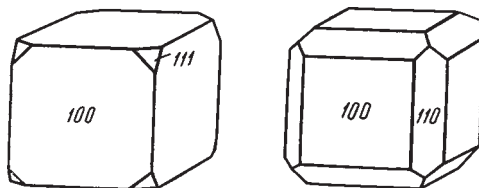


Рис. 179. Кристаллы уранинита

Размеры их обычно небольшие (иногда до 1 см). Наблюдаются вросшими в породу. Двойники прорастания по флюоритовому закону редки. **Агрегаты.** Чаще наблюдаются в виде колломорфных почковидных форм сферолитового строения. Такие разновидности называют «урановой смоляной рудой», «урановой смолкой», «настураном» (от греч. слова *настое* — плотный)¹. Наконец, наблюдаются матовые сажистые налеты или порошковатые массы, называемые «урановой чернью».

Цвет уранинита черный, иногда со слабым фиолетовым оттенком. В тонких шлифах в проходящем свете непрозрачен или просвечивает темно-бурым, а сильно измененные участки — зеленоватым оттенком. **Черта** буровато-черная, слегка блестящая. **Блеск** полуметаллический, чаще типичный смоляной, а у сильно измененных разновидностей восковой или матовый.

Твердость 5–6, у сильно измененных разновидностей падает до 3. Хрупок. Излом неровный, приближающийся к раковистому. **Уд. вес** 10,3–10,6, у сильно измененных разновидностей ниже. Обычно колеблется от 8 до 10, иногда падает до 6,5 и даже до 4,5. **Прочие свойства.** Сильно радиоактивен.

Диагностические признаки. Характерны черный цвет, сильный смолистый блеск в изломе, высокий удельный вес и сильная радиоактивность. В окисленных образцах весьма характерна также ассоциация с гуммитами — ярко окрашенными в оранжевые и желтые цвета полиминеральными продуктами разрушения уранинита или урановой смолки.

П. п. тр. не плавится. Значительно окисленные разновидности уранинита довольно легко растворяются в HNO₃, H₂SO₄ и HF. Соляная кислота растворяет его очень медленно. Наибольшей растворимостью обладают разновидности,

¹ Более употребителен давно укоренившийся термин «урановая смолка», рентгенограмма которой сходна с уранинитом.

содержащие редкие земли. Перл буры в восстановительном пламени зеленый, в окислительном — желтый. При нейтрализации раствора аммиаком выпадает желтый осадок $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_4$ — ураната аммония.

Происхождение и месторождения. Среди месторождений уранинита различаются следующие главные генетические типы.

1. Скопления минералов урана в гранитовых и сиенитовых *пегматитах*, где уранинит встречается сравнительно редко и обычно распределен очень неравномерно в парагенезисе с минералами тория, редких земель, ниобия, тантала (стрюверитом, фергюсонитом, монацитом и другими), а также с турмалином, цирконом, полевыми шпатами, слюдами, иногда в ассоциации с ураноносными углеродистыми соединениями: «тухолитом», «карбураном» и другими минералами неопределенного состава¹. Уранинит, образовавшийся в высокотемпературных условиях, как правило, содержит торий и редкие земли. В России уранинит в виде кубических кристаллов до 2 см в ребре отмечен в кварцплагиоклазовой пегматитовой жиле *Хитострова* (Сев. Карелия).

2. В значительно больших количествах окислы урана распространены в *гидротермальных* месторождениях. Урановая смолка в месторождениях этого типа ассоциирует иногда с арсенидами Ni и Co (никелином, скуттерудитом, раммельсбергитом,), самородным висмутом, иногда висмутином, самородным мышьяком, самородным серебром, аргентитом, в других случаях — с гематитом, но чаще с карбонатами кальция и железа, черным разложившимся флюоритом и другими минералами. Однако в главной массе урановая смолка образует самостоятельные выделения в карбонатных жилах и прожилках в ассоциации с редкими сульфидами, иногда черным флюоритом и другими минералами.

Из месторождений этого типа широко известен *Яхимов* (Чехия), где настуран встречается в карбонатных жилах с мышьяком, серебром, раммельсбергитом. В месторождениях района *Джилтин* в Колорадо (США) уранинит находится в кварцево-сидеритовых жилах в виде колломорфных выделений в ассоциации с пиритом, халькопиритом, сфалеритом, галенитом, редким самородным висмутом и с другими минералами. В золоторудном месторождении *Гвадалупе*, Чиуауа (Мексика) уранинит наблюдался в кальцитовых жилах с золотом и пиритом.

3. Окислы урана в виде урановой черни образуются также при *экзогенных* процессах выветривания урановых месторождений в низах зоны окисления или в так называемой зоне цементации (ниже уровня грунтовых вод) в трещинах среди рудного тела или во вмещающих породах и даже в трещинках отдельных минералов. Образование урановой черни объясняют

¹ По микроскопическим исследованиям «тухолит» и «карбуран» как самостоятельные соединения не существуют, а представляют механические смеси углеродистого вещества с уранинитом.

восстановлением в условиях недостатка кислорода растворимых в воде соединений шестивалентного урана, которые с просачивающимися водами достигают зоны цементации. Низшие окислы урана обладают чрезвычайно низкой растворимостью, чем и обуславливается их выпадение из растворов. Урановая чернь наблюдается в виде тончайших пленок, жилков и сажистых скоплений темно-серого или бархатно-черного цвета, иногда с чуть буроватым оттенком. В таких же условиях, но в более широких трещинах могут послойно отлагаться более плотные разности окислов урана с колломорфным строением образующихся черных матовых корок.

Урановая чернь встречается и в некоторых *осадочных* породах, образование которых происходило в восстановительных условиях, особенно при наличии органических остатков. В ассоциации с ней нередко наблюдаются вкрапления сульфидов железа (пирита и марказита), фосфатов и других минералов. Часто такие осадочные месторождения содержат также повышенные содержания молибдена и ванадия. Следует заметить, что эти месторождения, несмотря на низкое содержание, заключают в себе наибольшие запасы урана.

Уранинит в какой-то мере всегда подвергается позднейшим изменениям независимо от генетического типа и возраста месторождения. Постоянное наличие в его составе высших окислов урана говорит о способности относительно легко окисляться. В зонах окисления он разлагается гораздо легче, чем в эндогенных условиях, и является источником большого числа различных экзогенных минералов урана (в зависимости от условий выветривания, состава первичных руд и поверхностных вод): гидроокислов, сульфатов, карбонатов, уранованадатов, уранофосфатов и ураносиликатов¹. Все они обладают яркими желтыми, зелеными или оранжевыми окрасками. Условия их нахождения говорят о том, что соединения урана в зоне окисления подвергаются некоторой миграции. При этом одни участки ее обедняются, другие обогащаются ураном, но в общем значительная часть его все же рассеивается.

Одно из крупных месторождений располагается за Полярным кругом у *Большого Медвежьего* озера (Канада). Месторождение было обнаружено по ярко окрашенным в желто-оранжевые цвета вторичным урановым минералам, располагавшимся на самой поверхности (возвышенные участки района сглажены ледниками и совершенно не имеют наносов). Многочисленные рудоносные карбонатные и кварцевые жилы, линзы и прожилки, прослеживающиеся на большом протяжении, содержат карбонаты, гематит, урановую смолку, сульфиды и арсениды кобальта и никеля, самородный висмут и более поздние: самородное серебро, аргентит, пирит,

¹ Аморфные продукты изменений уранинита в виде налетов или корок ярко-красного, оранжевого и желтого цвета называли гуммитом. Исследования показали, что это вещество представляет собой смесь оранжево-красного кюрита (гидрата урана и свинца) и желтого соддиита (силиката урана).

халькопирит, галенит, сфалерит и др. Широко развиты колломорфные сферолитовые агрегаты рудных минералов. Месторождение расположено в докембрийских породах. Возраст, определенный разными методами, около 1300 млн лет.

Другое крупное месторождение богатых руд было открыто в провинции Шаба (Демократическая Республика Конго). Оно известно под названиями *Казоло* и *Шинколобве*. Оруденение установлено в виде линз и жил в доломитовых породах и сланцах (вдали от гранитных массивов). В составе руд и боковых пород, кроме кварца, принимают участие изредка турмалин, монацит, апатит, затем сульфиды (пирит, линнеит, халькопирит и др.), а также селениды никеля, кобальта и пр. Урановая смолка иногда встречается в очень значительных скоплениях и обычно перекристаллизована в грубозернистые агрегаты. Распространены также кристаллы уранинита. В зоне окисления здесь наблюдались в существенных количествах самые разнообразные вторичные минералы урана: торбернит, *беккерелит* $(\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4)[(\text{UO}_2)_6\text{O}_2(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *казолит* $\text{Pb}(\text{UO}_2)[\text{SiO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, *соддит* $(\text{UO}_2)_2[\text{SiO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др. Возраст его около 610 млн лет.

Практическое значение. Интересно отметить, что уранинитовые руды, получавшиеся попутно с добычей серебра, до момента открытия супругами Кюри радия длительное время использовались лишь для изготовления желтой, оранжевой и черной красок. С 1900-х гг. для той же цели шли урановые отбросы после переработки этих руд на препараты радия. С середины XX в. в связи с разрешением проблемы освобождения и использования колоссальной внутриядерной энергии выявилась исключительная ценность этих руд.

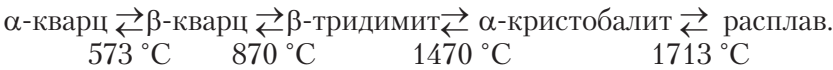
Радий в уранинитовых рудах содержится в количестве нескольких десятых долей процента по отношению к массе урана. Получаемые при обработке урановых руд препараты радия имеют разнообразное применение: в медицине при лечении злокачественных опухолей (радоном — продуктом распада радия), для чего применяются специальные приборы, называемые «радиопушками»; затем гамма-излучение радия используется для просвечивания с целью контроля дефектов в металлических отливках, железобетонных сооружениях и т. п.

12. Семейство кремнезема

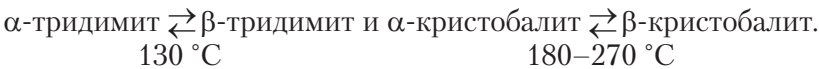
Минералы, входящие в это семейство, имеют один и тот же очень простой состав — SiO_2 . Они представляют собой ряд полиморфных модификаций. По кристаллическому строению эти минералы занимают совершенно особое положение среди окислов. Как мы потом увидим, их кристаллические структуры имеют прямое отношение к силикатам. На этом основании некоторые авторы эту группу минералов рассматривают в разделе силикатов. Но так как кварц по своей химической природе является типичным окислом, то мы, согласно принятой нами установке, должны его рассматривать в этом разделе.

Из относящихся сюда полиморфных модификаций SiO₂ четыре главные формы имеют самостоятельные названия: *кварц*, *тридимит*, *кристобалит* и *коэсит*. Их модификации, связанные переходами второго рода, принято обозначать с приставками греческих букв б и в¹. Особняком стоит наиболее высокобарическая модификация кремнезема — *стишовит*, образующийся при ударах метеоритов о земную поверхность. В природе существует также гидратированный кремнезем — опал SiO₂ · nH₂O, который мы рассмотрим особо.

Общая картина полиморфных превращений SiO₂ изображена на рис. 180 в виде *PT*-диаграммы состояния. Установлен следующий ряд энантиотропных превращений:



Кроме того, для тридимита и кристобалита в области низких температур в сильно переохлажденном состоянии известны также энантиотропные превращения:



Кристаллическая структура кварца, как и других полиморфных модификаций, исключая *стишовит* с октаэдрической координацией кремния, характеризуется той особенностью, что катион Si⁴⁺ всегда находится в *четверном* окружении ионов O²⁻ (рис. 181), расположенных по вершинам тетраэдра. Каждая вершина такого тетраэдра одновременно служит вершиной другого смежного тетраэдра. Таким образом, кристаллические структуры этих минералов состоят как бы из каркасов сцепленных друг с другом тетраэдров. Способ сцепления во всех модификациях один и тот же (через вершины тетраэдров), но ориентировка и общая симметрия

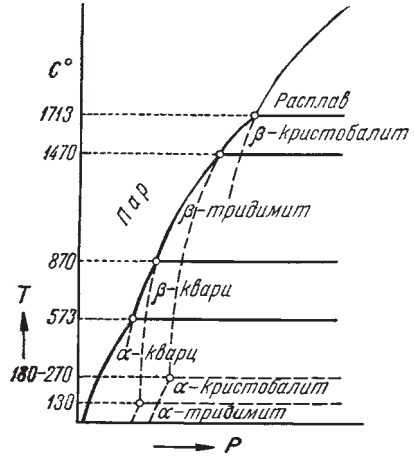


Рис. 180. Однокомпонентная система SiO₂. Кривые упругости паров различных модификаций показаны схематически. При каждой данной температуре более устойчива та модификация, у которой упругость пара меньше (т. е. кривая ближе к оси ординат)

¹ Некоторые авторы, в частности П. Ниггли, Ф. Ринне, А. Е. Ферсман и другие, придерживались обратного обозначения: более низкотемпературную модификацию α-кварц они обозначали как β-кварц, α-кристобалит — β-кристобалит и т. д.

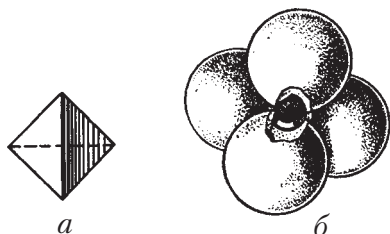


Рис. 181. Кристаллическая структура. *a* — тетраэдр, поставленный на ребро; вершины его являются центрами ионов кислорода в тетраэдрической группе SiO_4 (*b*), внутри которой располагается ион Si^{4+} . Масштаб для *a* и *b* один и тот же

в расположении их различны. В целом упаковка ионов кислорода не плотная: в каркасах имеются «пустоты» между тетраэдрами. В низкотемпературных модификациях они обладают малыми размерами, а в высокотемпературных, более «рыхло» построенных модификациях они крупнее. В прямой зависимости от этого находятся и удельные веса, а также показатели преломления.

Так как каждый ион кислорода является «мостиковым» — общим для двух смежных тетраэдров SiO_4 , то он всюду располагается между двумя ионами кремния, тогда как каждый ион Si^{4+} находится в чет-

верной координации ионов кислорода. Отсюда и координационные числа 2 и 4. При рассмотрении тетраэдров SiO_4 в рамках второго правила Полинга легко видеть, что каждый положительный ион Si^{4+} погашает лишь половину отрицательных валентных усилий каждого окружающего его иона O^{2-} , но так как каждый ион кислорода одновременно принадлежит другому тетраэдру, одновременно погашается и вторая половина его заряда. Таким образом, легко убедиться, что в целом химическая формула соединения будет SiO_2 .

α -КВАРЦ — SiO_2 . Эту устойчивую при низких температурах модификацию обычно называют просто кварцем; происхождение названия остается неизвестным. Кварц является одним из наиболее распространенных в земной коре и лучше всего изученных минералов.

Химический состав. Теоретическому составу, очевидно, отвечают бесцветные прозрачные разновидности. Из числа изоморфных примесей следует назвать Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} . Разности, окрашенные в молочно-белый или другой цвет, в виде механических примесей в разных количествах могут содержать газообразные, жидкие и твердые вещества: CO_2 , H_2O , углеводороды, NaCl , CaCO_3 , в ряде случаев включения мельчайших кристалликов рутила, актинолита и других минералов, видимых на глаз.

Сингония. Более высокотемпературная модификация β -кварца кристаллизуется в гексагональной сингонии, гексагонально-трапецоэдрическом в. с. L^66L^2 . Более устойчивая при температурах ниже 573°C (при атмосферном давлении) модификация α -кварца кристаллизуется в тригональной сингонии, тригонально-трапецоэдрическом в. с. L^33L^3 . Пр. гр. $P3_121(D_3^4)$ или $P3_221(D_3^3)$ (правая и левая энантиоморфные модификации). $a_0 = 4,904$, $c_0 = 5,397$. **Кристаллические структуры** довольно просты по структурной схеме. На рисунках 182 и 183 в одинаковом масштабе изображена кристаллическая структура β -кварца и проекции вдоль оси c на плоскость (0001). В каждом тетраэдре SiO_4 два кислородных иона распо-

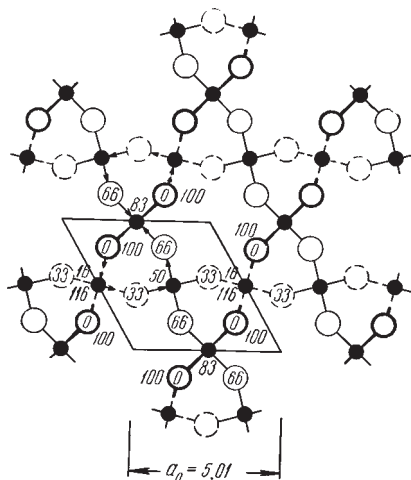


Рис. 182. Кристаллическая структура более высокотемпературной модификации β -кварца в проекции на плоскость (0001). Цифры означают относительные высоты ионов над плоскостью чертежа

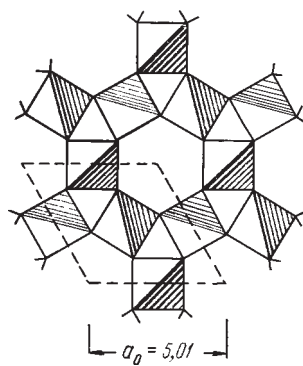


Рис. 183. Та же кристаллическая структура, что и на рис. 182, но в изображении в виде тетраэдров. Линиями различной степени жирности (на затененной стороне тетраэдров) показано относительное положение этих тетраэдров над плоскостью чертежа. Легко видеть, что тетраэдры, примыкающие к внутреннему шестиугольнику, расположены по винтовой оси шестого порядка (по двухходовому винту)

лагаются несколько выше, а другие два — несколько ниже, чем ион кремния. Группы тетраэдров лежат в трех слоях на различных высотах; их относительное положение над плоскостью чертежа показано линиями разной жирности и цифрами при кружках (рис. 182). Как можно заметить на рис. 183, тетраэдры образуют спирали, каждая из которых закручивается в одну и ту же сторону. Так называемые правые и левые кварцы тем и отличаются, что заворот этих спиралей происходит в правую или в левую сторону. Поворот вокруг шестерной оси на 60° и перенос на одну треть высоты элементарной ячейки вдоль оси c приводят к совпадению с прежней позицией тетраэдров (рис. 183).

Низкотемпературная модификация α -кварца по своей кристаллической структуре лишь несколько отличается от β -кварца. На рисунке 184 изображены их соотношения в проекции на плоскость (0001), причем показаны лишь ионы кремния. Как видим, при полиморфном превращении высокотемпературной модификации в низкотемпературную происходят небольшие смещения центров

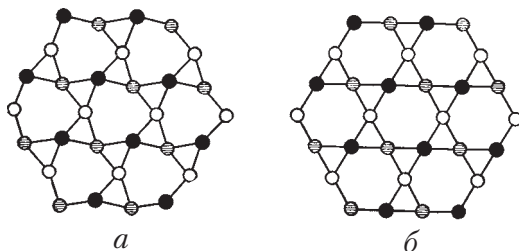


Рис. 184. Соотношения в кристаллических структурах β -кварца (а) и α -кварца (б). Показаны только ионы кремния, высотное положение которых отмечено различной степенью затененности кружков

кремнекислородных тетраэдров, в результате чего имеет место уплотнение решетки и понижение ее симметрии: шестерные оси превращаются в тройные. При этом тип связи между тетраэдрическими группами не меняется. В процессе превращения не происходит изменений в направлениях заворота спиралей (в правую или левую сторону).

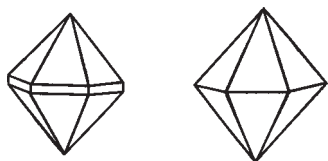


Рис. 185. Кристаллы β -кварца. Гексагональная дипирамида (справа) в комбинации с гексагональной призмой (слева)

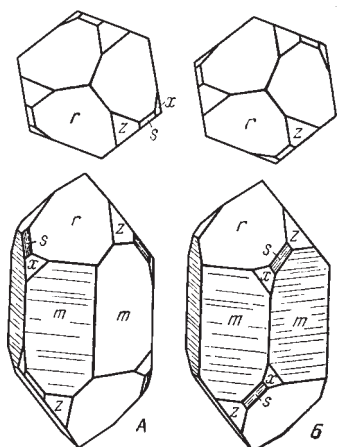


Рис. 186. Левый (а) и правый (б) кварц: $m \{10\bar{1}0\}$, $r \{10\bar{1}1\}$, $z \{01\bar{1}1\}$, $s \{11\bar{2}1\}$, $x \{51\bar{6}1\}$

чуют правый и левый кварц (рис. 186). Эти грани приурочены к ребрам призмы (через 120°), располагаясь вверху и внизу, но по разные стороны ребра.

Кроме явнокристаллических модификаций α - и β -кварца известны скрытокристаллические плотные разновидности, обладающие волокнистым строением: *халцедон* (волокна вытянуты вдоль одной из осей L^2) и *кварцин* (волокна вытянуты вдоль L^3), надежно отличимые друг от друга только по оптическим свойствам (в частности, по знаку удлинения).

Двойники наблюдаются весьма часто и по разным законам.

1. *Дофинейские* двойники (рис. 187) столь совершенно прорастают друг друга, что похожи на простые кристаллы, от которых они отличаются

Облик кристаллов. Кристаллы β -кварца, вернее, параморфозы α -кварца по нему, встречающиеся в богатых кремнеземом эффузивных породах (риолитах, кварцевых порфирах и др.) как ранние выделения из жидкой магмы, имеют облик гексагональной дипирамиды, причем грани призмы сильно укорочены или отсутствуют вовсе (рис. 185). Они обычно очень мелки, но в некоторых породах достигают 1–2 см в поперечнике. Низкотемпературный α -кварц в хорошо образованных кристаллах встречается только в пустотах или рыхлых средах. Известны отдельные кристаллы очень крупных размеров, до 1 и даже 40 т весом. Формы кристаллов хотя и весьма разнообразны, но чрезвычайно характерны по присутствию граней призмы $m \{10\bar{1}0\}$, часто с горизонтальной штриховкой, граней ромбоэдров $r \{10\bar{1}1\}$ и $z \{01\bar{1}1\}$, тригональной дипирамиды $s \{11\bar{2}1\}$, тригонального трапецоэдра $x \{51\bar{6}1\}$ и др. (рис. 186). Встречаются индивиды, в которых грани главных ромбоэдров одинаково развиты, и кристаллы в таких случаях принимают облик «гексагональной дипирамиды». Будучи протравленными, грани одного ромбоэдра остаются блестящими, другого — становятся матовыми. Фигуры травления также неодинаковы. По положению граней тригонального трапецоэдра $\{51\bar{6}1\}$ и дипирамиды $\{11\bar{2}1\}$ различают правый и левый кварц (рис. 186). Эти грани приурочены к ребрам призмы (через 120°), располагаясь вверху и внизу, но по разные стороны ребра.

сы тем, что грани трапецоэдра x наблюдаются в удвоенном количестве (рис. 188) и выводятся друг из друга поворотом вокруг вертикальной оси не на 120° , а на 60° . Грани призмы обоих индивидов сливаются, а грани ромбоэдра r совпадают с гранями ромбоэдра z (рис. 187). Оптические оси обоих индивидов параллельны, и потому двойниковое строение можно установить только путем травления (рис. 189а). Двойниковые швы извилистые.

2. *Бразильские* двойники (рис. 188) отличаются от дофинейских тем, что в них грани трапецоэдров, наблюдающиеся в двойном количестве, выводятся иначе: отражением в вертикальной плоскости. Двойниковое строение обнаруживается путем травления (рис. 189б). В отличие от строения дофинейских двойников, здесь мы наблюдаем прямолинейные двойниковые швы. Кроме того, бразильские двойники могут быть обнаружены и оптически.

3. *Японские* двойники по тригональной дипирамиде $\{11\bar{2}2\}$; индивиды наклонены друг к другу под углом $84^\circ 34'$.

Агрегаты. В пустотах широко распространены друзы кристаллов кварца (см. рис. 45), иногда в сростании с кристаллами других минералов. Сплошные же массы кварца представляют зернистые агрегаты. Строение плотных агрегатов легко устанавливается в тонких шлифах под микроскопом при скрещенных николях. Халцедон, обладающий скрытоволоконис-

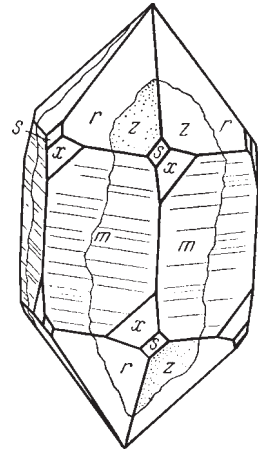


Рис. 187. Дофинейский двойник (схема). Границы между двумя индивидами заметны по сутурной линии

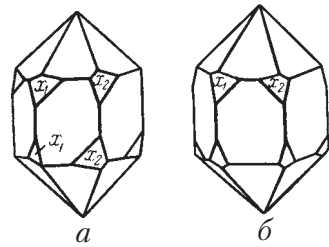


Рис. 188. Дофинейский (а) и бразильский (б) двойники (схема)

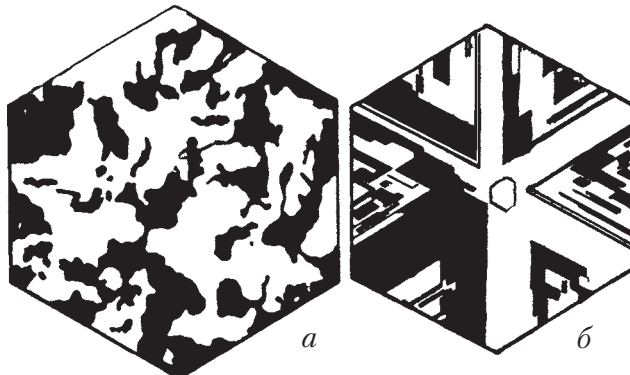


Рис. 189. Протравленные сечения кристаллов кварца (перпендикулярно оптической оси): а — дофинейский двойник; границы индивидов очень неправильные; б — бразильский двойник с прямыми границами двойниковых индивидов

тым строением, часто наблюдается в виде корок, почковидных форм или сферолитов, но чаще в виде желваков, носящих название кремней. Агаты (кремнистые жеоды) имеют концентрически-зональное строение, обусловленное перемежаемостью различно окрашенных слоев халцедона, иногда кварца. Центральные части жеод нередко сложены кристаллически-зернистым кварцем (см. рис. 47), иногда в виде щеток кристаллов.

Цвет кварца может быть самый различный, но обычно распространены бесцветные, молочно-белые и серые окраски. Прозрачные или полупрозрачные красиво окрашенные разновидности носят особые названия: 1) *горный хрусталь* — бесцветные водяно-прозрачные кристаллы; 2) *аметист* — фиолетовые разновидности; 3) *раухтопаз* — дымчатые прозрачные разновидности, окрашенные в сероватые или буроватые тона; 4) *морион* — кристаллы кварца, окрашенные в черный цвет; 5) *цитрин* — золотисто-желтые или лимонно-желтые кристаллы. Розовый кварц, не имеющий специального названия, окрашен, по всей вероятности, примесью Ti.

Кроме перечисленных прозрачных разновидностей кварца, наблюдаются явно аллохроматически окрашенные кристаллы кварца благодаря включениям посторонних минералов, также имеющие свои названия: *празем* — зеленоватый кварц с включениями иголок зеленого актинолита; *авантиорин* — желтоватый или буровато-красный кварц с мерцающим отливом, обусловленным мельчайшими включениями слюды, железной слюдки Fe_2O_3 и др.

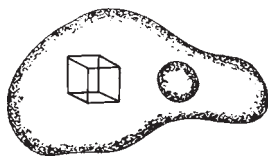


Рис. 190. Газовый пузырек и кристаллик галита в капельке жидкости, включенной в кварц. Увеличено

Широко распространенный в гидротермальных месторождениях молочно-белый цвет кварцевых масс в одних случаях обязан содержанию в них большого количества микроскопических жидкостей и газов. Почти всегда в жидких включениях наблюдается подвижной пузырек газа, по которому легко узнается жидкость, а иногда даже кристаллики NaCl (рис. 190). При нагревании при определенной температуре эти кристаллики растворяются, затем исчезают пузырьки газа и образуется однородная жидкая фаза.

При охлаждении она вновь становится неоднородной. Таким путем можно примерно установить, при какой температуре мог произойти захват этих жидких фаз в процессе кристаллизации кварца. В других случаях молочно-белый цвет кристаллов кварца обусловлен сильной трещиноватостью, возникшей при динамических воздействиях (подобно тому, как совершенно прозрачный лед при ударе молотком в поврежденном месте становится молочно-белым).

Халцедон чаще, чем кристаллический кварц, бывает окрашен в самые различные цвета и оттенки: молочно-серый, синевато-черный (сапфирин), желтый, красный, оранжевый (сердолик), коричневый, бурый (сардер), зеленый (плазма), яблочно-зеленый от соединений никеля (хризопраз), зеленый с красными пятнышками (гелиотроп) и др. Агаты или ониксы

сложены часто тончайшими различно окрашенными концентрически-зональными или плоскопараллельными слоями халцедона (рис. 191), могут иметь самые различные сочетания оттенков: черного с белым (арабский оникс), бурого с белым (сардоникс), красного с белым (карнеолоникс) и др.

Блеск кварца стеклянный, на изломе — слегка жирный, халцедона — восковой до матового. **Оптические константы.** Кварц оптически одноосный, положительный. $N_g = 1,553$ и $N_m = 1,544$. Он обладает способностью вращать плоскость поляризации в ту или другую сторону в зависимости от того, имеем ли мы дело с правым или левым кварцем.

Твердость 7. **Спайность** у большинства индивидов кварца отсутствует или весьма несовершенная по ромбоэдру. У кристаллов с высокой степенью совершенства кристаллического строения (так называемых моноблоков) спайность по ромбоэдру средняя до ясной. Излом раковистый. **Уд. вес** 2,5–2,8, для чистых разностей 2,65; β -кварц, обладающий менее плотной упаковкой, имеет несколько меньший удельный вес. **Прочие свойства.** Кварц способен пропускать ультрафиолетовые лучи. Обладает свойством пьезоэлектризации: под влиянием механических напряжений в нем возникают электрические заряды. Электрическими осями являются двойные, причем тот конец каждой двойной оси, который упирается в ребро, срезанное граниами трапецоэдра, электризуется отрицательно, а противоположный конец — положительно. Температура плавления кварца 1713 °С. При застывании расплава легко образуется кварцевое стекло (аморфный кварц), обладающее рядом особых свойств (кислотоупорностью, низким коэффициентом расширения, способностью пропускать ультрафиолетовые лучи и др.).

Диагностические признаки. Кристаллы кварца легко узнаются по характерным для них формам и штриховке, поперечной к удлинению. Кварц в плотных агрегатах устанавливается по высокой твердости, раковистому излому и отсутствию спайности.

Халцедон от похожих на него минералов (опала, смитсонита — $Zn[CO_3]$, скрытокристаллического флюорита и др.) отличается главным образом по твердости. Легко отличим также по оптическим свойствам.

П. п. тр. не плавится. С кислотами не реагирует, за исключением HF , с которой легко образует летучее соединение — SiF_4 . Поддается влиянию щелочей. На халцедон сильно действует KOH .

Происхождение и месторождения. Кварц, будучи широко распространен в природе, входит в состав самых различных по генезису горных пород и рудных месторождений.



Рис. 191. Агат — концентрически-зональный халцедон

1. Во многих интрузивных и эффузивных кислых *изверженных* породах он, так же как и полевые шпаты и слюды, является существенной составной частью (в гранитах, гнейсах, кварцевых породах и др.). Порфиновые кристаллы кварца в кислых эффузивных породах обладают кристаллически-зональным строением, часто содержат включения вулканического стекла.

2. В крупных кристаллах (раухтопаз, морион, аметист и др.) он встречается в пустотах среди *пегматитов* также в ассоциации с полевыми шпатами, мусковитом, иногда топазом, бериллом, турмалином и другими минералами. Часто наблюдаются закономерные сростания его с крупными индивидами калиевых полевых шпатов — ортоклаза или микроклина, напоминающие в приполюрованных штуфах еврейские письма. Характерно, что все эти включения кварца в каждом данном кристалле полевого шпата оптически ориентированы одинаково.

3. Как постоянный жильный минерал, и притом в значительных массах, кварц распространен в чрезвычайно многочисленных на земном шаре *гидротермальных* месторождениях в ассоциации с самыми различными минералами: касситеритом, вольфрамитом, золотом, молибденитом, пиритом, халькопиритом, турмалином, кальцитом, хлоритами и др. Почти всегда кварц содержит микроскопические включения газов, жидкостей и твердых минеральных веществ.

Агаты и ониксы в виде миндалин (секреций) самых различных форм и размеров широко распространены во многих эффузивных горных породах — мелафирах, базальтах, андезитах и др. (измененных пузыристых лавах). Образование их связано с проникновением концентрированных водных растворов кремнезема в заключительный этап гидротермальной деятельности среди этих пород.

4. При *экзогенных* процессах кварц и халцедон в виде тонкозернистых агрегатов образуются при просачивании и кристаллизации из холодноводных растворов кремнезема. При этом известны случаи образования в пустотах кристаллов кварца, например в трещинах среди окремненных приповерхностных процессах тех или иных пород (известняков, серпентинитов и др.).

Зато гораздо шире в этих условиях образуется халцедон. Наблюдались случаи его отложения после опала в пустотах между колломорфными выделениями последнего. Наиболее широко халцедон распространен в виде кремней в известняках, а также желваков в коре выветривания, напоминающих по внешнему виду миндалин и жеоды однородного халцедона гидротермального происхождения в изверженных эффузивных породах.

5. При *метаморфических* процессах кварц в значительных массах образуется при обезвоживании опалсодержащих осадочных пород с образованием так называемых яшм и слоистых роговиков (чрезвычайно тонкозернистых кварцевых и кварцево-халцедоновых пород).

Однако наибольший интерес как с минералогической, так и с практической точки зрения представляют жилы «альпийского» типа», образую-

щиеся в линзовидных трещинах, возникающих при метаморфизме и рассланцевании горных пород (см. рис. 60). В больших пустотах и трещинах («хрустальных погребках»), лишь частично выполненными минеральным веществом, стенки бывают усеяны выросшими прекрасно образованными, нередко крупными кристаллами кварца в сопровождении хлоритов, полевого шпата, рутила, брукита, кальцита и др. Эти жилы и сами кристаллы обладают многими характерными особенностями. Кристаллы горного хрусталя имеют самую различную ориентировку по отношению к стенкам пустот. Установлено, что эта ориентировка находится в зависимости от ориентировки породообразующих зерен кварца, обнаженных в стенках боковой породы и явившихся затравками для крупных кристаллов, выросших в пустоте. Кристаллы горного хрусталя с ненарушенным деформациями монокристаллическим строением (моноблоки) обладают наилучшими пьезоэлектрическими свойствами.

При процессах выветривания кварц является химически стойким минералом и потому накапливается в виде обломочных зерен в россыпях и осадочных породах (песчаниках, кварцитах).

Псевдоморфозы кварца были установлены по самым различным минералам: кальциту, бариту, гипсу, полевым шпатам, оливину и т. д., а также по животным и растительным остаткам.

Месторождения чрезвычайно многочисленны; укажем в качестве примеров лишь некоторые.

Из месторождений в России, представляющих большой минералогический интерес, следует отметить издавна известные *Мурзинские*, *Липовские*, *Шайтанские* и другие пегматитовые копи (к северо-востоку от Екатеринбурга), содержащие друзы великолепных кристаллов горного хрусталя, дымчатого кварца и аметиста в ассоциации с полевыми шпатами, турмалином, лепидолитом и др. Гидротермальные жилы с горным хрусталем высокого качества имеются на месторождении *Астафьевское* (Ю. Урал). «Альпийские жилы» с кварцевым пьезосырьем известны на Приполярном Урале (*Додо*, *Неройка*, *Пеленгичей*). Пегматитовые жилы с морионом и аметистом распространены в хребте *Адун-Чилон* (Забайкалье) и в других местах. Месторождения кварцевых жил с горным хрусталем известны также на Алдане (*Пережатное*). Хороший аметист находится в долине р. *Кедон* (Магаданская область) и в проявлении *Обман* (Алдан), цитрин — в *Ольховичном* месторождении (Приполярный Урал).

Сургучно-красные слоистые яшмы как поделочные камни распространены в Примагнитогорском районе (Урал). Широкой известностью пользуются равномерно окрашенная в зеленовато-серый цвет калганская яшма и разнообразные по рисункам яшмы Орского района (Ю. Урал).

Хорошие агаты встречаются на Тимане (*Чащын* мыс), на Охотском побережье (*Ольское* плато), на Камчатке (мыс *Тевы*) и на Чукотке (бассейны рек *Рывеем* и *Каненмывеем*). Месторождения цветных халцедонов

(сердолик, сардер) и агатов известны в виде богатых аллювиальных россыпей в Приамурье (*Норское* и *Бурундинское*).

Месторождения так называемого технического агата встречаются в Закавказье в *Ахалцихском* и других районах. В Армении известно *Иджеванское* месторождение поделочного агата. Генетически они связаны с покровами эффузивных пород.

Из иностранных месторождений благородных разновидностей кварца следует упомянуть о месторождениях *Бразилии* в Минас-Жерайс и *Уругвая* (главным образом аметист), *Мадагаскара* (горный хрусталь), *Швейцарских Альп* и т. д. Все эти месторождения большей частью представлены пегматитовыми или кварцевыми жилами альпийского типа. Лучшие агаты известны в месторождениях Индии, Бразилии, Уругвая, Германии (Оберштайн, Рейнланд и др.).

Практическое значение. Применение кварца и халцедона разнообразно.

1. Прозрачные красиво окрашенные разновидности этих минералов применяются в качестве поделочных камней для украшений.

2. Бесцветные горные хрустали употребляются для изготовления оптических приборов.

3. В точной механике некоторые разновидности этих минералов (особенно технический агат) широко используются для изготовления подпятников в механизмах, опорных призм, часовых камней и т. д.

4. В радиотехнике для изготовления пьезокварцевых пластинок как элементов стабилизаторов частот радиоволн, резонаторов и т. д. употребляются совершенно однородные недвойникованные кристаллы, обладающие ярко выраженными пьезоэлектрическими свойствами (моноблоки горного хрусталя); для этих целей пригодны кристаллы размерами не менее 3,5 см между противоположными гранями призмы. В настоящее время кристаллы пьезокварца в больших объемах выращиваются искусственно из растворов в щелочах; в качестве шихты при выращивании используется по возможности беспримесный природный кварц, требования к такому сырью также чрезвычайно высоки.

5. Из плавленного кварца изготавливается химическая посуда, отличающаяся огнеупорностью и кислотоупорностью, а также кварцевые лампы, применяющиеся в медицине для лечения ультрафиолетовым светом, для которого кварц (один из немногих минералов) прозрачен.

6. В стекольно-керамической промышленности для варки стекла и выделки фарфора и фаянса применяются чистые маложелезистые (до 0,002 %) кварцевые пески.

7. Применяется для производства карбида кремния — карборунда (SiC), обладающего высокой твердостью (выше, чем у корунда) и применяемого в качестве первоклассного абразивного материала.

8. Тонкие кварцевые пески применяются в пескоструйных аппаратах для полировки поверхностей металлических и каменных изделий, а также для распиловки горных пород и для ряда других целей.

9. Песчаники, состоящие из сцементированных окатанных зерен кварца, и их метаморфизованные разновидности — кварциты (горные породы) служат строительным материалом.

ТРИДИМИТ — SiO_2 . От греч. *тридимос* — тройной (назван вследствие часто наблюдаемых тройников). Более высокотемпературная модификация — β -тридимит гексагональной сингонии в области неустойчивых состояний легко переходит в более низкотемпературную, близкую к ней по кристаллической структуре модификацию, — α -тридимит ромбической сингонии. При атмосферном давлении α -тридимит с течением времени способен переходить в устойчивую форму — α -кварц. Превращение β -тридимита в β -кварц, т. е. модификацию хотя и гексагональной сингонии, но весьма существенно отличающуюся по кристаллической структуре, происходит гораздо медленнее и сопровождается значительным изменением объема и удельного веса (уд. вес β -кварца 2,51, β -тридимита — 2,26).

Кристаллы α -тридимита, более устойчивого при низких температурах, наблюдаются в виде псевдогексагональных пластинок (рис. 192) или чаще тройников (рис. 193) с углом между пластинками $35^\circ 18'$. Встречаются также розетковидные или черепитчатые агрегаты. **Цвет** α -тридимита белый, серовато-белый; иногда он бесцветный. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,473$, $N_m = 1,470$ и $N_p = 1,469$. **Твердость** 6–7. **Спайность** несовершенная. **Уд. вес** 2,30.

Встречается преимущественно в пустотах кислых эффузивных пород: в трахитах в Зигенгебирге (Германия), андезитах в Сан-Кристовале (Мексика), в продуктах извержений Везувия и т. д.

КРИСТОБАЛИТ — SiO_2 . Название дано по местности Сан-Кристовал (Мексика). Полиморфные модификации: более высокотемпературная — β -кристобалит кубической сингонии и низкотемпературная — α -кристобалит. Этот последний относится к тетрагональной сингонии, являясь в то же время псевдокубическим.

Кристаллы β -кристобалита обладают октаэдрическим обликом (рис. 194), реже они имеют кубическую или скелетную форму. Встречаются двойники по (111). **Цвет** молочно-белый. **Блеск** стеклянный. $N_m = 1,49$. **Твердость** 7. **Уд. вес** 2,27.

Легко получается при образовании кварцевого стекла, а также кристаллизуется при обжиге диносовых кирпичей. Встречается в быстро остывших эффузивных породах, часто совместно с α -тридимитом: в андезитах Сан-Кристовала (Мексика), лавах Майна в Рейнланде (Германия), Йеллоустонском парке

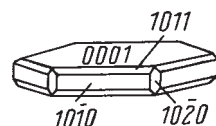


Рис. 192. Кристалл тридимита

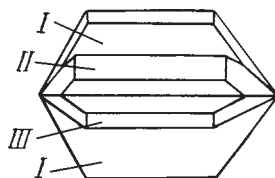


Рис. 193. Тройник тридимита

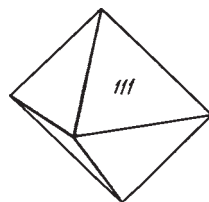


Рис. 194. Кристалл кристобалита

(США) — в виде шариков (сферолитов) до 1 мм в обсидиане (вулканическом стекле), а также в пустотах, иногда с наросшими пластинками тридимита на кристалликах кристобалита.

Известны и другие способы образования β -кристобалита, а именно при воздействии базальтовой магмы на кварцсодержащие осадочные породы (песчаники). Кристобалит в этих случаях образуется за счет кварца при высокой температуре. Подобные образования (бухиты) описаны, например, в глинистых песчаниках поздненеогенового возраста в Западной Грузии.

ОПАЛ — $\text{SiO}_2 \cdot aq$. Типичный твердый гидрогель. Происхождение названия неизвестно. Разновидности по физическим признакам: 1) *благородный опал*, обладающий опалесценцией; 2) *гидрофан* — легкая разновидность, сильно пористая, мутная в сухом состоянии и прозрачная в воде; 3) *гялит* — сталактитовые образования или шарики сферолитового строения.

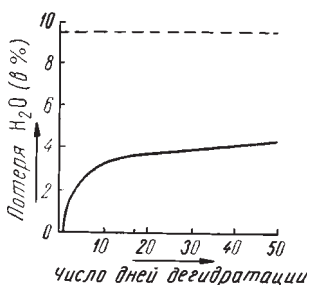


Рис. 195. Кривая обезвоживания опала (над H_2SO_4)

Химический состав очень непостоянный.

Содержание воды колеблется от 1 до 5, крайне редко достигая 34 %. Часть воды все опалы способны терять при высушивании в эксикаторе. Особенно быстро потеря ее происходит в первые дни (рис. 195). При нагревании одни опалы отдают главную часть воды до 100°C , другие — выше этой температуры ($100\text{--}250^\circ\text{C}$). Причины этой различной прочности связи воды полностью не выяснены.

Внутреннее строение опалов является весьма своеобразным: опал построен из полимеризованных нитей аморфного кремнезема с фрагментами более правильной структуры кварца, а нередко и тридимита. Нити свернуты или собраны в глобулы — шаровидные образования выдержанного размера диаметром порядка 1000 Е. Глобулы в свою очередь регулярным образом уложены в упаковку, по конфигурации близкую к плотнейшей кубической, иногда — гексагональной; в промежутках между глобулами размещается вода, которая их дополнительно связывает. Получающаяся регулярная структура по масштабу периодичности отвечает длинам волн видимого света и способна вызвать интерференционные явления, обеспечивающие столь ценный в ювелирно-поделочных опалах эффект опалесценции.

Морфологические особенности. Обычно наблюдается в плотных стеклоподобных массах с натечной внешней формой. Является главной составной частью некоторых организмов, слагая панцири диатомей, спикули губок, скелеты радиолярий, отчасти некоторых фораминифер и мшанок, для которых коллоидные растворы (золи) кремнезема служат пищей. Благодаря наличию кремнезема скелеты этих организмов в большинстве случаев прекрасно сохраняются в ископаемом состоянии даже в древнейших отложениях. Гидроокислы кремнезема входят также в состав

соломы злаков, твердых узловатостей в хвощах и особенно узлов бамбука и других растений, поглощающих золи кремнезема из почвы своими корнями. Золи кремнезема способны пропитывать отмершие стволы деревьев, и, отлагая опал, полностью их замещать с сохранением всех деталей строения («деревянистый опал»).

Цвет. Сам по себе опал бесцветен. Благодаря различным примесям, особенно содержащим железо и другие хромофоры, он бывает окрашен в различные оттенки желтого, бурого, красного, зеленого и черного цветов. **Блеск** стеклянный (у пористых масс восковой или матовый). Для полупрозрачных разностей характерна цветовая игра — опалесценция (происхождение названия этого явления связано именно с этим минералом). $N = 1,40-1,46$.

Твердость 5–5,5 (у разностей, очень бедных водой, поднимается до 6). Хрупок. **Уд. вес** 1,9–2,5 (зависит от содержания воды и от количества адсорбированных тяжелых веществ).

Диагностические признаки. Для плотных опалов характерны стеклообразный вид и натечные формы масс, сплошные корки. По внешним признакам опал имеет много общего с халцедоном. Он отличается меньшей твердостью и содержанием воды.

П. п. тр. не плавится, но часто сильно растрескивается. В закрытой трубке выделяет воду. В кислотах не разлагается. Довольно легко растворяется в КОН и HF. Обезвоженный опал растворяется в соде с шипением (вследствие выделения CO_2).

Происхождение и месторождения. Опал нередко отлагается из *гидротермальных* источников и гейзеров в вулканических областях в виде накипи (кремнистый туф, гейзерит), иногда в виде белых просвечивающих натечков с перламутровым отливом. Распространен также в пустотах и трещинах среди эффузивных горных пород, иногда в виде жезд и миндалин.

Однако в главной массе он образуется в экзогенных условиях при разложении силикатов в процессе *выветривания* самых различных по составу горных пород, но чаще ультраосновных. Кремнезем, освобождающийся при распаде кристаллических структур силикатов, переходит первоначально в золь, при коагуляции которого выпадает в зоне элювия в виде желваков натечной формы или отлагается метасоматическим путем, часто совместно с гидроокислами железа, алюминия и других элементов, на различных коренных горных породах.

Огромные массы опала образуются *осадочным* путем в виде пластов в процессе коагуляции приносимых речными водами зелей кремнезема в прибрежных зонах морских бассейнов. К ним принадлежат так называемые опоки, трепелы, диатомиты, кизельгур (кремневая мука) и т. д., представляющие собой рыхлые или тонкопористые, иногда более или менее крепкие породы, на поверхности часто превращенные в мелоподобные массы вследствие механического действия замерзающей воды, пропитывающей их.

Следует упомянуть, наконец, об окаменяющей роли растворов кремнезема при метасоматозе растительных остатков и, в частности, стволов

деревьев. Каким бы путем ни образовался опал, он в конце концов постепенно переходит в халцедон или кварц.

Осадочные опалсодержащие породы (опоки, трепелы и диатомиты) особенно широким распространением пользуются в неогеновых мелководных отложениях в Ульяновской, Саратовской и других областях Европейской части России, а также вдоль восточного склона Уральского хребта и в других местах. Из иностранных месторождений следует упомянуть о месторождениях Богемии, Италии, Ливии (Триполи, откуда происходит название трепел) и др. Месторождения благородных опалов известны на южном склоне Карпат, близ Кошице (в пустотах изверженной породы — андезита), в Австралии — Новый Южный Уэллс и Квинсленд (в песчаниках, занимающих огромную площадь) и в других местах.

Практическое значение. Благородные опалы употребляются как поделочные камни. Трепел применяется для полировки металлов, камней и для других целей. Кизельгур идет для изготовления фильтров, керамики, выделки легких кирпичей и для других целей.

Обобщение. Таким образом, все природные модификации, за исключением опала и лешательерита (аморфного кварцевого стекла), характеризуются кристаллическими структурами, представляющими собой каркасы кремнекислородных тетраэдров, соединенных друг с другом вершинами, т. е. каждый ион кремния окружен четырьмя ионами кислорода, а каждый ион кислорода связывает два иона кремния. Отличие в структурах заключается в пространственной ориентировке этих тетраэдров и в самом узоре каркаса. Особенности кристаллических структур обуславливают и физические свойства минералов (табл. 9).

Таблица 9

Важнейшие свойства различных модификаций SiO_2

Модификация	Сингония	Уд. вес	Коэффициент преломления		
			N_g	N_m	N_p
Стекло (кварцевое)	—	2,204	—	1,460	—
β -кристобалит	Кубическая	2,21	—	—	—
α -кристобалит	Тетрагональная	2,27	—	1,487	1,484
β -тридимит	Гексагональная	2,26	—	—	—
α -тридимит	Ромбическая	2,30	1,473	1,470	1,469
β -кварц	Гексагональная	2,51	—	—	—
α -кварц	Тригональная	2,655	1,553	1,544	—
Опал	—	1,9–2,5	—	1,44	—

КЛАСС 2. ГИДРООКСИЛЫ, ИЛИ ОКИСЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОКСИЛ

Наибольшее значение среди относящихся сюда минералов имеют так называемые гидраты, или гидроокислы, т. е. соединения металлов с гидроксильной группой OH , полностью или частично заменяющей ионы кислорода в окислах. Например, окислу магния (MgO) отвечает $\text{Mg}(\text{OH})_2$, окислу алюминия (Al_2O_3) соответствует $2\text{AlO}(\text{OH})$ или $2\text{Al}(\text{OH})_3$ и т. д.

Большинство подобных соединений кристаллизуется в слоистых структурах, характеризующихся гексагональной или близкой к ней плотнейшей упаковкой ионов $(\text{OH})^{1-}$. Этим объясняются многие общие физические свойства этих минералов. Оптимальными катионами для соединений со слоистой структурой являются Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} .

1. Группа брусита

Данная группа представлена гидратами двухвалентных металлов Mg , Fe , Mn , кристаллизующихся в тригональной или гексагональной сингонии. Здесь мы рассмотрим лишь один брусит.

БРУСИТ — $\text{Mg}[\text{OH}]_2$. **Химический состав.** MgO — 69 %, H_2O — 31 %. В виде изоморфных примесей иногда присутствуют Fe (железный брусит) и Mn (марганцовистый брусит).

Сингония тригональная; дитригонально-скаленоэдрический в. с. $L^3_6 3L^2_3 PC$. Пр. гр. $R\bar{3}m(D^5_{3d})$. $a_0 = 3,125$; $c_0 = 4,72$. **Кристаллическая структура** типичная слоистая. В ней в качестве аниона участвует дипольная гидроксильная группа $[\text{OH}]^{1-}$. В кристаллической структуре эти группы уложены по принципу плотнейшей гексагональной упаковки (рис. 196) и образуют пачки. Каждая пачка состоит из двух плоских слоев, сложенных ионами гидроксила параллельно плоскости (0001) . Между этими слоями лежит лист из катионов Mg^{2+} . Последние занимают *все октаэд-*

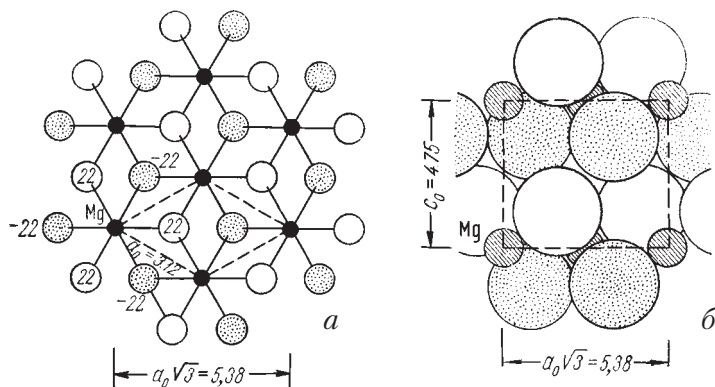


Рис. 196. Кристаллическая структура брусита: *a* — проекция структуры на плоскости (0001) . Полые кружки (OH) располагаются выше, а покрытые точками — ниже слоя катионов Mg^{2+} ; *б* — вид двух насыщенных валентностями пачек, каждая из которых состоит из двух слоев гидроксильных ионов и заключенного между ними слоя ионов магния

рические пустоты между двумя слоями ОН, т. е. каждый ион Mg располагается между шестью гидроксильными анионами, будучи связан с тремя ионами $[\text{OH}]^{1-}$ одного слоя и тремя ионами $[\text{OH}]^{1-}$ другого слоя. Октаэдры, центрированные магнием, связываются через общие боковые (наклонные) ребра с тремя соседями каждый, образуя катионный слой. Октаэдрические слои с Mg^{2+} следуют через один, чередуясь со слоями незанятых октаэдров; совершенная спайность проходит между заполненными октаэдрами слоями, сцепленными друг с другом слабыми остаточными силами связи. **Облик кристаллов.** Наблюдающиеся кристаллы обладают толстотаблитчатым обликом. Обычны листоватые талькоподобные агрегаты. Встречаются также образования почковидной и гроздевидной формы.

Цвет брусита белый, изредка зеленоватый, голубой или бесцветный. **Блеск** его в изломе стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый. $N_g = 1,580$ и $N_m = 1,559$.

Твердость 2,5. **Спайность** весьма совершенная по $\{0001\}$. Тонкие отщепляемые листочки гибки. **Уд. вес** 2,3–2,4.

Диагностические признаки. Похож на тальк — $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$, пирофиллит — $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$ и гиббсит — $\text{Al}[\text{OH}]_3$. Легче всего отличается от них по легкой растворимости в HCl.

П. п. тр. не плавится. Накаленный, светится ярким светом. В кислотах легко растворяется без вскипания. В запаянной трубке выделяет воду.

Происхождение. Образуется при гидролизе растворенных соединений магния в резкощелочной среде. Часто встречается в виде тонких жилок и примазок по трещинам в серпентинитах — продуктах гидротермального изменения богатых магнием ультраосновных изверженных пород (дунитов, перидотитов). Ассоциирует с серпентином, гидрокарбонатами магния, арагонитом и др. Наблюдается иногда в доломитизированных известняках с кальцитом, гидромагнезитом и периклазом, нередко в псевдоморфозах по нему, имеющих, вероятно, гидротермальное происхождение. Имеются указания также на находки его в сильнощелочных почвах.

В поверхностных условиях в более кислых средах брусит легко карбонатизируется.

Практическое значение. В случае наличия больших масс может представлять интерес как сырье для получения магния.

Встречается во всех массивах невыветрелых серпентинитов Урала, Кавказа и Сибири. Волокнистая асбестовидная разновидность — немалит — известна в *Баженовском* (г. Асбест, к востоку от Екатеринбурга) и *Ак-Довурак* (Тува) месторождениях хризотил-асбеста, в *Белом Осыттище* в долине р. Лаба в Краснодарском крае среди гидротермально измененных дунитов.

2. Группа гиббсита

Сюда относятся так называемые тригидраты некоторых трехвалентных металлов. Наиболее распространен в природе $\text{Al}[\text{OH}]_3$. Гидрат окисного

железа $\text{Fe}[\text{OH}]_3$, образующийся в первые моменты при гидролизе солей этого металла, неустойчив и быстро подвергается обезвоживанию. Ион Fe^{3+} в небольших количествах иногда входит лишь изоморфно в состав $\text{Al}[\text{OH}]_3$. В гидратах алюминия также в виде изоморфной примеси присутствует Ga^{3+} в значительно повышенных против кларка количествах.

ГИББСИТ — $\text{Al}[\text{OH}]_3$. Назван в честь минералога из США Д. Гиббса (1776—1833). Впервые был установлен в XIX столетии на Урале. Синоним: гидраргиллит, от греч. *гидор* — вода и *аргиллос* — белая глина.

Химический состав. Al_2O_3 — 65,4 %, H_2O — 34,6 %. В виде изоморфной примеси устанавливаются Fe_2O_3 (до 2 %), а также Ga_2O_3 (до 0,006 %). Химические анализы часто обнаруживают почти полное совпадение состава с теоретической формулой.

Сингония моноклинная; призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $P2_1/n(C_{2h}^2)$. $a_0 = 8,624$; $b_0 = 5,060$; $c_0 = 9,700$, $\beta = 94^\circ 34'$. **Кристаллическая структура** слоистая, близкая к искаженной структуре брусита. Некоторые особенности ее обусловлены тем, что ион алюминия по сравнению с ионом магния обладает большим зарядом и меньшей величиной ионного радиуса. В гиббсите, так же как и в брусите, каждая пачка состоит из двух слоев плотно упакованных гидроксильных ионов, между которыми располагается слой катионов Al^{3+} (рис. 197). Так как заряд иона алюминия больше, чем заряд иона магния, то для нейтрализации отрицательного заряда гидроксильных ионов требуется меньшее число катионов Al^{3+} . Поэтому катионы Al^{3+} занимают не все октаэдрические пустоты между слоями OH , как это имеет место в брусите, а только две трети их.

В связи с этим ионы Al^{3+} располагаются не в виде центрированных гексагонов, как в структуре брусита, а по корундовому мотиву в виде простых

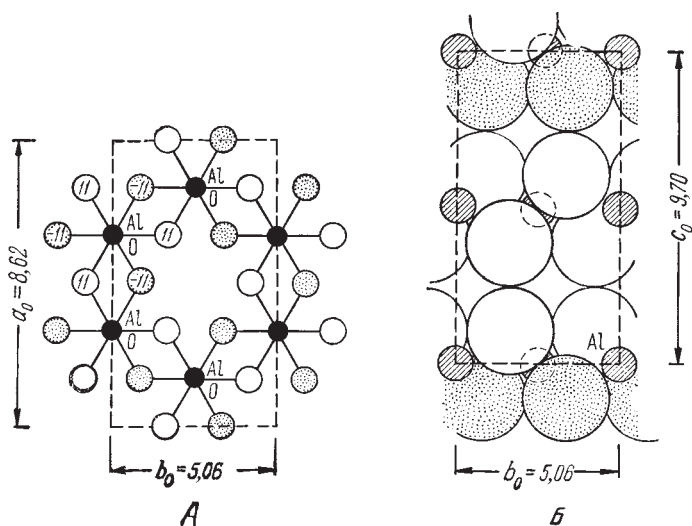


Рис. 197. Кристаллическая структура гиббсита

шестиугольников (ср. расположение черных точек на рис. 196 и 197). Если оконтурить такой шестиугольник, то легко видеть, что на него в пачке структуры брусита приходится шесть гидроксильных ионов и три полных иона Mg^{2+} (один центральный ион плюс шесть периферических, каждый по $\frac{2}{6}$ валентности), т. е. формула гексагона будет $Mg_3[OH]_6$. Для структуры же гиббсита, при том же числе гидроксильных ионов, в формуле гексагона будет только два иона Al^{3+} , т. е. она будет иметь вид $Al_2[OH]_6$. Различие заключается также в способе сочленения пачек друг с другом: в то время как в структуре брусита каждый ион $[OH]^{-1}$ приурочивается к центру между тремя ионами $[OH]^{-1}$ следующего слоя, в структуре гиббсита каждый ион $[OH]^{-1}$ одного слоя противостоит каждому иону $[OH]^{-1}$ следующего слоя (см. правые части рис. 196 и 197).



Рис. 198.
Кристалл
гиббсита

Облик кристаллов шестиугольно-таблитчатый (рис. 198). Распространены сложные двойниковые сростки по нескольким законам, обычно по (100) и (110). Чаше наблюдается в лучисто-листовых агрегатах, иногда в виде сферолизовых корок или в виде бобовидных или шаровидных конкреций. В главной же своей массе на земной поверхности распространен в тонкочешуйчатых или скрытокристаллических массах.

Цвет гиббсита белый или он слабо окрашен в сероватый, зеленоватый и красноватый оттенки. Блеск стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый. $N_g = 1,587$, $N_m = 1,566$ и $N_p = 1,566$.

Твердость 2,5–3,5. **Спайность** весьма совершенная по базопинакоиду {001}. **Уд. вес** 2,43. **Прочие свойства.** При нагревании сначала превращается в бёмит — $AlOOH$, затем, при прокаливании до $950^\circ C$, в $\gamma-Al_2O_3$ (кубической структуры типа шпинели).

Диагностические признаки. Для гиббсита характерными признаками являются следующие: весьма совершенная спайность, стеклянный блеск и малый удельный вес. От похожего на него диаспора отличается по твердости (у диаспора 6–7). От слюды отличается по удельному весу и оптическим свойствам (слюды оптически отрицательны).

П. п. тр. не плавится; выделяя ОН, белеет и становится непрозрачным. Гидроксил при этом теряется в два этапа: 1) при температуре $196\text{--}202^\circ$ (превращение в бёмит); 2) при температуре $510^\circ C$ (дальнейшая дегидратация). Прокаленный, будучи смочен раствором Со, окрашивается в ярко-синий цвет. Как и гидраты других металлов, переходит в раствор в солянокислой вытяжке.

Происхождение и месторождения. Образуется при разложении и гидролизе алюминийсодержащих силикатов отчасти при *гидротермальных* процессах (при сравнительно низких температурах), но главным образом при *экзогенных* процессах выветривания, и притом преимущественно в условиях жаркого климата в тропических и субтропических странах.

Гиббсит гидротермального происхождения встречается сравнительно редко и в очень небольших количествах. Он наблюдается в некоторых

эндогенных месторождениях как один из последних минералов, образовавшихся из низкотемпературных гидротермальных растворов.

При процессах выветривания в жарких странах гидраты глинозема, в том числе и гиббсит, образуются обычно совместно с гидратами железа. Гиббсит в значительно больших количествах присутствует в так называемых *латеритах*¹, т. е. продуктах выветривания, широко распространенных в пределах современных тропических стран в виде покрова на коренных горных породах и состоящих в основном из гидроокислов, содержащих Fe_2O_3 и в меньшей степени Al_2O_3 и SiO_2 . Он наблюдается и в *бокситгах*, состоящих преимущественно из гидратов Al и образующихся также *осадочным* путем в водных бассейнах, очевидно, при размыве коры выветривания горных пород.

Образование бокситов для ряда месторождений приписывают также процессам разложения известняков и доломитов в экзогенных условиях, допуская, что глинистые остатки от выщелачивания могли в щелочной среде подвергаться дальнейшему разложению с выносом освободившегося кремнезема.

При процессах регионального метаморфизма гиббсит, обезвоживаясь, переходит в диаспор, а в более глубинных условиях — в корунд (наждак) или, в присутствии SiO_2 , — в силикаты алюминия, или алюмосиликаты.

Как спутник диаспора гиббсит установлен в месторождениях боксита в *Тихвинском* районе Ленинградской области и в других местах. Кристаллы гиббсита до 5 см в поперечнике, имеющие минералогическое значение, были встречены среди гидротермальных образований в *Шишимских* и *Назямских* горах в Златоустовском районе (Ю. Урал) среди метаморфических сланцев, а также в виде продуктов изменения нефелина в пегматитах *Вишневых* гор (Ср. Урал).

Практическое значение. Гиббсит, так же как и диаспор и бёмит, входящие в состав бокситов, является источником глинозема, из которого, как известно, выплавляется один из наиболее легких металлов — алюминий. Для этих целей используются бокситы с содержанием кремнезема не выше 10–15 %.

В химической промышленности применяются маложелезистые (светлой окраски) бокситы с целью получения солей алюминия, главным образом сульфатов. Более низкие сорта бокситов используются для производства абразивов (алунда и алоксита). Из них изготавливаются также огнеупоры для высокотемпературных печей (температура плавления выше 2000 °С). Возрастает применение специальных сортов бокситов в качестве адсорбента при очистке нефтяных и растительных масел, для изготовления красок, в качестве катализаторов и пр.

¹ «Латер» — кирпич (продукты выветривания по своему цвету напоминают хорошо обожженный кирпич).

САССОЛИН — $V[OH]_3$. **Сингония** триклинная; пинакоидальный в. с. Наблюдается в тонкочешуйчатых, шестигранно-таблитчатых бесцветных или слабоокрашенных кристалликах. **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый. Оптически отрицательный. $N_g = 1,459$, $N_m = 1,456$ и $N_p = 1,340$.

Твердость 1. Спайность весьма совершенная по $\{001\}$. **Уд. вес** 1,48. Легко плавится. Пламя окрашивает в зеленый цвет. В холодной воде растворяется плохо, обладает слабосолоноватым холодящим вкусом.

Выделяется в виде белых выцветов как продукт деятельности фумарол в вулканических районах: в больших количествах на о. *Вулкано* (Липарские острова, у северо-восточного конца о. Сицилия), в трещинах вулкана *Авача* на Камчатке и других местах. Впервые был найден в *Сассо* в Тоскане (Италия). В растворенном состоянии гидрат бора часто устанавливается в нефтяных водах и в выбросах грязевых вулканов (на Керченском полуострове и на Кавказском побережье Каспийского моря).

3. Группа лепидокрокита-гётита

Сюда относятся так называемые моногидраты трехвалентных металлов. Al, Fe, Mn и Co. Эти соединения диморфны; кристаллизуются оба полиморфа в ромбической сингонии.

К подгруппе лепидокрокита ($FeOOH$) относится его алюминиевый аналог — бёмит ($AlOOH$), а к подгруппе гётита ($HFeO_2$) — диаспор (AlO_2). Здесь же опишем манганит, эмпирическая формула которого аналогична указанным соединениям, хотя по остальным признакам он имеет мало общего с ними.

БЁМИТ — $\gamma-AlOOH$. Назван по фамилии немецкого минералога И. Бёма (1857—1938), установившего путем рентгенометрических исследований присутствие этого минерала в боксите, сходного по кристаллической структуре с лепидокрокитом ($FeOOH$).

Химический состав такой же, как диаспора. Al_2O_3 — 84,97 % (по формуле). Содержит также SiO_2 , Fe_2O_3 (по-видимому, в виде механической примеси опала и гидроокислов железа), а также Ga_2O_3 .

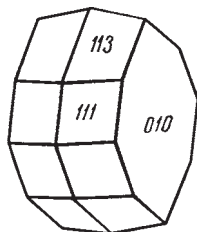


Рис. 199. Кристалл бёмита из Вишневых гор (по Э. М. Бондштедт-Куплетской)

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. Пр. гр. *Amam* (D_{2h}^{18}). $a_0 = 3,78$; $b_0 = 11,8$; $c_0 = 2,85$. Кристаллическая структура аналогична структуре лепидокрокита и описана ниже. **Облик кристаллов.** В трещинах и порах среди боксита, а также продуктов разложения нефелина устанавливается в виде очень мелких пластинчатых или чечевицеобразных кристалликов (рис. 199), представленных обычно комбинациями (010) , (111) , (113) , $\{110\}$ и др. Характерно, что грани $\{010\}$ являются блестящими, а грани остальных форм матовыми. Обычно же распространен в виде

скрытокристаллической массы или в колломорфных образованиях (в бокситах).

Цвет. Бесцветный или белый с желтоватым оттенком. Средний показатель преломления для скрытокристаллических разновидностей равен 1,640–1,645.

Твердость 3,5. Спайность совершенная по {010}. **Уд. вес** 3,01–3,06. При прокаливании превращается в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (кубическую модификацию, кристаллизующуюся в структуре шпинели).

Диагностические признаки. Ввиду ничтожности размеров кристалликов наиболее надежно устанавливается рентгеновским методом. От диаспора отличается меньшим показателем преломления и более низкой твердостью.

П. п. тр. не плавится, белеет и расщепляется по спайности. В стеклянной трубке выделяет воду. В кислотах нерастворим.

Происхождение и месторождения. Некоторое время бёмит был известен лишь в *экзогенных* месторождениях боксита (см. гиббсит). Он встречается в древней коре выветривания в *Яковлевском* месторождении (КМА) в ассоциации с каолинитом на метаморфических сланцах железо-магнезиально-глиноземистого состава. Позже он был установлен как низкотемпературный гидротермальный минерал в виде мелких кристалликов (см. рис. 199) в пустотах среди пегматитов щелочных пород в *Вишневых горах* (Ср. Урал) в ассоциации с водяно-прозрачным гиббситом на игольчатых кристаллах цеолита (натролита). Он образовался, по-видимому, в результате гидротермального изменения нефелина.

ЛЕПИДОКРОКИТ — $\gamma\text{-FeOОН}$. От греч. *лепидос* — пластинка, *крос* — шафран. Синоним: рубиновая слюдка.

Химический состав тождествен составу гётита. Согласно имеющимся анализам, примесей гораздо меньше, чем в гётите. Так же как и для гётита существуют различия, содержащие адсорбированную воду (в тонкокристаллических колломорфных массах), носящие название гидрелепидокрокита — $\text{FeOОН} \cdot aq$.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. Пр. гр. *Атам*(D_{2h}^{17}). $a_0 = 3,87$; $b_0 = 12,51$; $c_0 = 3,06$. **Кристаллическая структура.** Как можно видеть на рис. 200, катионы Fe^{3+} находятся в шестерном окружении ионов кислорода (не показаны лишь передний и задний анионы). Последние располагаются по вершинам искаженных октаэдров, связанных между собой в цепи, вытянутые параллельно оси *a*. Эти цепи боковыми связями (через ребра октаэдров) соединены друг с другом в непрерывные двойные слои параллельно (010), т. е. перпендикулярно плоскости чертежа (в вертикальном направлении). Как изображено на рис. 200, такие двойные слои соединены друг с другом слабыми водородными связями в виде непрерывных зигзагообразных шнурков: —O—H—O—H—O—. Каждый примыкающий к H-ионам анион O^{2-} , с одной стороны, связан с двумя катионами Fe^{3+} , получая от них по $1/2$ валентности, с другой — с двумя H-катионами, в результате чего имеет место полное насыщение его валентности.

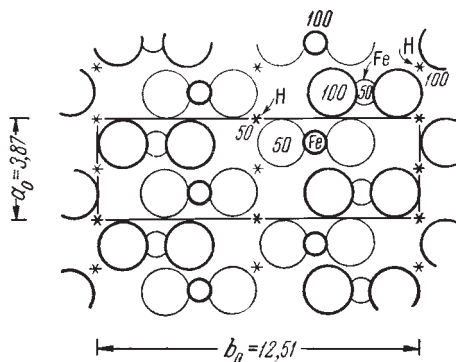


Рис. 200. Кристаллическая структура лепидокрокита — FeOON. Крупные кружки — ионы кислорода, малые кружки — ионы Fe³⁺. Звездочками показаны вероятные положения иона H⁺

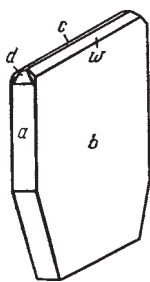


Рис. 201. Кристалл лепидокрокита: $a \{100\}$, $b \{010\}$, $c \{001\}$, $d \{201\}$, $w \{031\}$

Что касается анионов O²⁻, расположенных внутри двойных слоев (рис. 200), то их валентность также полностью удовлетворяется долями валентностей, отдаваемых катионами Fe³⁺ (каждый анион O окружен четырьмя катионами Fe). Таким образом, в строении структуры лепидокрокита принимают участие два типа ионов кислорода, и формулу этого минерала поэтому приходится писать в виде FeOON. Гидроксильные ионы как таковые отсутствуют в структуре. В структуре же гётита (HFeO₂) все кислородные ионы химически эквивалентны. Упаковка

ионов в структуре лепидокрокита менее плотная, что сказывается в меньшем его удельном весе. **Облик кристаллов.** Лепидокрокит встречается в виде пластинчатых по (010) кристалликов в пустотах (рис. 201) но чаще в виде тонкочешуйчатых или волокнистых агрегатов. Наблюдались и почковидные агрегаты на стенках жеод.

Цвет лепидокрокита темно-красный до красновато-черного; иногда с золотистым оттенком (в чешуйчатых массах). **Черта** оранжевая или кирпично-красная. **Блеск** алмазный. В тонких шлифах прозрачен. $N_g = 2,51$, $N_m = 2,20$ и $N_p = 1,94$.

Твердость 4. Спайность весьма совершенная по {010} и совершенная по {001}. **Уд. вес** 4,09–4,10.

Диагностические признаки. Часто ошибочно принимают за гематит, особенно в плотных агрегатах. Отдельные пластинки лепидокрокита легко узнаются по форме кристалликов, просвечиваемости их красным цветом, оранжево-красной или красной черте и малому удельному весу (отличие от гематита).

П. п. тр. не плавится; при высоких температурах становится черным, магнитным. В стеклянной трубке выделяет воду. В HCl растворяется.

Происхождение и месторождения. Лепидокрокит в виде пластинчатых кристалликов (рубиновой слюдки) иногда наблюдается как один из наиболее поздних минералов гидротермальных месторождений, например, в Зигене в Вестфалии (Германия), в жильных железорудных месторождениях Ангаро-Илимского района (в пустотах тонких кварцевых прожилков) и в других случаях. Гораздо чаще он наблюдается в виде

концентрических слоев чешуйчатых агрегатов в экзогенных бурых железняках или на стенках жеод поверхностного происхождения: в *Полептаевских* месторождениях (к юго-западу от Челябинска), в окрестностях *Липецка* и в других местах.

Как по данным микроскопических исследований, так и по данным рентгенометрического изучения продуктов, образующихся при систематическом нагревании, оказывается, что лепидокрокит способен переходить в гётит. Условия, при которых происходят эти превращения, а также условия образования в природе различных модификаций моногидрата окиси железа еще не изучены. Вероятно, здесь играет роль степень кислотности среды (рН), при которой происходит образование гидратов окиси железа.

ДИАСПОР — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. От греч. *диаспор* — рассеяние (некоторые образцы при нагревании, растрескиваясь, распадаются на мелкие частички). Впервые установлен еще в позапрошлом столетии на Урале.

Химический состав. Al_2O_3 — 85 %, H_2O — 15 %. Известны разновидности, содержащие в виде изоморфной примеси Fe_2O_3 (до 7 %), Mn_2O_3 (Mn-диаспор), Cr_2O_3 (до 5 %) и SiO_2 (до 4 %). Устанавливается также повышенное содержание Ga_2O_3 (до нескольких сотых процента).

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pbnm(D_{2h}^{16})$. $a_0 = 4,40$; $b_0 = 9,36$; $c_0 = 2,84$. **Кристаллическая структура** изображена на рис. 202. Она характеризуется плотной гексагональной упаковкой ионов O^{2-} , причем ионы Al^{3+} размещаются в октаэдрических пустотах, т. е. между шестью ионами O. Каждый ион кислорода связан с тремя ионами Al, т. е. координационные числа для Al и O те же, что и в кристаллической структуре рутила (6 и 3). Протоны H^+ располагаются, вероятно, между парами ионов кислорода (рис. 202) и в силу совершенной ничтожности своих размеров не требуют какого-либо особого пространства в кристаллической структуре. Таким образом, практически структура диаспора сложена ионами Al и O в отношении 1 : 2 (как в рутиле). Сходство с рутилом, как показал Н. В. Белов, заключается и в самих структурах этих минералов, с той разницей, что в диаспоре (гётите) вместо одинарных колонок из структуры рутила вдоль оси *c* тянутся двоянные колонки — фрагменты

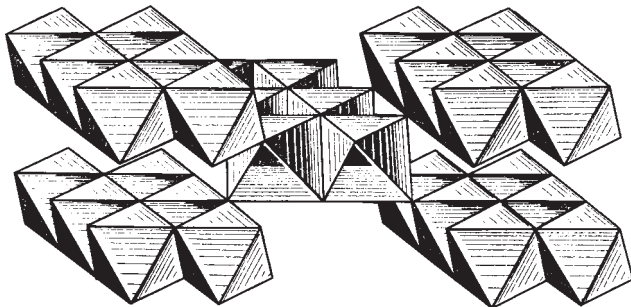


Рис. 202. Кристаллическая структура диаспора в полинговских полиэдрах

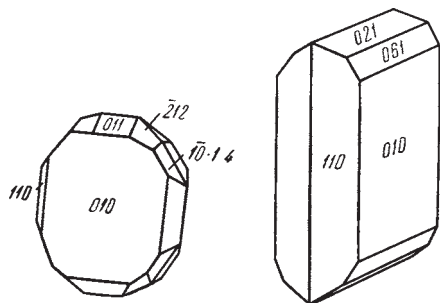


Рис. 203. Кристаллы диаспора.
В левой фигуре вторая ось направлена
к наблюдателю

плотнейшей упаковки. Этим объясняются дощевидный облик кристаллов, спайность и коленчатые двойники с углом около 122° .

Облик кристаллов. Встречающиеся кристаллы имеют тонкопластинчатые, иногда таблитчатые по (010) формы (рис. 203), нередко столбчатые по оси *c*. Наблюдается вертикальная штриховатость граней. Обычно распространены в листоватых или тонкочешуйчатых агрегатах.

Цвет диаспора бесцветный, белый, желтовато-бурый, светло-фиолетовый, зеленый, зеленовато-серый. **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый. **Черта** белая. $N_g = 1,750$, $N_m = 1,722$ и $N_p = 1,702$.

Твердость 6–7. Очень хрупкий. **Спайность** по {010} ясная. **Уд. вес** 3,3–3,5. При прокаливании переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд).

Диагностические признаки. Для диаспора характерны листоватые агрегаты, высокая твердость (отличие от гиббсита, слюды и др.). Смешать можно только с некоторым почти не различимыми по внешним признакам разностям хлоритоида (ортосиликата Fe, Mg и Al), встречающегося иногда совместно с ним и корундом в метаморфических породах. В отличие от него диаспор не разлагается в H_2SO_4 и, кроме того, отличается по некоторым оптическим свойствам.

П. п. тр. не плавится. В кислотах и КОН не растворяется. В H_2SO_4 разлагается лишь после сильного прокалывания. В пробирке при накаливании распадается на мелкие белые чешуйки.

Происхождение и месторождения. Изредка встречается в некоторых *контактово-метасоматических* и *гидротермальных* месторождениях среди мраморизованных известняков в ассоциации с корундом, мусковитом, гематитом, рутилом и др.

В больших массах в виде тонкочешуйчатых агрегатов распространен в *экзогенных* месторождениях бокситов в парагенезисе с гиббситом, бёмитом и др.

Часто встречается в *метаморфических* породах совместно с корундом, хлоритоидом и другими минералами (в месторождениях наждака, вероятно, как продукт метаморфизма бокситов), иногда в кристаллических сланцах как породообразующий минерал в сопровождении кианита и других минералов.

В ассоциации с корундом и алюмосиликатами встречается в месторождениях наждака на Урале: *Косой Брод* (около Екатеринбурга) в мраморизованных известняках, по р. *Борзовке* (Кыштымский район).

Наблюдается также в месторождении *Акташ* (Узбекистан) в ассоциации с дюмортьеритом, пирофиллитом, алунитом и корундом, а также в других местах.

В крупных пластинках и кристаллах распространен в наждачных копях Честер в Массачусетсе (США), на о. Наксос (Греция) и в месторождениях *Милас* и *Селжук* (Турция).

О практическом значении бокситов см. выше (гипбсит).

ГЁТИТ — HFeO_2 . Гётит назван в честь поэта Гёте (1749–1832). Первоначально этот минерал был назван онегитом (по месту нахождения на *Волк-острове* в Онежском озере), но так как его свойства не были описаны, это название не привилось в минералогической литературе. Синоним: «игольчатая железная руда» (в немецкой литературе). Является главной составной частью такого неоднородного, но широко распространенного и общеизвестного минерального образования, каким является лимонит (гидрогётит) — $\text{HFeO}_2 \cdot aq$.

Название лимонит происходит от греческого слова *лемон* — луг (имелись в виду луговые и болотные руды гидроокислов железа).

Химический состав. Fe_2O_3 — 89,9 %, H_2O — 10,1 %. Содержание воды часто бывает выше, чем полагается по формуле: до 12–14 % (лимонит). В связи с этим раньше выделяли несколько минеральных видов, отличающихся друг от друга по содержанию воды и некоторым физическим свойствам. Рентгенометрически установлено, что в действительности существует одно соединение с отношением $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$, обладающее определенной кристаллической структурой. Все более богатые водой разновидности гидроокислов железа по существу являются гидрогелями и содержат адсорбированную воду в разных количествах (в зависимости от степени дегидратации). Поэтому лимонит не является отдельным минеральным видом, представляя собой гидратированную разновидность гётита.

Так называемый турьит по рентгенометрическим и термическим исследованиям оказался смесью гётита с гидрогематитом и не принадлежит к числу самостоятельных минералов.

Скопления природных гидроокислов железа в своей массе, как правило, представляют собой гидратированные смеси гётита с лепидокрокитом, а также гидроокислами кремнезема, глинистым веществом и др. Такие смеси обычно называются *бурыми железняками*.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. Пр. гр *Pbnm*. $a_0 = 4,64$; $b_0 = 10,0$; $c_0 = 3,03$. **Кристаллическая структура** аналогична структуре diaspora. **Облик кристаллов и агрегаты.** Редко встречающиеся кристаллы имеют игольчатый или столбчатый облик (рис. 204). Может давать двойники, аналогичные коленчатым двойникам рутила по (011). Обычно наблюдается в скорлуповатых, почковидных или сталактитовых формах (см. рис. 45) с тонким радиально- или параллельно-волокнистым строением в изломе («игольчатая железная руда») или в сплошных плотных, пористых ноздреватых, шлаковидных, порошковатых массах. Распространены псевдоморфозы по



Рис. 204. Кристалл гётита

кристаллам пирита и другим сульфидам железа. Встречается также в виде оолитов, бобовин, конкреций и жеод.

Цвет лимонита и гётита темно-бурый до черного. Порошковатый или охристый лимонит, нередко образующийся при физическом выветривании за счет плотного черного лимонита и силикатов железа, обладает довольно светлым желто-бурым цветом. Как показали сравнительные химические и рентгенометрические исследования, эта охристая разность ничем особенным не отличается от плотного лимонита. **Черта** гётита бурая с красноватым оттенком. Лимонит большей частью имеет светло-бурюю или желто-бурюю окраску. **Блеск** гётита алмазный до полуметаллического. На поверхности почковидных или сталактитовых масс лимонита часто обнаруживается гётит в виде блестящих смоляно-черных тонких корочек. $Nm = 2,35-2,39$.

Твердость гётита 4,5–5,5, лимонита — 4–1 (в зависимости от физического состояния). Спайность гётита по {010} совершенная. **Уд. вес** гётита 4,0–4,4, у лимонита колеблется от 3,3 до 4,0.

Диагностические признаки. Гётит и лимонит сравнительно легко узнаются по неяснокристаллическим формам выделения, бурой черте и желто-бурым охристым примазкам.

П. п. тр. плавятся; при продолжительном нагревании становятся сильно магнитными. В стеклянной трубке выделяют воду, краснеют, превращаясь в безводную Fe_2O_3 . В HCl медленно растворяются.

Происхождение и месторождения. Гётит в виде игольчатых или столбчатых кристалликов крайне редко наблюдается как *эндогенный* минерал: в пустотах мелафиров, в аметистовых жеодах на *Волк-острове* (Онежское озеро, Карелия); в пустотах пегматитовых жил *Вольни* (Украина), иногда в гидротермальных месторождениях как один из наиболее низкотемпературных минералов в пустотах, например в *Пршибраме* (Чехия), в ассоциации с более ранними, не затронутыми выветриванием сфалеритом и пиритом.

В главной же массе гётит и лимонит распространены как *экзогенные* минералы и притом почти исключительно в виде колломорфных или землистых масс. Они образуются преимущественно в результате гидролиза солей возникающих при окислении и разложении железосодержащих минералов: сульфидов, карбонатов, силикатов и других, в которых железо присутствует в двухвалентной форме. Образование гидроокислов железа на поверхности мы наблюдаем буквально всюду и притом в самых различных видах. В значительных массах бурые железняки образуются в зонах окисления сульфидных месторождений. Это так называемые *железные шляпы*, представленные рыхлыми, комковатыми и плотными массами, состоящими главным образом из лимонита, гётита, иногда лепидокрокита и др.

Большие массы гидроокислов железа заключены в осадочных месторождениях бурых железняков молодого (неогенового) возраста, образо-

вавшихся в морских и озерных бассейнах. Накопление осадков гидроокислов железа, так же как и других гидроокислов, в прибрежных зонах этих бассейнов, очевидно, происходит путем коагуляции приносимых поверхностными водами коллоидных растворов в морских водах под действием электролитов, а в пресных озерах — в результате, вероятно, жизнедеятельности ферробактерий. Правда, в ряде осадочных месторождений гидроокислы железа, кроме того, дополнительно образуются в результате современного окисления попавших в зону окисления фаций карбонатных и силикатных руд железа.

Таким образом, лимонит и гётит почти исключительно образуются на самой поверхности в условиях полного доступа кислорода и влаги.

При региональном метаморфизме гидраты железа обезвоживаются и превращаются в безводные окислы (гематит и магнетит).

Из весьма многочисленных и разнообразных в генетическом отношении месторождений бурых железняков мы укажем лишь некоторые наиболее главные.

В пределах России известно *Бакальское* месторождение бурых железняков (Ю. Урал, к юго-западу от Златоуста) образовалось в виде крупных железных шляп в результате окисления кристаллических сидеритовых руд, по-видимому, гидротермального происхождения. Наряду с мягкими рыхлыми рудами широко распространены жеоды бурых железняков, часто очень крупные. Стенки полостей покрыты почками лимонита и гётита. Эти руды малофосфористые, высокого качества. *Халиловское* месторождение бурых железняков (у ж.-д. ст. Халилово Оренбургской области, Ю. Урал) образовалось в юрском периоде за счет выветривания и размыва массивов ультраосновных (серпентинитовых) пород. Поэтому бурые железняки несколько обогащены такими элементами, как никель и хром, являющимися ценными легирующими компонентами сталей. Никеленосные бурые железняки как остаточные продукты выветривания серпентинитов широко распространены на Урале; назовем *Елизаветинское* месторождение около Екатеринбурга.

Крупное месторождение преимущественно крупноолитовых бурых железняков находится на *Керченском* полуострове (Украина). Мощный рудный пласт залегает в мульдах среди осадков третичного возраста. Эти руды содержат 34–42 % Fe и обогащены фосфором. Аналогичные по составу руд, но заметно меньшего масштаба залежи имеются по соседству в России, на *Таманском* полуострове. Бурыми железняками представлены руды *Эльзаса* (Франция).

Практическое значение. Бурые железняки, так же как и гематитовые и магнетитовые руды, являются важнейшим сырьем для выплавки чугунов и сталей в доменных печах. В процессе нагревания этих руд в печах происходят полное их обезвоживание и образование чрезвычайно тонкопористых масс. Так как скорость восстановления руд сильно зависит от

удельной поверхности массы, то эти руды являются более экономичными по сравнению с магнетитовыми и гематитовыми рудами. Поэтому требования к минимальному содержанию железа в них снижаются до 35–40 % (вместо 50–60 % для плотных магнетитовых и гематитовых руд).

МАНГАНИТ — $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_2[\text{OH}]_2$, или $\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}[\text{OH}]_2$. Наличие двух- и четырехвалентного (а не трехвалентного) марганца установлено путем изучения магнитной анизотропии ионов.

Химический состав. MnO — 40,4 %, MnO_2 — 49,4 %, H_2O — 10,2 %. Примеси: SiO_2 (до нескольких процентов), Fe_2O_3 (до 1 %), в незначительных количествах Al_2O_3 , CaO и др. Содержание H_2O в скрытокристаллических и оолитовых манганитовых массах, так же как и в гётите, бывает больше, чем это полагается по формуле (гидроманганит). Избыточная часть воды является адсорбированной, как это устанавливается по кривым обезвоживания.

Сингония моноклиная; призматический в. с. Пр. гр. $B2_1/d (C_{2h}^5)$. $a_0 = 8,86$; $b_0 = 5,24$; $c_0 = 5,70$, $\beta = 90^\circ$. **Кристаллическая структура** существенно отличается от структуры гётита и пока еще не расшифрована. **Облик кристаллов** призматический (рис. 205), столбчатый по оси с. Грани {110} сильно иштрихованы в вертикальном направлении. **Агрегаты.** В пустотах гидротермальных месторождений нередко встречается в виде друз столбчатых кристаллов. В осадочных месторождениях широко распространены тонкокристаллические агрегаты. Наблюдается также в виде оолитов, изредка в натечных формах.

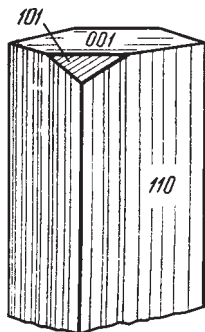


Рис. 205. Кристалл манганита

Цвет манганита черный. **Черта** бурая. **Блеск** полуметаллический. $Ng = 2,53$, $Nm = 2,24$ и $Np = 2,24$.

Твердость 3–4. Хрупок. **Спайность** по {010} совершенная. **Уд. вес** 4,2–4,33. **Диагностические признаки.** Кристаллы легко узнаются по столбчатому облику, характерной штриховке граней призмы и по бурой черте. Для колломорфных богатых водой разностей характерен бурый цвет самого минерала и черты. Для точной диагностики необходимы рентгенограммы.

П. п. тр. не плавится. В закрытой стеклянной трубке обильно выделяет воду. Перл буры и фосфорной соли в окислительном пламени фиолетовый (присутствие марганца). В концентрированной HCl растворяется с выделением хлора.

Происхождение и месторождения. Вообще образуется при недостатке кислорода. Встречается в виде друз кристаллов в некоторых гидротермальных месторождениях марганца как один из последних по времени выделения минералов в парагенезисе с баритом и кальцитом.

В больших массах встречается в осадочных месторождениях в виде оолитов и сплошных масс, занимая промежуточное положение между фациями псиломелано-пиролузитовых руд (соединений четырехвалент-

ного марганца) и более удаленных от береговой линии карбонатных руд, содержащих двухвалентный марганец.

В глинах обнаруживается иногда в виде желваков с радиально-лучистым строением.

В зоне окисления неустойчив. Легко превращается в скрытокристаллический, почти безводный MnO_2 , т. е. весь марганец окисляется до четырехвалентного состояния. Поэтому в марганцевых шляпах манганит встречается сравнительно редко.

В значительных массах манганит известен в *Чиатурском* месторождении (Грузия) в виде оолитовых руд бурого цвета. В шарообразных конкрециях черного цвета широко распространен также в *Никопольском* месторождении (Украина).

В виде кристаллов, нередко крупных, он известен в гидротермальном месторождении *Ильфелд* в Гарце, *Ильменау* в Тюрингии (Германия) и в других местах.

Практическое значение. Наряду с пиролюзитом-псиломелановыми рудами представляет собой важное сырье для получения ферромарганца и других сплавов с железом (шпигеля, силикошпигеля), употребляемых при выплавке сталей.

4. Группа псиломелана

В эту группу входят разнообразные гидроокислы марганца сложного и непостоянного состава, наблюдавшиеся в виде скрытокристаллических и коллоидных образований. Раньше их относили целиком к аморфным веществам. Однако рентгенометрическими исследованиями устанавливается, что многие из них кристаллически и по структуре не только не походят ни на один из ранее рассмотренных окислов и гидроокислов марганца, но согласно незаконченным рентгенометрическим исследованиям В. И. Михеева сами отличаются друг от друга по кристаллической структуре в зависимости от тех катионов, которые входят в их состав.

Химическая конституция для многих из этих гидроокислов уточнена. Они представляют собой сложные гидраты. Наиболее простым по составу является «моногидрат» двуокиси марганца — $MnO_2 \cdot H_2O$, который, по мнению В. И. Вернадского, относится к природной метамарганцовистой кислоте H_2MnO_3 , легко получаемой в лабораторных условиях в виде шоколадно-бурого геля. В состав более сложных соединений, кроме окислов марганца — MnO_2 и MnO , входят следующие окислы: K_2O , BaO , CaO , иногда PbO , ZnO , CoO , NiO , CuO , изредка Li_2O , WO_3 , P_2O_5 , As_2O_5 и др. Устанавливается также коллоидальные смеси гидроокислов марганца с гидроокислами SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и органическими веществами. Этим соединениям, в зависимости от того, какие из окислов металлов входят в их состав, дано много различных названий.

Все эти минеральные виды в полевых условиях называются просто собирательным названием «псиломелан». Точное установление минерального

вида может быть сделано на основании рентгенограмм и данных химических анализов. Термограммы, к сожалению, почти ничего не дают для диагностики этих минералов.

Мягкие порошковатые разности псиломеланов бурой или черной окраски раньше называли «вадом». В настоящее время этот термин утратил свое значение, так как детальное изучение этих разностей с помощью химических анализов и рентгенографии показало, что в этом виде могут существовать самые различные по составу минералы: минеральные виды группы псиломелана, а также манганит, рамсделлит и др.

ПСИЛОМЕЛАН — $m\text{MnO} \cdot n\text{MnO}_2 \cdot l\text{H}_2\text{O}$. Не может быть охарактеризован определенной формулой. «Псилос» по-гречески — лысый, *мелас* — черный («черная стеклянная голова»). В американской литературе под этим термином предлагается подразумевать существенно бариевую разность, другими авторами называемую *романешитом* (в настоящее время — минеральный вид с формулой $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_5\text{O}_{10}$). Основанием этому послужило то, что первые образцы, названные псиломеланом, как было установлено впоследствии, оказались богатыми барием. Однако наиболее широко распространенной из всех разностей группы псиломелана является бедная барием. В настоящее время термин «псиломелан» *не имеет статуса видового названия*, так как является собирательным названием и охватывает широкий круг минералов марганца и их смесей, обладающих высокой плотностью в отличие от рыхлого и мягкого вада.

Химический состав непостоянен. Соотношение MnO и MnO_2 колеблется в относительно широких пределах, в зависимости от степени окисления низшего окисла марганца. Содержание MnO_2 обычно составляет 60–80 %, MnO сравнительно невелико 8–25 %, H_2O 4–6 % (большая ее часть удаляется при температуре свыше 110°). В небольших количествах часто присутствуют BaO (до нескольких процентов), иногда щелочи, CaO , CoO , MgO , ZnO , а также SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 в виде посторонних примесей. Изредка устанавливается WO_3 (до 1, а иногда до 5–8 %) — *тунгомелан*.

Сингония не устанавливается однозначно, в большинстве псиломеланов велика доля ромбической составляющей. Обычно наблюдается в почковидных формах с концентрически-зональным строением или в тонкокристаллических агрегатах. Нередки дендритовидные налеты (см. рис. 51).

Цвет псиломелана черный, иногда буровато-черный. **Черта** обычно черная. **Блеск** полуметаллический до алмазного, у рыхлых разностей матовый.

Твердость 4–6 (для плотных разностей), колеблется в зависимости от содержания воды и физического состояния. **Хрупок**. **Уд. вес** 4,4–4,7.

Диагностические признаки. Принадлежность к группе псиломелана устанавливается по формам агрегатов, черной черте и реакции на марганец. Точная диагностика пока возможна лишь с помощью химического анализа.

П. п. тр. не плавится. При растворении в соляной кислоте выделяется хлор. В закрытой трубке выделяет воду и кислород. С бурой и фосфорной солью в окислительном пламени дает фиолетовый перл.

Происхождение и месторождения. Подобно всем образованиям, объединяемым под названием псиломелана, образуется главным образом в экзогенных условиях: в *зонах окисления* месторождений марганцевых руд и в месторождениях *осадочного* происхождения. Как второстепенный минерал встречается также в рудах марганца *гидротермального* генезиса.

В зонах окисления он образуется в основном за счет таких минералов, как браунит, гаусманит, иногда силикатов и карбонатов марганца (совместно с вернадитом), а также самостоятельным путем при коагуляции гидроокислов марганца в виде натечных форм в пустотах и в виде плотных масс.

В осадочных месторождениях марганца псиломелан встречается в виде прослоев плотных руд или оолитов и шарообразных конкреций с концентрически-скорлуповатым строением.

При выветривании псиломелан подвергается окислению и дегидратации. При этом за счет его образуется пиролюзит, главным образом на поверхности пустот и пор, часто в виде черной сажистой массы. К крупнейшим осадочным месторождениям марганца, в которых встречается псиломелан, принадлежат *Чиатурское* (Грузия) и *Никопольское* (Украина).

Практическое значение. Вместе с пиролюзитом и другими окисными минералами марганца является главной рудой, используемой в черной металлургии для выплавки ферромарганца. Более бедные марганцем руды используются для подшихтовки при выплавке из железных руд обыкновенных чугунов.

В заключение надо отметить, что диагностика полиминеральных смесей, да и более или менее чистых оксидных марганцевых минералов, требует применения сложных методик, таких как электронная микроскопия и ИК-спектроскопия. В то же время при визуальной диагностике подобные образования заслуживают хоть какого-то предварительного заключения с учетом легкоопределяемых свойств и характерной морфологии; именно в таких случаях может быть употреблено название «псиломелан».

Раздел V

КИСЛОРОДНЫЕ СОЛИ (ОКСИСОЛИ)

Общие замечания. В этом последнем разделе неорганических минералов мы рассмотрим сложные соединения, с химической точки зрения представляющие собой соли различных кислородных кислот. По количественному составу этот раздел является наибольшим — к нему относятся почти две трети всех известных минералов. Этим определяется значение указанных соединений в минералогии.

Господствующее положение среди них занимают силикаты. Весьма многочисленны также сульфаты и фосфаты. Все они в земной коре распространены, естественно, только в твердом состоянии и являются продуктами химических реакций, протекающих в самых различных геологических условиях.

Мы не будем подробно останавливаться на характеристике химических особенностей кислородных солей вообще. Они детально разбираются в курсах химии, и природные соли ничем принципиально от них не отличаются.

Напомним лишь, что среди солей прежде всего различают соли *безводные* и *водные* (т. е. содержащие в своем составе молекулы H_2O). Среди тех и других важно также различать:

1. *кислые соли* (например, $NaHCO_3$ — нахколит, кислый карбонат натрия), т. е. соли, содержащие вместо одного металлического катиона протон H^+ . В природных условиях кислые соли встречаются сравнительно редко;

2. *нормальные, или средние, соли*, пользующиеся наибольшим распространением в природе. Примеры: $Ca[CO_3]$ — кальцит (известковый шпат), $Ca[SO_4] \cdot 2H_2O$ — гипс;

3. *основные соли*, т. е. соли, содержащие в своем составе ионы гидроксила $[OH]^{1-}$, нейтрализующие избыточный положительный заряд катионов. Эти соли широко распространены в природе. Примерами могут служить: $Cu_2[CO_3][OH]_2$ — малахит и $Al_2[SO_4][OH]_4 \cdot 7H_2O$ — алюминит.

В основных солях анион $[OH]^{1-}$, как это устанавливается на целом ряде примеров, может быть частично или полностью заменен другими анионами, чаще всего равновеликим анионом F^{1-} , иногда O^{2-} и Cl^{1-} (без изменения общей структуры соединения). Все такие соли, включая и соли с OH , мы будем называть солями с добавочными анионами.

Двойные и более сложные соли как определенные соединения от простых солей отличаются тем, что катионы или анионы, или те и другие вместе, представлены разными ионами, изоморфно не замещающими или

ограниченно замещающими друг друга. Примеры: $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ — доломит, $\text{Na}_6\text{Mg}_2[\text{CO}_3]_4[\text{SO}_4]$ — тихит и др.

В солях *переменного состава* имеет место как изовалентный, так и гетеровалентный изоморфизм. В последнем случае всегда устанавливается уравнивание положительных и отрицательных зарядов в соединениях. Примеры: $(\text{Mn,Fe})[\text{CO}_3]$ — Fe-родохрозит, $\text{Ca}_5[\text{PO}_4\text{SiO}_4\text{SO}_4]_3[\text{F,OH}]$ — силико-сульфатный фторапатит (вилькеит) и др.

Кристаллохимические особенности соединений. Характерной особенностью кристаллохимии кислородных солей является наличие в их кристаллических структурах *комплексных* анионов: $[\text{NO}_3]^{1-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$ и т. д. Катионы, располагающиеся в центрах этих групп, обладают малыми размерами ионных радиусов, высокими зарядами (рис. 206) и ковалентно связаны с ионами кислорода.

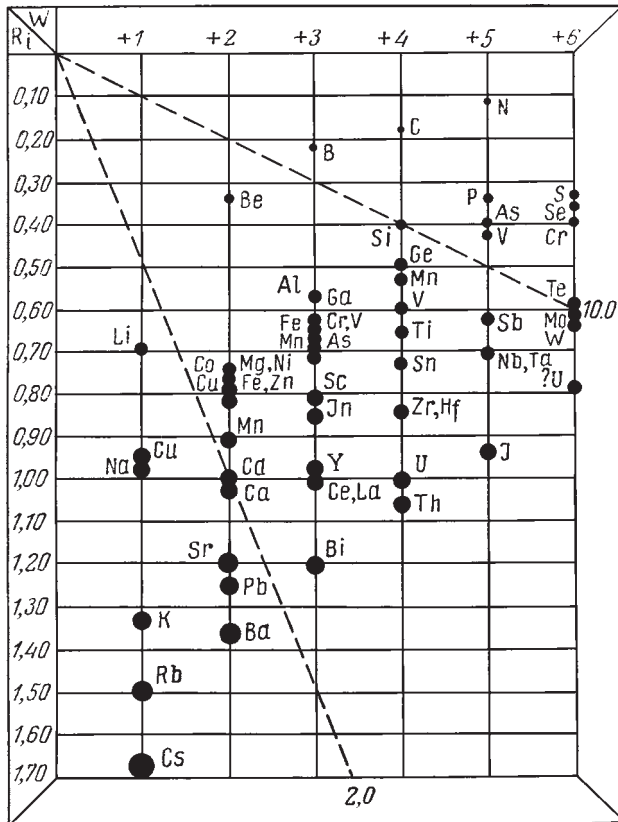


Рис. 206. Диаграмма главнейших катионов, распространенных в природных соединениях

Очень важно обратить внимание в этих группах на прочность связи ионов кислорода с центральным катионом, определяемую так называемой электростатической валентностью, т. е. величиной заряда, приходящегося

от катиона на каждый окружающий его ион кислорода. Так, в комплексном анионе $[\text{NO}_3]^{1-}$, состоящем из N^{5+} и трех окружающих ионов O^{2-} , каждый кислород получает пай заряда 5 : 3, в анионе $[\text{CO}_3]^{2-}$ эта величина составляет 4 : 3, анионе $[\text{SO}_4]^{2-}$ — 6 : 4, анионе $[\text{PO}_4]^{3-}$ — 5 : 4 и т. д.

Как видим, это отношение всюду превышает 1 (т. е. больше половины валентности кислорода уходит на связь с центральным катионом), и только для $[\text{BO}_3]^{3-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$ оно равно 1. Это означает, что ионы кислорода прочнее связаны с малыми катионами внутри комплексов, чем с катионами, расположенными в кристаллических структурах вне комплексных анионов. В этом отношении кислородные соли весьма существенно отличаются от сложных окислов, для которых величины электростатической валентности связи между катионами и окружающими их ионами кислорода всегда меньше 1.

Таким образом, комплексные анионы представляют собой прочно связанные в одно целое компактные группы, участвующие в кристаллических структурах как *самостоятельные* структурные единицы. Самостоятельность их подчеркивается тем, что эти группы не распадаются и при растворении солей. От простых анионов они существенно отличаются по форме и, естественно, по размерам. Анионы типа XO_4 имеют тетраэдрическую координацию и по форме близки к изометрическим телам. Анионы типа XO_3 обладают формой плоских треугольников (CO_3 , BO_3), реже тупых пирамид (AsO_3 и др.), в которых ионы кислорода «сидят» по углам треугольника, а связывающий их катион — над центром этого треугольника.

Кроме простых по конфигурации комплексных анионов, как мы потом увидим, существуют и более сложные радикалы. Характерно, что они свойственны боратам и силикатам, т. е. солям наиболее слабых кислот.

Соли других, более сильных кислот характеризуются кристаллическими структурами с типичной ионной связью, подобно тому, как это имеет место в галогенидах, с той только разницей, что роль простых анионов здесь играют комплексные анионы. Поэтому неудивительно, что они по ряду физических свойств очень близко напоминают минералы, относящиеся к хлоридам и фторидам.

Список главнейших простых по строению комплексных анионов, распространенных в природных кислородных солях, приведен в табл. 10, в порядке увеличения значений ВЭЖов или ионных потенциалов. Там же приведены и размеры анионов в виде ионных «радиусов» (по А. Е. Ферсману). Необходимо заметить, что в буквальном смысле о каких-либо радиусах комплексных анионов не может быть и речи. Приведенные в таблице значения получены А. Е. Ферсманом путем расчета и сугубо приблизительны. Однако для общих соображений о свойствах минералов эти ориентировочные величины являются полезными, особенно если учесть, что такие свойства, связанные с энергией кристаллической струк-

Таблица 10

Комплексные анионы важнейших природных кислородных солей

Анионы	«Ri»	ВЭК	Ионный потенциал	Форма аниона
[NO ₃] ¹⁻	2,57	0,19	0,39	Треугольник
[CrO ₄] ²⁻	3,00	0,34	0,67	Тетраэдр
[SO ₄] ²⁻	2,95	0,34	0,68	>>
[CO ₃] ²⁻	2,57	0,39	0,78	Треугольник
[PO ₄] ³⁻	3,00	0,50	1,00	Тетраэдр
[AsO ₄] ³⁻	2,95	0,51	1,02	>>
[BO ₃] ³⁻	2,68	0,56	1,12	Треугольник
[SiO ₄] ⁴⁻	2,90	0,69	1,38	Тетраэдр

туры, как твердость, плавкость, летучесть, относительная растворимость и др., мы практически расцениваем по очень грубым шкалам.

В более наглядной форме приведенные в таблице значения показаны на диаграмме (рис. 207). Для сравнения нанесены в виде полых кружков также одновалентные простые анионы ранее рассмотренных галогенидов и двухвалентные простые анионы, входящие в состав оксидов, сульфидов, селенидов и теллуридов.

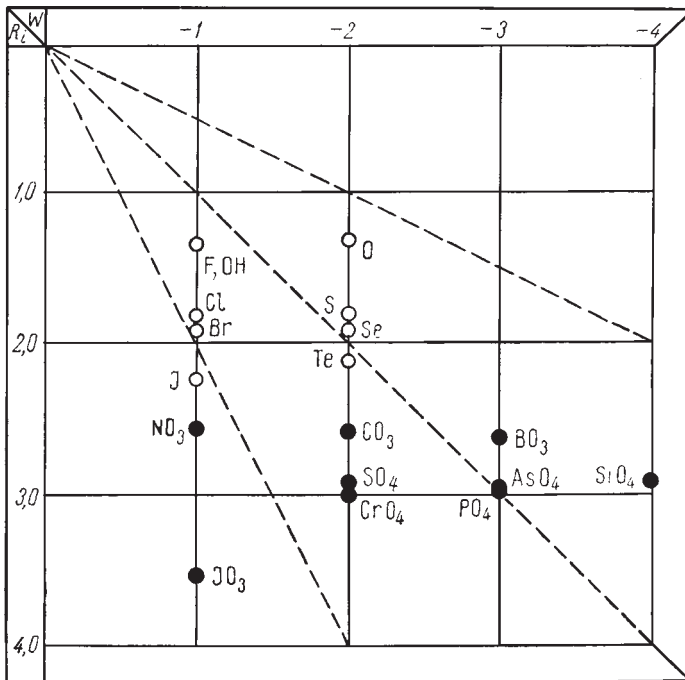


Рис. 207. Приблизительные размеры комплексных анионов (черные кружки) в сравнении с размерами простых анионов, распространенных в природных соединениях

Так как подавляющая масса кислородных солей представляет собой типичные ионные соединения, то естественно, что устойчивость кристаллических структур в значительной мере должна зависеть от соотношений размеров катионов и анионов как структурных единиц. Для кислородных солей эти соотношения невозможно выразить в каких-либо цифровых значениях, так как размеры комплексных анионов мы не можем выразить в радиусах в силу того, что они по своей конфигурации существенно отличаются от шаровой формы, которую мы условно приписываем простым ионам.

Однако не может быть никакого сомнения в том, что такие изометрические комплексные анионы, как $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и др., по своим размерам должны быть существенно больше, чем простые анионы (например, O^{2-}). Поэтому не случайно, что эти анионы в простых соединениях типа AX (где X представлен комплексным анионом) наиболее устойчивые кристаллические структуры дают только в сочетании с крупными катионами. Эти соединения действительно являются труднорастворимыми, трудноплавкими и труднолетучими. Обратимся к примерам.

Двухвалентный анион $[\text{SO}_4]^{2-}$ в соединениях типа AX (т. е. с соотношением катион : анион, равным 1 : 1) образует следующие наиболее устойчивые соединения (сульфаты): BaSO_4 — барит и PbSO_4 — англезит, т. е. в сочетании с *самыми крупными* двухвалентными катионами (см. колонку двухвалентных катионов на рис. 206). С этой точки зрения понятной становится также изоморфная примесь Ra^{2+} и Ba^{2+} , устанавливаемая иногда в баритах (ионный радиус Ra^{2+} несколько больше, чем Ba^{2+}). Неудивительно, что в зонах окисления урановых месторождений, содержащих сульфиды в условиях действия сульфатных вод, концентрация радия по отношению к урану выше, чем это имеет место в зоне первичных руд (соединения шестивалентного урана в этих условиях значительно более растворимы по сравнению с сульфатом радия).

Что касается двухвалентных катионов с *малыми* ионными радиусами, то они в природных условиях могут образовывать только *водные сульфаты*, кристаллизующиеся при низких температурах и притом в последние стадии кристаллизации растворов. В большинстве случаев водные соли содержат 2, 4, 6 и 7 молекул H_2O . Рентгенометрические исследования соединения $\text{Ni}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показали, что катион Ni^{2+} в кристаллической структуре непосредственно окружен шестью электрически нейтральными (т. е. не погашающими заряд катиона) молекулами воды. Вследствие этого объем таких гидратированных катионов как бы искусственно увеличивается, благодаря чему и становится возможной постройка кристаллической структуры с участием таких крупных анионов, как $[\text{SO}_4]^{2-}$. С кристаллохимической точки зрения формулу этого соединения было бы правильнее писать так: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]$. Такие водные соли обладают явно повышенной или высокой растворимостью и легко под-

вергаются обезвоживанию, причем кристаллические структуры их препевают перестройки или вовсе разрушаются.

Интересно отметить, что средний по размерам катион Ca^{2+} (см. рис. 206) хотя и способен в известных условиях образовать безводный сульфат $\text{Ca}[\text{SO}_4]$ (ангидрит), однако в присутствии воды он переходит в более устойчивое водное соединение $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс)¹. Последний, по рентгенометрическим данным, обладает слоистой структурой, в которой молекулы H_2O располагаются между листами, сложенными ионами Ca^{2+} и $[\text{SO}_4]^{2-}$. Этим обусловлена весьма совершенная спайность кристаллов гипса в данном направлении.

Если мы перейдем к трехвалентному аниону $[\text{PO}_4]^{3-}$, то увидим аналогичную сульфатам картину. Среди трехвалентных катионов (см. рис. 206) наиболее крупными, могущими образовывать с этим ионом устойчивые кристаллические структуры, являются редкие земли (Ce...) и La. В природе действительно распространен очень стойкий фосфат редких земель — (Ce,La...) $[\text{PO}_4]$ (монацит). При разрушении горных пород он как весьма устойчивый химически минерал переходит в россыпи. Не случайно, что главные концентрации редкоземельных элементов связаны именно с этим минералом. Реже встречается другой, менее стойкий фосфат Y $[\text{PO}_4]$ (ксенотим). Фосфаты малых трехвалентных катионов (Al, Fe^{3+} , Mn^{3+}) в природе представлены водными солями.

Замечательно, что для аниона $[\text{SiO}_4]^{4-}$ наиболее стойкими являются соединения с крупными четырехвалентными катионами (Zr^{4+} , Th^{4+} нередко с изоморфной примесью урана U^{4+}): циркон — $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ и торит — $(\text{Th},\text{U})[\text{SiO}_4]$.

Кристаллические структуры торита и его разновидностей разрушаются лишь вследствие радиоактивного распада. Циркон, не содержащий радиоактивных элементов, — весьма стойкий минерал, свидетельством чему является широкая распространенность его в виде окатанных зерен в россыпях и осадочных образованиях самых различных возрастов. В виде этого минерала выделяется главная масса циркония в земной коре. Лишь в магмах, бедных кремнеземом и богатых щелочами, он способен образовывать другие минералы.

Классификация кислородных солей. Систематику солей принято давать по кислотным радикалам или, что то же самое, по комплексным анионам. Порядок расположения можно принять тот, который намечается по величинам ВЭЖов или ионных потенциалов (см. табл. 10). Рассмотрение кислородных солей вслед за окислами, в частности минералами группы кварца, следовало бы начать с более близких к ним в кристаллохимическом отношении силикатов и боратов и кончить иодатами, т. е. в порядке понижения ионных потенциалов анионов. Однако в целях лучшего усвоения

¹ С меньшим количеством молекул H_2O , нежели в предыдущем случае.

материала мы примем обратный порядок изучения относящихся сюда минералов, исходя из принципа «от простого к сложному» (причем карбонаты рассмотрим до сульфатов).

Таким образом, среди минералов, представляющих кислородные соли, выделим следующие классы.

- | | |
|---------------|----------------------------------|
| 1. Нитраты. | 5. Молибдаты и вольфраматы. |
| 2. Карбонаты. | 6. Фосфаты, арсенаты и ванадаты. |
| 3. Сульфаты. | 7. Бораты. |
| 4. Хроматы. | 8. Силикаты и алюмосиликты. |

КЛАСС 1. НИТРАТЫ

Общие замечания. Азот в земной коре известен исключительно в виде комплексных ионов $[\text{NO}_3]^{1-}$, $[\text{NH}_4]^{1+}$ и газа в атмосфере.

Нитраты, как легкорастворимые в воде соли сильной азотной кислоты — HNO_3 , распространены почти исключительно в современных образованиях в жарких пустынных странах. Источником азота в них является азот воздуха. Реакции окисления этого элемента имеют по преимуществу биогенный характер, т. е. связаны с бактериальными процессами в почвах, или же, возможно, с разрядами атмосферного электричества (на высоких плоскогорьях). Наиболее важное значение имеют нитраты щелочей — К и Na. Подчиненную роль играют нитраты щелочных земель — Mg, Ca и Ba. В зонах окисления медных месторождений в условиях пустынного выветривания встречаются редкие нитраты Cu сложного состава. Известны также соединения нитратов с гидратами и солями других кислот.

НАТРИЕВАЯ СЕЛИТРА — $\text{Na}[\text{NO}_3]$. Синоним: чилийская селитра.

Химический состав. Na_2O — 36,5 %, N_2O_5 — 63,5 %.

Сингония тригональная; дитригонально-скеленоэдрический в. с. $L^3_6 3L^2_3 PC$. Пр. гр. $R\bar{3}c(D^6_{3d})$. $a_0 = 5,07$; $c_0 = 16,81$. Изоструктурен с кальцитом. Кристаллизуется в ромбоэдрах, очень близких по полярному углу к ромбоэдрам кальцита. Характерно, что и ряд других свойств сходен с кальцитом. Двойники по $(01\bar{1}2)$, а также по (0001) , $(02\bar{2}1)$, $(10\bar{1}1)$. Обычно наблюдается в сплошных зернистых массах в виде корок или выцветов.

Цвет белый, серый, красновато-бурый, лимонно-желтый. **Блеск** стеклянный. $Nm = 1,585$.

Твердость 1,5–2. Хрупка. **Спайность** по ромбоэдру $\{1011\}$ совершенная. **Уд. вес** 2,24–2,29.

Диагностические признаки. П. п. тр. на угле дает вспышку; легко плавится, окрашивая пламя в желтый цвет (Na). Легко растворяется в воде. Вкус слегка солоноватый, охлаждающий.

Происхождение и месторождения. Образуется в сухих жарких областях, лишенных растительности, при биохимическом разложении (окислении) азотсодержащих органических веществ (гуано и прочие от-

бросы птиц и животных), а также микроводорослей, нитробактерий и пр. Редко выпадающие атмосферные осадки смывают образовавшуюся селитру в ложбины, где с течением времени образуются селитряные солончаки или даже сплошные скопления селитры.

В парагенезисе с селитрой встречаются: гипс, мирабилит (водный сульфат натрия), галит, изредка иодаты и другие минералы.

Исключительно крупные залежи натриевой селитры находятся на высокогорном плато в *Чили* у подножия горной цепи Кордильер. Эта область в течение многих миллионов лет, начиная с позднемеловой эпохи, представляет собой пустыню с чрезвычайно жарким сухим климатом (дожди выпадают один раз в течение 4–5 лет).

Небольшие селитряные месторождения, главным образом калиевой селитры, в виде пухлых селитряных солончаков на холмах и в ложбинах, довольно широко распространены в *Казахстане* (Закаспий) и в *Средней Азии*. Корки и выцветы селитры появляются периодически в засушливые месяцы. Ее образования являются результатом процессов разложения и нитрификации отбросов древних городов и крепостей, а также тех микроводорослей и нитробактерий, которые развиваются на глинобитных стенах древних построек. В горных частях *Алтая*, *Крыма* и в других местах скопления селитры явно животного происхождения связаны с пастбищами и стойбищами скота.

Практическое значение: 1) селитра является лучшим из минеральных удобрений; 2) как сильный окислитель используется в металлургии при переработке никелевых руд; 3) в стекольной промышленности употребляется для очистки стекла; 4) в пищевой промышленности — при консервировании рыбы, мяса и пр.; 5) применяется для изготовления черного пороха и различных взрывчатых веществ.

Существует промышленный способ получения синтетическим путем азотистых соединений (аммиака и азотной кислоты) из азота воздуха в присутствии катализаторов. В связи с этим добыча селитры в разных странах резко упала. Однако для удовлетворения нужд местной промышленности месторождения селитры не потеряли своего значения.

КАЛИЕВАЯ СЕЛИТРА — KNO_3 . Синоним: индийская селитра.

Сингония ромбическая, ромбо-дипирамидальный в. с. Пр. гр. *Rnma*. $a_0 = 5,42$; $b_0 = 9,17$; $c_0 = 6,45$. Встречается в виде рыхлых белых корочек и выцветов аналогично натриевой селитре. $Nm = 1,505$. **Твердость 2. Спайность** по (011) совершенная. **Уд. вес** 1,99. П. п. тр. ведет себя аналогично натриевой селитре.

Калиевая селитра имеет более широкое распространение, чем натриевая селитра. Раньше в значительных количествах она добывалась в Индии (месторождения выработаны). В виде выцветов и корок широко распространена большей частью в тех же районах, что и натриевая селитра.

КЛАСС 2. КАРБОНАТЫ

Общие замечания. В этом классе мы встречаем уже весьма значительное число минеральных видов, многие из которых пользуются сравнительно широким распространением в природе. Особенно это относится к $\text{Ca}[\text{CO}_3]$, который нередко слагает огромные толщи осадочно-морского происхождения. Часто карбонаты являются также спутниками рудных минералов в месторождениях, а в ряде случаев сами представляют промышленный интерес как источники ряда важных металлов, например, марганца (в виде родохрозита) и железа (в виде сидерита).

Анион $[\text{CO}_3]^{2-}$ способен давать более или менее устойчивые соединения с катионами двухвалентных металлов, обладающими средними и большими ионными радиусами. Число таких металлов невелико. Главнейшие из них Mg, Fe, Zn, Mn, Ca, Sr, Pb, Ba, а также Cu, Zn, Mn и др. с дополнительными анионами $[\text{OH}]^{1-}$ и Cl^{1-} .

Близкие к ним по размерам одновалентные катионы (Na, K, NH_4) могут образовывать безводные карбонаты лишь при условии, если вместе с ними в кристаллическую структуру входит катион H^{1+} , т. е. в виде кислых солей. Водные карбонаты характерны и для катиона Mg^{2+} , вообще склонного к гидратации в водных средах.

Карбонаты трехвалентных металлов известны для редких земель с дополнительным анионом F^{1-} . Из числа малых трехвалентных катионов в карбонатах изредка встречается лишь Al^{3+} и то в виде двойных и притом водных солей в сочетании с двухвалентными металлами (Cu, Pb).

Карбонатов четырех- и пятивалентных металлов не существует. Шестивалентный уран дает редкий безводный карбонат с добавочным анионом O^{2-} — $\text{UO}_2(\text{CO}_3)$ (резерфордит). Остальные известные карбонаты урана являются водными.

Из особенностей физических свойств карбонатов отметим следующие. Твердость безводных карбонатов никогда не бывает высокой. Обычно она колеблется от 3 до 5. Растворимость карбонатов в воде повышенная. Особенно это свойственно карбонатам щелочей и бикарбонатам тех элементов, катионы которых обладают либо относительно малыми ионными радиусами (например, Mg^{2+} , Co^{2+}), либо, наоборот, очень большими размерами (например, Ba^{2+}). Карбонат Cu^{2+} встречается только в виде основных солей, что связано, очевидно, с особенностями строения самого катиона. Этим же, вероятно, объясняются и интенсивные окраски карбонатов меди в зеленый и синий цвета. Все остальные карбонаты либо бесцветны, либо окрашены в бледные тона. Из оптических свойств для карбонатов очень характерным является весьма высокое двупреломление (N_g-N_p), обусловленное плоской формой аниона CO_3 .

Среди минералов этого класса мы прежде всего должны различать *безводные* и *водные* карбонаты. Среди тех и других выделим соответствующие группы по типам изоструктурных химических соединений. Осталь-

ные карбонаты, представленные единичными минеральными видами, сгруппируем по катионам.

Безводные карбонаты

1. Семейство кальцита

Это семейство включает большое число минеральных видов, представляющих карбонаты двухвалентных металлов, образующих следующий морфотропный ряд (в порядке возрастания ионных радиусов): Mg, Zn, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca, Sr, Pb и Ba. Характерно, что ионы с меньшим радиусом, чем Ca, образуют широкие изоморфные ряды минералов, кристаллизующихся в тригональной сингонии, а ионы с большим радиусом, чем у Ca, образуют карбонаты ромбической сингонии. Карбонат самого кальция является диморфным, т. е. может кристаллизоваться в той и другой сингониях.

Карбонаты:

тригональной сингонии	Mg	Zn	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Ca			
	0,74	0,83	0,80	0,91	1,04			
ромбической сингонии					Ca	Sr	Pb	Ba
					1,04	1,20	1,26	1,38

Кристаллическая структура тригональной модификации Ca[CO₃] изображена на рис. 208 и 209.

Если кубическую структуру NaCl сдвинуть вдоль тройной оси настолько, что углы между гранями станут равными 101°55', то получится

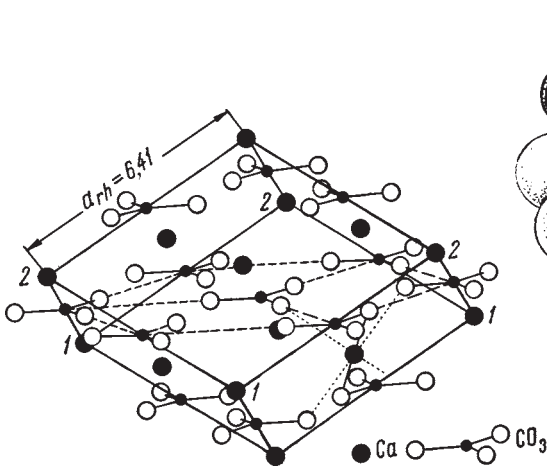


Рис. 208. Расположение ионов в ячейке спайного ромбоэдра {1011}. Оба вида ионов располагаются как в гранецентрированных структурах

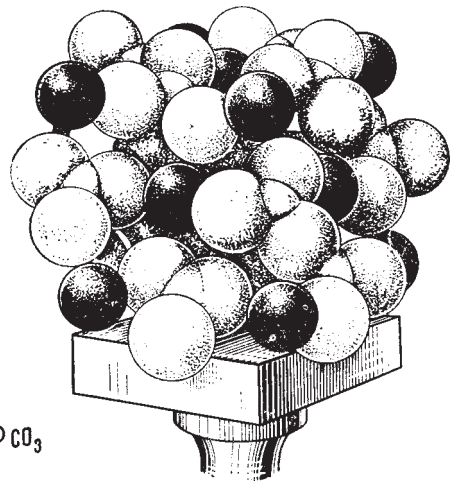


Рис. 209. Модель кристаллической структуры кальцита. Черные шарики — катионы кальция; светлые треугольники — анионы CO₃

ромбоэдрическая гранецентрированная структура кальцита (см. рис. 209), причем ионы Ca займут места Na, а группы $[\text{CO}_3]$ — места Cl. Таким образом, упаковка ионов в кальците отвечает несколько искаженной упаковке, произведенной по способу плотнейшей *кубической* кладки структурных единиц.

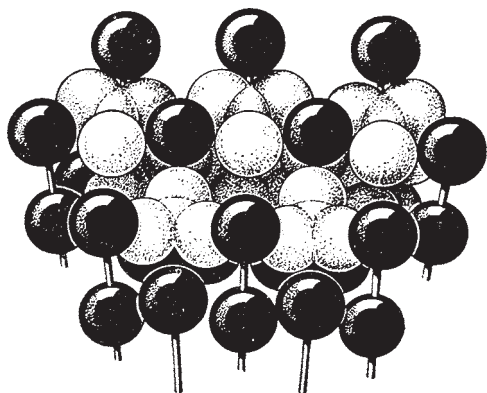


Рис. 210. Модель кристаллической структуры арагонита

Кристаллическая структура арагонита — ромбической модификации $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ — от структуры кальцита отличается лишь тем, что ионы Ca^{2+} и $[\text{CO}_3]^{2-}$ упакованы по способу плотнейшей *гексагональной* кладки (рис. 210). Этим обстоятельством обуславливается наблюдающаяся псевдогексагональная симметрия тройников кристаллов (углы между гранями призмы в единичных кристаллах лишь немного отличаются от 60° и 120°). В отличие от структуры кальцита, в структуре арагонита каждый ион $[\text{CO}_3]^{2-}$ ок-

ружен девятью ионами кальция. Насколько можно судить по разнице удельных весов, кристаллическая структура арагонита более плотна, чем структура кальцита.

Другой характерной особенностью минералов группы кальцита является склонность к образованию изоморфных смесей и двойных солей. В кальцитовом ряде, как и следовало ожидать согласно соотношениям размеров ионных радиусов катионов, широко замещают друг друга Mg, Zn и Fe^{2+} .

Точно так же карбонаты Fe^{2+} и Mn^{2+} образуют непрерывный ряд изоморфных смесей. Что касается Ca, то этот элемент в силу существенного отличия величины его ионного радиуса от предыдущих катионов (за исключением Mn^{2+}) может образовывать лишь двойные соли с ними. Ионы кальция и магния (или другие малые катионы) в кристаллических структурах располагаются попеременно вдоль тройной оси. Благодаря этому симметрия двойных солей кальцитового ряда несколько снижается: вместо дитригонально-скаленоэдрического вида симметрии ($L^3_6L^2_3PC$) имеем ромбоэдрический (L^3_6C), т. е. исчезают двойные оси, проходящие через центральный ион углерода и кислородные ионы, с ним связанные.

В этом семействе будут рассмотрены простые и двойные тригональные (ромбоэдрические) карбонаты, которым отвечают группы кальцита и доломита, а также простые ромбические карбонаты (группа арагонита). Сюда же условно включен паразит, являющийся карбонатом кальция и редких земель с участием дополнительного аниона F^- и имеющий полисоматическое строение.

КАЛЬЦИТ — $\text{Ca}[\text{CO}_3]$. Синоним: известковый шпат. Разновидности по изоморфным примесям представлены очень широко. Из разновиднос-

тей по физическим признакам следует упомянуть об **исландском шпате** — бесцветной прозрачной разновидности кальцита.

Химический состав. CaO — 56 %, CO₂ — 44 %. Примеси Mg, Fe, Mn (до 8 %), гораздо реже Zn (до 2 %), Sr (стронциокальцит) и др.

Сингония тригональная; дитригонально-скеленоэдрический в. с. $L_6^3L^23PC$. Пр. гр. $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$. $a_0 = 4,98$; $c_0 = 17,02$. **Кристаллическая структура**, как типическая, описана выше. **Облик кристаллов**, встречающихся исключительно в пустотах, может быть самым разнообразным. Наиболее часто встречаются скеленоэдрические кристаллы (рис. 211), реже таблитчатые (рис. 212) или пластинчатые, призматические или столбчатые, ромбоэдрические — чаще в виде острых, чем тупых ромбоэдров (рис. 213). Число установленных на кристаллах простых форм достигает нескольких сотен. Чаще всего встречаются грани призмы $\{10\bar{1}0\}$, ромбоэдров $\{10\bar{1}1\}$ (спайный ромбоэдр), $\{01\bar{1}2\}$, $\{02\bar{2}1\}$, $\{40\bar{4}1\}$ скеленоэдра $\{21\bar{3}1\}$, пинакоида $\{0001\}$ и др. Обычно двойниковой плоскостью является плоскость пинакоида (0001) (рис. 214) или грань тупого ромбоэдра (01 $\bar{1}2$), по которой нередко образуются полисинтетические двойники в мраморах и смятых известняках (такое двойникование может быть получено искусственно при давлении острия ножа на ребро выбитого по спайности осколка кальцита). Реже такой плоскостью является грань спайного ромбоэдра (10 $\bar{1}1$) (рис. 215) и др.



Рис. 211. Скеленоэдрический кристалл кальцита

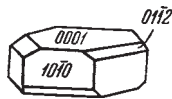


Рис. 212. Таблитчатый кристалл кальцита

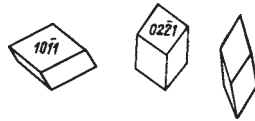


Рис. 213. Ромбоэдрические кристаллы кальцита

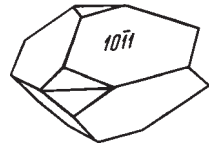


Рис. 214. Двойник кальцита по (0001)

Агрегаты. Друзы кристаллов кальцита вместе с другими минералами наблюдаются, как уже указано, в пустотах. Довольно часто встречаются крупнозернистые агрегаты прозрачного или полупрозрачного кальцита с совершенной спайностью отдельных зерен, бросающейся в глаза. Редко наблюдается жилковатый с шелковистым блеском асбестовидный кальцит (атласный шпат), волокна которого располагаются перпендикулярно стенкам трещин в породах. Широко известны «натечные» образования кальцита в виде сталактитов и сталагмитов в пещерах среди известняков. Зернистые сплошные агрегаты в больших плотных массах называются *мраморами*. Плотные скрытокристаллические

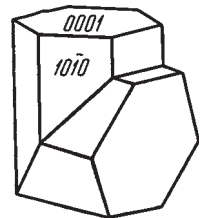


Рис. 215. Двойник кальцита по (10 $\bar{1}1$)

разности кальцитовых горных пород, нередко слоистых и богатых фауной, носят название *известняков*. Рыхлые известняки, содержащие мельчайшие раковинки фораминифер, известны под названием мела. Встречаются также оолитовые известняки — «икряной камень». «Известковым туфом», или травертином, называют ноздреватые образования углекислого кальция, возникающие в местах выхода как холодных, так и горячих насыщенных известью минеральных источников (кальцит в этих случаях образуется при перекристаллизации выпавших коллоидов CaCO_3 или арагонита). Иногда в связи с отложением углекислой извести из горячих источников образуются замечательные по рисунку тонкополосчатые полупрозрачные плотные разности, известные под названием «мраморного оникса», впрочем, подобные образования бывают связаны и с холодноводными процессами (карст).

Цвет. Большею частью бесцветный или молочно-белый, но иногда окрашен примесями в различные (обычно светлые) оттенки серого, желтого, розового, красного, бурого и черного цветов. **Блеск** стеклянный. $Nm = 1,658$ и $Np = 1,486$.

Твердость 3. Хрупок. **Спайность** совершенная по $\{10\bar{1}1\}$. **Уд. вес** 2,6–2,8, для химически чистых кристаллов 2,72 при 23 °С. **Прочие свойства.** При сжатии, сопровождающемся двойникованием, электризуется. Образцы некоторых месторождений обнаруживают явление люминесценции.

Диагностические признаки. В крупнокристаллических разностях легко узнается по ромбоэдру спайности, сравнительно низкой твердости (легко царапается острием ножа или иглы) и бурному выделению CO_2 от капли HCl , положенной на минерал или на его порошок на предметном стекле.

П. п. тр. растрескивается с выделением CO_2 , т. е. диссоциирует на CaO и CO_2 . Образующаяся при этом CaO ярко светится и окрашивает пламя в оранжевый цвет. В разбавленной соляной кислоте легко растворяется даже на холоде с шипением (выделение CO_2).

Происхождение и месторождения. Кальцит принадлежит к числу самых распространенных в земной коре минералов, слагая иногда целые массивы (известняковые горы). Этот минерал образуется при самых различных геологических процессах.

1. Среди эндогенного кальция заслуживает внимания кальцит карбонатитов — существенно кальцитовых пород, содержащих форстерит, флогопит, пироксены, иногда магнетит и почти всегда минералы редких металлов: бадделеит, пирохлор, перовскит и др. Карбонатиты пространственно и генетически сопряжены с щелочными и ультраосновными породами, образуя комплексы массивов центрального типа. Происхождение по крайней мере части карбонатитов — магматическое, но, вероятно, возможно и метасоматическое их образование.

2. Широко распространены кристаллические образования кальция гидротермального происхождения. В значительных количествах он обра-

зуется в *контактово-метасоматических* месторождениях путем переотложения или перекристаллизации известняков. В пегматитах он является одним из самых последних минералов, характеризующих гидротермальную стадию процесса. Характерно, что и в многочисленных рудоносных главным образом сульфидных жильных месторождениях кальцит, как правило, кристаллизуется одним из последних минералов.

К этой же категории образований принадлежат выделения кристаллического кальцита в миндалинах и жеодах среди эффузивных изверженных пород и отложения арагонита и кальцита из некоторых минеральных источников в виде «известковистого туфа» (вследствие бурного выделения из них CO_2 под влиянием резкого понижения внешнего давления).

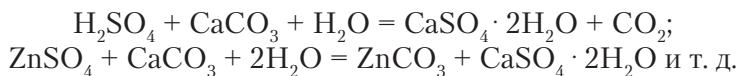
3. При процессах *выветривания* кальцит хотя и не встречается в больших скоплениях, однако в виде новообразований наблюдается довольно часто в трещинах и пустотах зон окисления рудных месторождений и горных пород. Источником для него в этих случаях служат разлагающиеся в коре выветривания эндогенные известьсодержащие минералы и углекислота воздуха. Нужно заметить, что вообще-то в процессе выветривания горных пород весьма значительные массы извести переходят в растворы в виде бикарбоната, который текучими водами может относиться очень далеко, вплоть до моря, если по пути следования не будут встречены условия, заставляющие его выпадать в виде кристаллического или коллоидного карбоната $\text{Ca}[\text{CO}_3]$.

Сталактитовые образования в известняковых гротах являются результатом выпадения углекислой извести из насыщенных медленно просачивающихся к полым пространствам растворов. Эти растворы при нависании в виде капель с потолка путем испарения теряют воду, сильно пересыщаются и выделяют коллоидные или тонкодисперсные осадки в виде натечных масс, постепенно твердеющих и раскристаллизовывающихся при дальнейшей дегидратации.

4. *Осадочным* путем, особенно в морских бассейнах, образуются огромные массы $\text{Ca}[\text{CO}_3]$, первоначально в виде известковистых илов, отмерших морских растений и беспозвоночных животных с известковым скелетом. Позднее все эти вещества превращаются в известняк. Оолитовые известняки, по всей вероятности, образуются путем коагуляции коллоидных растворов углекислой извести вокруг взвешенных в движущейся воде песчинок и газовых пузырьков. Современное образование оолитов в морских бассейнах приурочено к прибрежным мелководным зонам тропических и субтропических морей. Первоначально эти оолиты бывают сложены арагонитом, позднее превращающимся в кальцит.

Каким бы путем ни образовался кальцит, в коре выветривания он является сравнительно слабоустойчивым минералом. Благодаря легкой растворимости в кислотах он в зоне элювия, особенно в зонах окисления рудных сульфидных месторождений, переходит в растворы. При реакциях

обменного разложения часто наблюдается замещение кальцита другими минералами (гипсом, доломитом, смитсонитом, малахитом и др.):



На поверхности известняков в зоне насыщенных известью грунтовых вод не только часто наблюдается отложение коагулятов гидроокислов железа, коллоидного кремнезема и др., но и сами известняки замещаются ими.

Крупные кристаллы прозрачного кальцита (исландского шпата) у нас в России известны в месторождениях по р. *Нижней Тунгуске*, приуроченных к эффузивным породам — траппам и мандельштейнам; здесь он совместно с пренитом и целлитами залегает в виде жил и гнезд с гигантскими размерами монокристалльных индивидов. Так, месторождение *Разлом* известно кристаллами до полуметра, а *Люку-Мункамбинское* — до 2 м.

Многочисленные небольшие месторождения исландского шпата широко представлены в *Средней Азии* в Зеравшано-Гиссарском, Пскем-Угамском и других районах. Из иностранных месторождений наибольшей известностью пользуются крупнейшие месторождения *Исландии* среди эффузивных изверженных пород и др.

Мел в виде горных пород широко распространен в толщах карбонатных пород мелового возраста на территории *Русской платформы* и в других местах России. В больших масштабах он добывается главным образом для химической и цементной промышленности в районе *Белгорода*, близ *Славянска*, *Краматорска* (Донбасс, Украина) и в других местах.

Мраморы, отличающиеся красивыми расцветками, добываются в качестве облицовочных камней на Урале в *Уфалейском*, *Златоустевском* и других районах, в *Карелии*, *Забайкалье* и т. д. Месторождения оникс-мрамора желтоватых и зеленоватых расцветок известны в Закавказье на территории Грузии и Армении.

Из иностранных месторождений высококачественными мраморами славятся месторождения *Каррары* на восточном берегу Генуэзского залива (Италия) и Греции, служившие в свое время материалом для замечательных античных скульптур.

Практическое значение кальцита, особенно в виде горных пород, весьма разнообразно.

1. Исландский шпат благодаря своему высокому двупреломлению употребляется для изготовления различных оптических поляризационных приборов, главным образом николей для микроскопов, поляриметров, колориметров и др.; для этой цели пригодны бесцветные идеально прозрачные недвойникованные кристаллы или их обломки, лишенные трещин, размерами не меньше 1,5–2 см.

2. Асбестовидный атласный шпат и оникс-мрамор используются для ювелирных изделий и предметов искусства.

3. Известняки, в зависимости от их состава или физико-механических свойств, потребляются: а) химической промышленностью (чистые известняки) для получения необходимой в сельском хозяйстве извести, производства сахара, соды, едкого натра, хлорной извести и пр. с одновременным получением при обжиге жидкой или твердой углекислоты; б) металлургической промышленностью (бедные фосфором и серой известняки) как флюс при плавке руд в доменных печах; в) для приготовления различных сортов цемента — гашеной извести, портланд-цемента, роман-цемента и др.; г) в полиграфической промышленности, в которой применяются так называемые литографские камни, т. е. особые плотные скрытозернистые известняки с раковистым изломом, способные раскалываться на тонкие плиты.

4. Мраморы в полированном виде используются как строительный материал для облицовки стен внутренних помещений в зданиях, как материал для скульптурных работ, а также в электротехнике (распределительные щиты и др.).

5. Мел употребляется как пишущий красочный, полировальный материал, для производства цемента, в лакокрасочной, парфюмерной (зубной порошок), резиновый (наполнитель) и других отраслях промышленности.

АРАГОНИТ — $\text{Ca}[\text{CO}_3]$. Назван по местности Арагония (Испания), где был впервые установлен.

Химический состав такой же, как у кальцита: CaO — 56,0 %, CO_2 — 44,0 %. Часто содержит примеси: Sr (до 5,6 %), Mg, Fe и Zn.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $R\text{тсн}(D_{2h}^{16})$. $a_0 = 4,94$; $b_0 = 7,94$; $c_0 = 5,72$. **Кристаллическая структура** (см. выше). **Облик кристаллов** призматический, часто псевдогексагональный, игольчатый. Форма головки кристаллов бывает долотчатой (рис. 216). Главные формы: призма $\{110\}$, пинакоиды $\{010\}_f$ и $\{001\}$. Последний бывает покрыт штрихами параллельно оси a . Нередко встречаются следующие формы: призма $\{011\}$, заостряющая кристаллы наподобие долота, дипирамида $\{111\}$, в некоторых случаях очень острые дипирамиды в комбинации с призмами, вследствие чего кристаллы принимают копьевидную форму (рис. 216). Двойники часто наблюдаются по (110) . Распространены также тройники псевдогексагонального облика (рис. 217 и 218),

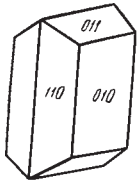


Рис. 216. Призматический и игольчатый кристаллы арагонита

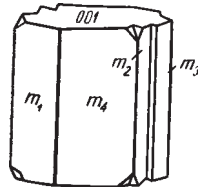
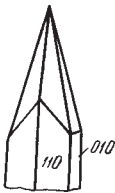


Рис. 217. Арагонит. Тройник прорастания по (110)

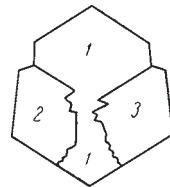


Рис. 218. Границы срастаний индивидов в поперечном разрезе

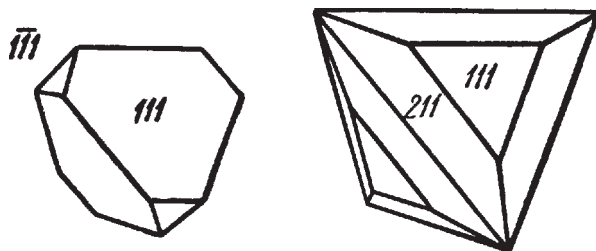


Рис. 219. Арагонитовые геликтиты огибают препятствие (сталагмиты кальцита). Пещера «Зеленая», Хайдаркан (Киргизия). Рисунок В. Слетова (с обложки I выпуска альбома «Рисуня минералы...»)

четверники и сложные полисинтетические двойники. При этом обычно образуются между гранями призм входящие углы в виде желобков. Несдвойникованные кристаллы очень редки. **Агрегаты** часто представлены шестоватыми, радиально-лучистыми и звездчатыми сростаниями индивидов. Наблюдается также в виде кристаллических корок, натечных, шаровидных форм и в массах оолитового строения («гороховые» и «икряные камни»). Очень оригинальны встречающиеся иногда пещерные образования в виде переплетенных и ветвящихся «стеблей» снежно-белого цвета (рис. 219). Наконец, внутренние перламутровые части большинства раковин моллюсков построены из тончайших пластинок арагонита, параллельных поверхности раковины. Как известно, попадающие внутрь раковины песчинки или другие посторонние тела облекаются слоями аналогичной углекислой извести с примесью органического вещества, в результате чего образуются желваки жемчуга.

Цвет арагонита белый, желтовато-белый, иногда светло-зеленый, фиолетовый и серый. Отдельные кристаллы часто прозрачны и бесцветны. **Блеск** стеклянный, в изломе жирный. В катодных лучах светится слабым бледно-фиолетовым, иногда оранжевым цветом. $N_g = 1,686$, $N_m = 1,681$ и $N_p = 1,530$.

Твердость 3,5–4. Хрупок. **Спайность** ясная по $\{010\}$ и едва заметная по $\{110\}$ и $\{011\}$. **Излом** часто раковистый. **Уд. вес** 2,9–3,0 (больше, чем у кальцита, что свидетельствует о более плотной упаковке атомов). **Прочие свойства.** При обычной температуре неустойчив; в присутствии растворителя медленно переходит в кальцит, почему и не встречается в более древних осадках. При повышении температуры до 400 °С этот переход совершается быстро. Любопытно, что разности арагонита, не претерпевшие полиморфного превращения в кальцит, содержат более крупные ионы стронция (до нескольких процентов), что, по мнению Р. Ж. Гаюи и Н. В. Белова, оказывает, очевидно, стабилизирующее влияние на устойчивость этой модификации. В воде более растворим, чем кальцит.

Диагностические признаки. По цвету и поведению в HCl очень похож на кальцит, но отличается от него отсутствием спайности по ромбо-

эдру и обликом кристаллов с характерными, иногда тонкими желобками на гранях призмы и повышенной твердостью. Похожие на него цеолиты (водные силикаты Na, Ca и др.) не выделяют в соляной кислоте CO_2 . Витерит и стронцианит имеют больший удельный вес и плавятся перед паяльной трубкой.

П. п. тр. ведет себя так же, как кальцит. В кислотах разлагается с бурным выделением углекислоты. Порошок арагонита (так же как и стронцианита и витерита) в растворе азотнокислого кобальта при кипячении становится лиловым (реакция Мейгена), тогда как порошок кальцита почти не изменяется или окрашивается в синеватый или зеленоватый цвет, и то лишь при долгом кипячении.

Происхождение и месторождения. Арагонит в природе распространен гораздо реже, чем кальцит. Как один из самых низкотемпературных минералов он довольно часто образуется при затухающих *гидротермальных* процессах. Таковы, например, его находки в трещинах среди серпентинизированных ультраосновных пород вне всякой связи с поверхностными процессами. К таким же образованиям относятся находки мелких игольчатых кристалликов арагонита в пустотах, среди не затронутых разложением базальтов, изредка в мраморах, лавах вулканов, отложениях из горячих, пересыщенных $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ минеральных источников в виде известкового туфа или оолитов («гороховый камень» карлововарских источников в Чехии) и др.

Однако в главной массе арагонит образуется при различных *экзогенных* процессах, часто при участии в них растворенных магниезиальных солей. В виде радиально-лучистых образований и натечных форм, нередко крупных размеров, он широко распространен в коре выветривания ультраосновных магниезиальных изверженных пород в ассоциации с доломитом, гипсом, глинистым веществом и другими минералами экзогенного происхождения. Наблюдается в пустотах среди бурых железняков в виде выросших мелких кристалликов и в виде «железных цветов», например в *Бакальском* месторождении (Ю. Урал), в гипсоносных толщах, месторождениях самородной серы и др.

МАГНЕЗИТ— $\text{Mg}[\text{CO}_3]$. Магнезия — область в Фессалии (Греция). Минерал известен с глубокой древности. Синоним: магниезиальный шпат.

Химический состав. MgO — 47,6 %, CO_2 — 52,4 %. Из изоморфных примесей наиболее часто устанавливается Fe, иногда Mn, Ca.

Сингония тригональная; дитригонально-скаленоэдрический в. с. $L_6^3 L^2 3PC$. Пр. гр. та же, что и кальцита. $a_0 = 4,584$; $c_0 = 14,92$. **Кристаллическая структура** та же, что у кальцита. Облик кристаллов обычно ромбоэдрический. Чаще распространен в виде крупнозернистых агрегатов (рис. 220). Для месторождений выветривания чрезвычайно характерны фарфоровидные скрытокристаллические массы, нередко напоминающие по своей форме цветную капусту.

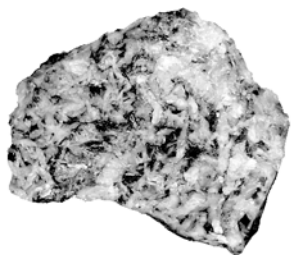


Рис. 220. Мрамороподобный зернистый агрегат магнезита. Саткинское месторождение (Ю. Урал)

Цвет магнезита белый с желтоватым или сероватым оттенком, иногда снежно-белый. **Блеск** стеклянный, в скрытокристаллических агрегатах — восковой. $Nm = 1,700$ и $Np = 1,509$.

Твердость 4–4,5. Хрупок. **Спайность** совершенная по ромбоэдру $\{10\bar{1}1\}$. Для плотных фарфоровидных разновидей характерен раковистый излом с матовой поверхностью. **Уд. вес** 2,9–3,1.

Диагностические признаки. В кристаллических разновидях, как и все карбонаты кальциевого ряда, отличим от других минералов по ромбоэдрической спайности. Внутри ряда его

труднее всего отличить от доломита, анкерита и других карбонатов; приходится прибегать к оптическим и химическим исследованиям.

П. п. тр. растрескивается, но не плавится. Пламя не окрашивает. В кислотах растворяется лишь при нагревании. Капля HCl на холоде не вскипает. В горячих кислотах растворяется.

Происхождение и месторождения. Магнезит по сравнению с кальцитом в природе распространен значительно реже, но встречается иногда в больших сплошных массах, представляющих промышленный интерес.

Часть таких скоплений образуется *гидротермальным* путем. Сюда прежде всего следует отнести весьма крупные месторождения кристаллически-зернистых масс магнезита, пространственно связанных с доломитами и доломитизированными известняками. Как показывает геологическое изучение, эти залежи образуются метасоматическим путем (среди залежей иногда удавалось установить реликты известняковой фауны). Предполагают, что магнезия могла выщелачиваться из доломитизированных толщ осадочного происхождения и отлагаться в виде магнезита горячими щелочными растворами. В парагенезисе с магнезитом изредка встречаются типичные гидротермальные минералы.

Скопления скрытокристаллического («аморфного») магнезита возникают также при процессах *выветривания* массивов ультраосновных пород, особенно в тех случаях, когда при интенсивном выветривании образуется мощная кора продуктов разрушения. В процессе окисления и гидролиза магнезиальные силикаты под влиянием поверхностных вод и углекислоты воздуха претерпевают полное разрушение. Возникающие при этом труднорастворимые гидроокислы железа скопляются у поверхности. Магний в виде бикарбоната, а также освобожденный кремнезем (в виде зольей) опускаются в нижние горизонты коры выветривания. Магнезит, часто обогащенный опалом и доломитом, в виде прожилков и скоплений натечных форм отлагается в сильно выщелоченных трещиноватых пористых серпентинитах в зоне застоя грунтовых вод.

Наконец, находки магнезита с гидромагнезитом ($5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 5H_2O$), большей частью минералогического значения, наблюдаются среди оса-

дочных соленосных отложений. Образование карбонатов магния связывают с реакцией обменного разложения сульфата магния с $\text{Na}_2[\text{CO}_3]$.

Известное *Саткинское* месторождение кристаллического магнезита гидротермального происхождения находится на западном склоне Южного Урала (в 50 км к юго-западу от Златоуста). Укажем также *Савинское* месторождение в Ангаро-Илимском районе. Крупные магнезитовые залежи образовались здесь метасоматическим путем среди доломитовой осадочной толщи докембрийского возраста. Аналогичные месторождения известны на Дальнем Востоке, в Корее, Китае, Чехии, Австрии (*Вейтши* в Альпах, южнее Вены) и в других местах.

К месторождениям, образовавшимся в древней коре выветривания ультраосновных пород, относится *Халиловское* (Ю. Урал).

Практическое значение. В металлургии «намертво» обожженный кристаллический магнезит употребляется для изготовления огнеупорных кирпичей, выдерживающих температуру до 3000 °С. Они идут в кладку нижних частей пода мартеновских печей, конверторов, цементных печей и др. Второй областью применения обожженного магнезита является изготовление так называемого цемента Сореля, используемого в абразивной промышленности (точильные круги) и в строительстве (стойкая штукатурка в смеси с песком, древесными опилками, диатомитом, тальком и другими наполнителями). Употребляется также для производства электроизоляторов, в бумажном, сахарном, резиновом и других производствах.

ДОЛОМИТ — $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$. **Химический состав.** CaO — 20,4 %, MgO — 21,7 %, CO_2 — 47,9 %. Содержания CaO и MgO часто колеблются в небольших пределах. Изоморфные примеси в дополнение к Mg : Fe^{2+} при доминировании приводит к другому виду группы доломита — *анкериту*, иногда Mn^{2+} (от нескольких процентов до доминирования, в *кутногорите*), изредка Zn , Ni и Co (в красном доломите из *Пришбрама* в Чехии содержание $\text{Co}[\text{CO}_3]$ достигало 7,5%). Известны случаи включений в кристаллах доломита битумов и других посторонних веществ.

Сингония тригональная; ромбоэдрический в. с. $L^3 C$. Пр. гр. $R\bar{3} (C_{3i}^2)$. $a_0 = 4,822$; $c_0 = 16,11$ (при отношении $\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 1,1$).

Кристаллическая структура отличается тем, что ионы Ca и Mg попеременно чередуются вдоль тройной оси. **Облик кристаллов.** Часто встречающиеся кристаллы имеют ромбоэдрический облик. В противоположность кальциту широким распространением пользуются ромбоэдры $\{10\bar{1}1\}$, причем нередко седлообразно изогнутые грани (рис. 221) и сферокристаллы с искривленными поверхностями спайности. Встречаются двойники прорастания и полисинтетические двойники по $(02\bar{2}1)$. **Агрегаты** обычно кристаллически-зернистые, часто пористые, реже почковидные, ячеистые, шаровидные и пр.

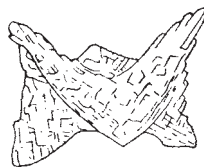


Рис. 221. Кристалл доломита с седлообразно изогнутыми гранями

Цвет доломита серовато-белый, иногда с оттенками: желтоватым, буrowатым, зеленоватым. **Блеск** стеклянный. $Nm = 1,681-1,695$ и $Np = 1,500-1,513$. В катодных лучах светится ярким оранжево-красным цветом.

Твердость 3,5–4. Хрупок. **Спайность** совершенная по ромбоэдру $\{1011\}$. Плоскости спайности большей частью искривлены. **Уд. вес.** 1,8–2,9.

Диагностические признаки. Как и другие карбонаты кальцитового ряда, доломит характеризуется спайностью по ромбоэдру. Кристаллы доломита в большинстве случаев также имеют ромбоэдрический облик. В отдельных зернах без данных химического анализа и измерения оптических констант невозможно отличить от анкерита, иногда сидерита. Весьма характерно, что доломит, в отличие от кальцита, обнаруживает полисинтетическое двойникование не по $(01\bar{1}2)$, а по $(02\bar{2}1)$. В прозрачных шлифах это направление двойникования устанавливается по короткой диагонали ромбов, образуемых трещинами спайности.

П. п. тр. не плавится, растрескивается. Образующаяся СаО окрашивает пламя в оранжевый цвет. Соляная кислота на холоде разлагает доломит очень медленно, без «шипения».

Происхождение и месторождения. Доломит наряду с кальцитом является широко распространенным породообразующим минералом.

В типичных жильных *гидротермальных* месторождениях он встречается гораздо реже кальцита. При переработке гидротермальными растворами доломитизированных известняков нередко образуются крупнокристаллические массы доломита в ассоциации с магнезитом, кальцитом, сульфидами, кварцем и другими минералами.

Главные же массы доломита связаны с *осадочными* карбонатными толщами всех геологических периодов, но более всего докембрийского и палеозойского возраста. Доломиты в этих толщах нередко слагают целые массивы или переслаиваются с известняками, иногда наблюдаются в виде не совсем правильных залежей, гнезд и т. д.

Вопрос о деталях их происхождения вызывает большие дискуссии. В настоящее время в обстановках морских бассейнов доломит не отлагается, но в геологическом прошлом в ряде случаев доломиты образовывались как первичные осадки в водных соленосных бассейнах, на что указывает ассоциация их с осадками гипса, ангидрита и более растворимыми солями щелочей. В других случаях, бесспорно, имела место доломитизация ранее отложенных осадков углекислого кальция: наблюдаются факты замещения доломитом раковин, кораллов и других известковистых органических остатков.

В зоне выветривания доломиты, медленно растворяясь, разрушаются и превращаются в рыхлую тонкозернистую массу.

Месторождения доломита широко распространены вдоль западного и восточного склонов Урала, в Донбассе, на берегах Волги и в других местах. Главная масса доломитов приурочена к карбонатным толщам докембрийского и пермского возраста. Большой интерес представляют совре-

менные процессы доломитообразования в оз. Балхаш (Казахстан), детально изучавшиеся в последнее время Н. М. Страховым.

Практическое значение. Доломиты широко используются для различных целей: 1) в качестве строительного камня; 2) для изготовления вяжущих веществ, термоизоляционного материала в смеси с асбестом и др.; 3) в качестве огнеупорного материала и флюса в металлургии; 4) в химической и в ряде других отраслей промышленности.

АНКЕРИТ — $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})[\text{CO}_3]_2$ — описывается отдельно, как широко распространенный минерал. Соотношение между Fe и Mg колеблется в широких пределах, так что может достигаться практически полное отсутствие магния во второй катионной позиции. Содержит также Mn до нескороких процентов. Бедная железом разность называлась бурым шпатом.

Сингония тригональная; ромбоэдрический в. с. Встречается в виде чечевицеобразных кристаллов ромбоэдрического облика, а также в сплошных зернистых массах, обычно среди кварца в гидротермальных месторождениях сульфидных и сидеритовых руд и в гидротермально измененных магнезиально-железистых горных породах.

Цвет анкерита белый, серый, часто с различными оттенками. **Блеск** стеклянный. Для разности с соотношением $\text{Fe} : \text{Mg} = 3 : 1$ (FeO, включая и MnO — 25 % и MgO — 4,8 %): $Nm = 1,741$ и $Np = 1,536$.

Твердость 3,5. **Уд. вес** 2,9–3,1. **Спайность** по ромбоэдру.

Диагностические признаки. П. п. тр. растрескивается и буреет вследствие окисления железа. В кислотах ведет себя так же, как и доломит. Смоченный на холоде 1%-ным раствором $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, подкисленным несколькими каплями HCl, дает светло-синюю пленку турнбулевой сини (отличие от сидерита).

Месторождения. В больших массах встречается редко. В качестве спутника он наблюдается, например, в сидеритовых рудах *Бакальского* месторождения, в ряде полиметаллических месторождений Алтая, в свинцово-цинковых месторождениях *Нагольного* кряжа и др. Выделяется обычно обособленно от сульфидов.

СИДЕРИТ — $\text{Fe}[\text{CO}_3]$. От греч. *сидерос* — железо. Синоним: железный шпат.

Химический состав. FeO — 62,1 % (Fe — 48,3 %), CO_2 — 37,9 %. Из изоморфных примесей чаще всего присутствуют Mg и Mn.

Сингония тригональная; дитригонально-скаленоэдрический в. с. $I_6^3L^23PC$. Пр. гр. $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$. $a_0 = 4,71$; $c_0 = 15,43$. **Кристаллическая структура** аналогична структуре кальцита. Встречающиеся кристаллы чаще имеют ромбоэдрический облик, причем грани ромбоэдра $\{1011\}$ нередко искривлены, иногда имеют чешуеобразную поверхность, как у доломита, а также седловидные изгибы. **Агрегаты** обычно кристаллически-зернистые: наблюдается также в шаровидных конкрециях (сферосидерит) со скрытокристаллическим или радиально-лучистым строением. Описаны находки сидерита в землистых массах, натечных, оолитовых и других формах.

Цвет сидерита в свежем состоянии желтовато-белый, сероватый, иногда с буроватым оттенком. При выветривании интенсивно буреет. **Блеск** стеклянный сильный, до алмазного на плоскостях спайности. $Nm = 1,875$ и $Np = 1,633$. В катодных лучах светится ярким оранжево-красным цветом.

Твердость 3,5–4,5. Хрупок. **Спайность** по {1011} совершенная. **Уд. вес** 3,9.

Диагностические признаки. Как и всем карбонатам группы кальцита, кристаллическому сидериту свойственна совершенная спайность по ромбоэдру. Характерен алмазный блеск на гранях, характерный коричневатый или оливковый оттенок и признаки поверхностного ожелезнения на выветрелых образцах. Похож на анкерит, от которого уверенно можно отличить по данным химических анализов и кривым нагревания.

П. п. тр. не плавится, растрескивается, буреет, затем чернеет (вследствие окисления железа) и становится магнитным. С бурой и фосфорной солью реагирует на железо, а с содой — на марганец (если он содержится). Холодная HCl действует слабо, но при нагревании очень энергично. Капля ее на куске сидерита постепенно окрашивается в зеленовато-желтый цвет вследствие образования $FeCl_3$. Смоченный 1%-ным раствором красной кровяной соли — $K_3Fe(CN)_6$, подкисленным несколькими каплями HCl, дает на поверхности зерна или куска темно-синюю пленку турнбулевой сини (на анкерите при этой реакции образуется светло-синяя пленка).

Происхождение и месторождения. Сидерит как карбонат закиси железа вообще может образоваться лишь в восстановительных условиях. Встречается он в различных генетических типах месторождений.

1. В *гидротермальных* месторождениях он образуется при сравнительно невысоких температурах. Как спутник он наблюдается нередко в жильных месторождениях свинцово-цинковых и медных сульфидных руд в ассоциации с пирротинном, халькопиритом, железистыми хлоритами, анкеритом и другими минералами. Встречаются также самостоятельные сидеритовые жилы, а в известняках — метасоматические залежи неправильных форм. Кроме редких сульфидов, в них иногда наблюдаются магнетит и гематит.

Большой известностью пользуется *Бакальское* месторождение кристаллически-зернистых сидеритов, образовавшихся, по всей вероятности, гидротермальным путем в доломитизированных известняках. Аналогичные месторождения распространены в *Штирии* (Альпы) и на побережье *Бискайского залива* (Испания). Жильные сидеритовые месторождения известны близ *Зигена* (Германия) и в других местах.

2. Известны типичные *осадочные* месторождения сидерита, возникшие в лагунах или заливах морских бассейнов. Образование их, очевидно, связано с восстановительными условиями, господствующими в более глубоководных участках прибрежных зон морей, в обстановке недостатка кислорода и, вероятно, разложения органических остатков с образованием углекислоты и сероводорода за счет белковых веществ. Осадочные сидеритовые руды иногда обладают типичным оолитовым сложением.

Сидерит распространен в корах выветривания *Михайловского* месторождения железистых кварцитов.

Часть руд крупнейшего *Керченского* осадочного месторождения сложена сидеритами. Возможно, что бурые железняки частично произошли за счет окисления этих руд. Из иностранных месторождений отметим довольно крупные залежи плотного глинистого сферосидерита, окрашенного углистыми веществами в темный цвет, среди обширных каменноугольных отложений в *Шотландии* и *Южном Уэльсе* (Англия).

В условиях зоны окисления месторождений сидерит неустойчив. На месте сидеритовых залежей легко образуются «железные шляпы», состоящие из лимонита, гётита, иногда гидрогематита как в виде рыхлых, нередко землистых масс, так и в форме твердых жеодовых, часто пустотелых образований.

Практическое значение. В тех случаях, когда скопления сидерита обнаруживаются в крупных массах и содержат мало вредных примесей (фосфора, серы и др.), они представляют собой промышленные месторождения железных руд. Перед плавкой сидеритовые руды подвергаются обжигу.

РОДОХРОЗИТ — $Mn[CO_3]$. От греч. *родон* — роза, *хрос* — цвет. Название указывает на цвет минерала. Синоним: марганцевый шпат.

Химический состав. MnO — 61,7 % (Mn — 47,8 %), CO_2 — 38,3 %. Из изоморфных примесей чаще всего устанавливаются Fe , Mg , Ca , изредка Zn и SO .

Сингония тригональная: дитригонально-скаленоэдрический в. с. $L^3_6ZL^2ZPC$. Пр. гр. $R\bar{3}c(D^6_{3d})$. $a_0 = 4,73$; $c_0 = 15,51$. **Кристаллическая структура** аналогична структуре кальцита. В виде хорошо образованных кристаллов наблюдается редко и лишь в пустотах. Обычные формы: $\{10\bar{1}1\}$ и $\{01\bar{1}2\}$, иногда $\{0001\}$ и $\{11\bar{2}0\}$. Грани часто седлообразно или чечевицеобразно изогнуты. **Агрегаты** обычно кристаллически-зернистые, почковидные и шарообразные с радиально-лучистым или сферолитовым строением. Встречается в шестоватых агрегатах и в землистых массах.

Цвет кристаллов розовый или малиновый. С увеличением содержания кальция окраска бледнеет. На воздухе с течением времени буреет (окисляется). Тонкозернистые и землистые массы обладают белым цветом с едва заметным розовым оттенком. **Черта** белая. **Блеск** стеклянный. $Nm = 1,817$ и $Np = 1,597$.

Твердость 3,5–4,5. Хрупок. **Спайность** по ромбоэдру $\{1011\}$. **Уд. вес** 3,6–3,7.

Диагностические признаки. В кристаллических массах легко узнается по ромбоэдрической спайности, розовому цвету и твердости (царапается острием ножа). Скрытокристаллические и землистые агрегаты белого цвета для уверенного определения требуют данных химического или спектрального анализов.

П. п. тр. не плавится, растрескивается, принимает вначале зеленовато-серый, а затем черный цвет (вследствие окисления). С бурой и фосфорной солью дает реакцию на марганец (в окислительном пламени —

фиолетовый, а в восстановительном — бесцветный перл). В HCl на холоде растворяется медленно, но при нагревании весьма энергично, бурно выделяя углекислоту.

Происхождение и месторождения. Судя по составу железомарганцевых карбонатов, $Mn[CO_3]$ с $Fe[CO_3]$ дают непрерывный ряд изоморфных смесей. Кларк марганца в земной коре примерно в 50 раз меньше, чем кларк железа. Тем не менее родохрозит встречается в природе самостоятельно.

В редко встречающихся *гидротермальных* жильных или метасоматических месторождениях марганца родохрозит возникает в ассоциации с сульфидами и силикатами закиси марганца, кристаллизуясь после браунита, гаусманита, кварца, барита и др. Родохрозит гидротермального происхождения в ассоциации с пиритом, хлоритами и другими минералами наблюдался в *Сапальском* месторождении среди мраморизованных известняков у г. Нижнего Тагила. В некоторых вольфрамовых месторождениях родохрозит иногда встречается в виде жил, генетически связанных с кварцевыми жилами, содержащими гюбнерит ($MnWO_4$) и другие минералы (*Букука* в Забайкалье).

В гораздо более значительных массах родохрозит распространен в морских *осадочных* месторождениях марганца. Как показывает геологическое изучение, опало-родохрозитовые осадки локализовались на некотором удалении от береговой линии в более глубоких участках бассейнов, где в силу недостатка кислорода при разложении органических остатков, очевидно, создается восстановительная обстановка. Родохрозит в таких месторождениях обычно содержит в виде изоморфных примесей Ca, Fe и Mg и ассоциирует с сульфидами железа, манганокальцитом, опалом и др. Как правило, осадочные карбонатные руды марганца обогащены также фосфором.

Родохрозитсодержащие руды в значительных массах известны в осадочных месторождениях: *Чиатурском* (Закавказье), *Полуночном* (Северный Урал) и др.

Великолепные ярко-красные кристаллы крупных размеров поступают из проявления *Алма* на Колорадском плато (США).

Практическое значение. Бедные фосфором гидротермальные родохрозитовые руды представляют собой ценное сырье для выплавки ферромарганца. Осадочные карбонатные руды могут быть использованы для подшихтовки при выплавке из железных руд чугунов, а также для химических целей.

СМИТСОНИТ — $Zn[CO_3]$. Синоним: цинковый шпат.

Химический состав. ZnO — 64,8 % (Zn — 52 %), CO_2 — 35,2 %. Часто присутствуют в виде изоморфной примеси Fe, Mn, Mg, иногда Co, изредка Cd, In и др.

Сингония тригональная; дитригонально-скеленоэдрический в. с. $I_6^3L^23PC$. Пр. гр. $R3c$ (D_{3d}^6). $a_0 = 4,65$; $c_0 = 14,95$. **Кристаллическая структура** та же, что у кальцита (см. выше). Редко встречающиеся кристаллы име-

ют как ромбоэдрический, так и скаленоэдрический облик. Наиболее частые формы; ромбоэдров $\{10\bar{1}1\}$ и $\{40\bar{1}1\}$, скаленоэдра $\{21\bar{3}1\}$, реже пинакоида $\{0001\}$, ромбоэдров $\{01\bar{1}2\}$, $\{02\bar{2}1\}$ и призмы $\{1120\}$. Грани часто изогнуты и шероховаты. **Агрегаты.** Обычно наблюдается в землистых или плотных скрытокристаллических агрегатах, часто в сферолитовых формах (рис. 222) или в виде корок, а также скорлуповатых, ячеистых и пористых масс.

Цвет смитсонита белый с зеленоватым, буроватым или сероватым оттенком. Интенсивно окрашенные в зеленый цвет разновидности содержат в виде примеси малахит. Бурые разновидности окрашены гидроокислами железа. **Блеск** стеклянный сильный. $Nm = 1,849$ и $Np = 1,621$. В катодных лучах светится слабым розоватым цветом.

Твердость 5 (наивысшая для минералов группы кальцита). Хрупок. **Спайность** по ромбоэдру заметна лишь в явнокристаллических агрегатах. **Уд. вес** 4,1–4,5.

Диагностические признаки. В корках и скрытокристаллических массах не всегда бывает легко отличить от ряда минералов, встречающихся в парагенезисе с ним опала, силикатов цинка (гемиморфита, виллемита) и др. Благодаря своей светлой окраске он не сразу бросается в глаза среди известняков. Приходится всегда прибегать к изучению его поведения перед паяльной трубкой и к химическим реакциям. Из второстепенных свойств для смитсонита характерны повышенные удельный вес и твердость (5).

П. п. тр не плавится, как и все карбонаты растрескивается, на угле дает белый налет ZnO . Железосодержащие разновидности буреют. В кислотах растворяется сравнительно легко, иногда с шипением (особенно землистые разновидности). Прокаленный, после смачивания раствором $Co[NO_3]_2$ и вторичного прокаливания в окислительном пламени, зеленеет.

Происхождение и месторождения. Смитсонит является типичным минералом нижних горизонтов зоны окисления свинцово-цинковых сульфидных месторождений, залегающих в известняках. Иногда образует значительные залежи, преимущественно в лежащем боку рудных тел (рис. 223). Если в самих первичных рудах содержится много кальцита, то смитсонит встречается и в верхних частях зон окисления в ассоциации с силикатами цинка, галенитом и иногда остатками сфалерита. Образование

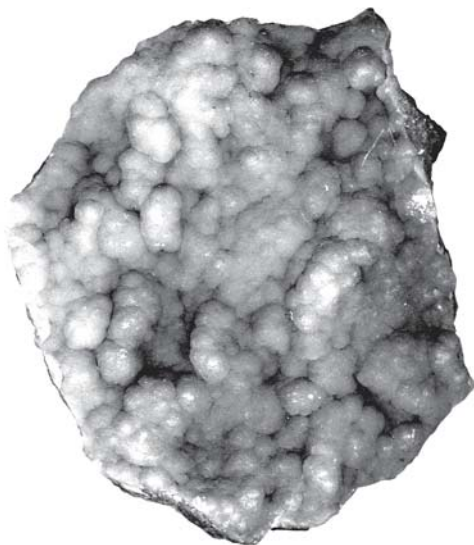


Рис. 222. Сферолитовая корка смитсонита

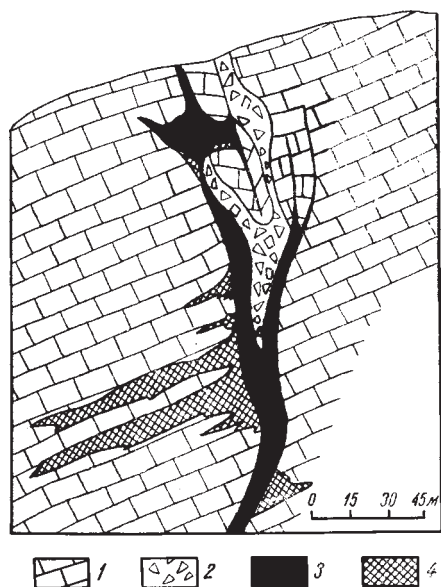
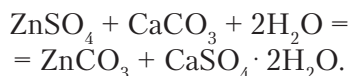


Рис. 223. Окисленные свинцовые и цинковые руды в восточной части Турланского месторождения (по И. И. Князеву):

- 1 — известняк; 2 — брекчия оседания;
3 — окисленные свинцовые руды;
4 — вторичные цинковые руды, возникшие путем замещения известняка

его происходит метасоматическим путем по реакции обменного разложения легкорастворимого сульфата цинка с кальцитом:



Эта реакция, по всей вероятности, совершается после того, как избыток свободной серной кислоты в растворах нейтрализуется при реакции с тем же кальцитом. Если при этом в растворах участвует сульфат закиси железа, что возможно лишь в нижних горизонтах зоны окисления, то смитсонит в виде изоморфной примеси содержит $\text{Fe}[\text{CO}_3]$, иногда в значительных количествах (монгеймит). Железистый смитсонит, попадая в окислительную обстановку, разлагается с выделением гидроокислов железа, причем цинк в виде смитсонита, уже не содержащего железа, может переоткладываться в других местах. Смитсонитовые

массы, густо пигментированные гидроокислами железа, по внешнему виду мало чем отличаются от обычных лимонитовых пористых или кавернозных масс и потому часто легко пропускаются. Присутствие в них смитсонита можно установить с помощью паяльной трубки или в шлифах под микроскопом.

Из месторождений России, где смитсонит встречался в значительных массах, следует указать свинцово-цинковые месторождения Восточного Забайкалья: *Акатуй*, *Кадаинское* (Нерчинский район) и др.

Заслуживает упоминания *Турланское* (Ачисайское) месторождение в хребте Кара-Тау (Южный Казахстан), довольно долго считавшееся чисто свинцовым месторождением, пока за пределами основного рудного тела не были открыты большие залежи богатых окисленных руд цинка (рис. 223).

Укажем и на крупнейшее месторождение *Ледвилл* в Колорадо (США), разрабатывавшееся в зоне окисления как чисто свинцовое; только спустя 30 лет здесь же были обнаружены богатые смитсонитовые руды (настолько малоприметны они среди известняков и других пород).

Практическое значение. Смитсонитовые руды, если встречаются в больших массах, могут являться ценным источником цинка. Содержание этого металла в них нередко бывает в 2–3 раза выше, чем в первич-

ных сульфидных рудах. Таким образом, в нижних частях зон окисления месторождений свинцово-цинковых сульфидных руд, залегающих в известняках или доломитах, происходит не только отделение цинка от свинца, но и явное обогащение цинком экзогенных продуктов, отлагающихся метасоматическим путем в боковых породах.

ЦЕРУССИТ — $Pb[CO_3]$. От лат. *cerussa* — белила. Синоним: белая свинцовая руда.

Химический состав. PbO — 83,5 % (Pb — 77,5 %), CO_2 — 16,5 %. Из механических примесей могут присутствовать распыленные остатки PbS и Ag_2S , обуславливающие черный цвет церуссита, изредка $Zn[CO_3]$.

Сингония ромбическая, ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pmcn(D_{2h}^{16})$. $a_0 = 5,173$; $b_0 = 8,480$, $c_0 = 6,130$.

Кристаллическая структура аналогична структуре арагонита. Облик кристаллов может быть различным: псевдогексагонально-дипирамидальный (рис. 224) с гранями дипирамиды $\{111\}$ и призмы $\{021\}$, пластинчатый или таблитчатый (рис. 225) с преобладающим развитием пинакоида $\{001\}$ или $\{010\}$, иногда $\{100\}$, шестоватый и др. Двойники и тройники весьма часты; двойниковой плоскостью служит $\{110\}$ (рис. 226). **Агрегаты.** Сплошные массы обычно имеют зернистое строение. Реже встречается в натечных, скрытокристаллических и землистых массах. Обнаруживаются и снежно-белые волокнистые разности церуссита.

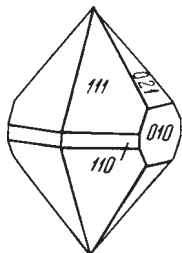


Рис. 224. Псевдогексагонально-дипирамидальный кристалл церуссита

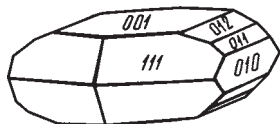


Рис. 225. Таблитчатый кристалл церуссита

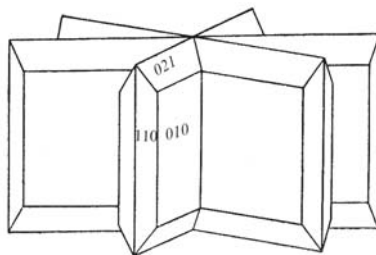


Рис. 226. Типичный тройник церуссита по $\{110\}$

Цвет церуссита обычно белый с сероватым, желтоватым или буроватым оттенком. Ожелезненные массы имеют бурый цвет и потому нередко пропускаются. Изредка в отдельных зернах наблюдается черный цвет благодаря микроскопическим включениям остаточных сульфидов. Отдельные кристаллы часто бесцветны и прозрачны. **Блеск** алмазный, иногда стеклянный (в зависимости от ориентировки). Излом часто неровный, раковистый. В катодных лучах светится ярким зеленовато-голубым цветом. $N_g = 2,078$, $N_m = 2,076$ и $N_p = 1,804$.

Твердость 3–3,5. Весьма хрупок. **Спайность** иногда наблюдается по $\{110\}$ и $\{021\}$ ясная. **Уд. вес** 6,4–6,6.

Диагностические признаки. Для церуссита, в отличие от других карбонатов, характерны высокий удельный вес и алмазный блеск. Часто наблюдается в ассоциации с англезитом и галенитом. Очень характерны повторные двойниковые сростания индивидов под 60° и шестилучевые тройники.

П. п. тр. сильно растрескивается, принимает желтый цвет (PbO), на угле легко восстанавливается до металлического свинца. В разбавленной HNO_3 растворяется, бурно выделяя углекислоту. Растворим также в КОН.

Интересно, что церусситовые массы, пигментированные гидроокислами железа и потому внешне почти не отличимые от прочего лимонитизированного материала, не содержащего церуссит, обладают свойством при разламывании издавать характерный хрустящий или скрипящий звук. Этим свойством забойщики пользуются при разработке церусситовых участков в зонах окисления рудных месторождений.

Происхождение и месторождения. Распространен почти исключительно в зонах окисления свинцово-цинковых сульфидных месторождений. Обычно образуется за счет англезита $Pb[SO_4]$, развивающегося в свою очередь при окислении галенита. Вследствие своей очень низкой растворимости и устойчивости в водно-воздушной обстановке, он затрудняет дальнейшее разложение галенита.

Хорошо образованные, нередко крупные кристаллы церуссита встречаются на стенках пустот, возникающих при выщелачивании в зонах окисления. Образование этих друз кристаллов, несомненно, свидетельствует о некотором переносе растворимых соединений свинца. Однако не исключена возможность образования церуссита и гидротермальным путем при низких температурах.

Псевдоморфозы церуссита по другим минералам (галениту, англезиту, кальциту, флюориту и др.) наблюдаются сравнительно редко.

Прекрасно образованными кристаллами церуссита славятся месторождения *Нерчинского* района в Забайкалье (*Тайнинское, Кадаинское*) и месторождения Алтая (*Риддерское, Зыряновское, Николаевское*).

В значительных массах добывался в *Турланском* месторождении в хребте Кара-Тау (Южный Казахстан) и в других месторождениях.

Практическое значение. Представляет собой важную свинцовую руду, особенно в случаях развития мощных зон окисления в месторождениях свинцово-цинковых руд.

СТРОНЦИАНИТ — $Sr[CO_3]$. Впервые был обнаружен близ местечка Строншиан (Западная Шотландия).

Химический состав. SrO — 70,2 %, CO_2 — 29,8 %. Почти всегда присутствует CaO . Разновидность, известная под названием кальцио-стронцианита, содержит до 13 % CaO_3 . Реже устанавливаются BaO , PbO и др.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pm\bar{c}n(D_{2h}^{16})$. $a_0 = 1,118$; $b_0 = 8,404$; $c_0 = 6,082$. При температуре $700^\circ C$ (по другим данным — $929^\circ C$) переходит в гексагональную модификацию, не

встречающуюся в природе. **Кристаллическая структура** аналогична структуре арагонита. Кристаллы встречаются редко, преимущественно в виде тонких игл или бочонковидных призматических форм (рис. 227). Двойники часты по (110). **Агрегаты**. Обычен в сплошных зернистых, часто тонкошестоватых или волокнистых агрегатах.

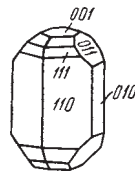


Рис. 227. Кристалл стронцианита

Цвет. Бесцветен или окрашен в зеленоватые, желтоватые и сероватые оттенки. **Блеск** стеклянный, в изломе жирный. В катодных лучах светится очень слабым голубоватым оттенком. $N_g = 1,668$, $N_m = 1,667$ и $N_p = 1,520$.

Твердость 3,5–4. Хрупок. **Спайность** по {110} ясная и по {021} несовершенная. **Уд. вес** 3,6–3,8.

Диагностические признаки. По внешним признакам трудно отличим от арагонита. Весьма характерно поведение перед паяльной трубкой и в кислотах.

П. п. тр. при сильном накаливании вспучивается и дает формы, подобные цветной капусте. Сильно светится и окрашивает пламя в интенсивный карминно-красный цвет (Sr). В кислотах легко растворяется с шипением. Если солянокислый раствор выпарить и облить спиртом, то вспыхивает ярко-красное пламя (Sr).

Происхождение и месторождения. Чаше встречается в гидротермальных образованиях в ассоциации с целестином, баритом, кальцитом, сульфидами и другими минералами. Обнаруживается также в осадочных породах (известняках, мергелях), правда, часто в виде позднейших прожилков в пустотах и трещинах.

В пределах России отмечался в Нерчинском округе Забайкалья (Кадаинский рудник). На Халютинском месторождении в Бурятии стронцианит является предметом добычи.

В небольших количествах встречался в Крыму — мыс св. Ильи (близ Феодосии), Карадаг, Лысая гора, Батилиман и др.; у села Цнис в Ахалцихском районе (Грузия) и в других местах. В значительных количествах был найден и разрабатывался в месторождении Гамм в Вестфалии (Германия) в виде прожилков и жил в мергелях мелового возраста. Здесь в пустотах встречались также прекрасно образованные кристаллы. В качестве спутника он наблюдался во многих гидротермальных месторождениях, чаще в баритовых жилах в сопровождении сульфидов.

Практическое значение. Является второстепенным источником стронция. О применении см. целестин.

ВИТЕРИТ — $Ba[CO_3]$. **Химический состав**. BaO — 77,7 %, CO_2 — 22,3 %. Иногда содержит стронций.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pm\bar{c}n(D_{2h}^{16})$. $a_0 = 5,252$; $b_0 = 8,828$; $c_0 = 6,544$. **Кристаллическая структура**

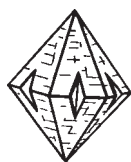


Рис. 228.
Витерит. Тройник прорастания

аналогична структуре арагонита. Встречающиеся кристаллы имеют вид псевдогексагональных дипирамид. Часты тройники (рис. 228) по (110). **Агрегаты.** Наблюдается также в шаровидных и почковидных формах, иногда жилковатых, волокнистых и листоватых агрегатах.

Цвет. Бесцветный или белый, но обычно бывает окрашен в сероватые или желтоватые оттенки. **Блеск** стеклянный, в изломе жирный. В катодных лучах иногда светится желтым цветом. $N_g = 1,677$, $N_m = 1,676$ и $N_p = 1,529$.

Твердость 3–3,5. Хрупок. **Спайность** по {010} ясная, по {110} несовершенная. **Уд. вес** 4,2–4,3. **Прочие свойства.** Витеритовая пыль отравляюще действует на организм человека. Поэтому при бурении шпуров в горных выработках среди пород и руд, содержащих витерит, прибегают к так называемому мокрому бурению.

Диагностические признаки. Характерен высокий удельный вес, отличающий его от сходных с ним арагонита и стронцианита. Отличен и по поведению перед паяльной трубкой и в кислотах.

П. п. тр. легко сплавляется в прозрачное, по охлаждению — в эмалевидное стекло (отличается от всех других карбонатов). Пламя окрашивается в характерный желто-зеленоватый цвет. В разбавленных HNO_3 и HCl растворяется с шипением. При прибавлении нескольких капель H_2SO_4 выпадает обильный осадок $BaSO_4$.

Происхождение и месторождения. Обычно встречается в *гидротермальных* месторождениях в парагенезисе с кальцитом, доломитом, сульфидами Pb, Zn, Fe и часто баритом, иногда отлагающимся позднее витерита. Известны находки и экзогенного происхождения. Встречаются псевдоморфозы по бариту, образующиеся, очевидно, под влиянием углекислых растворов. Установлены также явления замещения витерита баритом.

В России отмечены находки в *Змеиногорском* руднике (Алтай). Крупные скопления витерита вообще редки. *Сеттлингстонское* месторождение в Нортгумберленде (Англия) в сущности является единственным специфически витеритовым месторождением. Витерит здесь сопровождается кальцитом, сульфидами и более поздним баритом (в тонких трещинах и промежутках между кристаллами витерита). Барито-витеритовые месторождения в виде серии жил встречены на месторождении *Арпаклен* в Каракалинском районе (Туркмения), где приурочены к трещинам среди крупной тектонической зоны нарушения в осадочных породах мелового возраста.

Практическое значение. Витерит по сравнению с баритом имеет второстепенное значение в получении бариевых соединений, используемых в различных отраслях химической промышленности, просто потому, что он в природе распространен в гораздо меньших количествах. О применении барийсодержащих минералов см. *барит*.

ПАРИЗИТ-(Ce) — $\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La} \dots)_2[\text{CO}_3]_3\text{F}_2$. Содержит $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{O}_3$ до 50%, среди лантаноидов может преобладать неодим (*паризит*-(Nd)), есть указания и на существование *иттропаризита*. Назван в честь Дж. Париза, владельца рудника в Мусо (Колумбия), где минерал был впервые обнаружен. Минерал редкий. Является одним из промежуточных членов полисоматического ряда *бастнезит* $(\text{Ce}, \text{La} \dots)[\text{CO}_3]\text{F}$ — *фатерит* $\text{Ca}[\text{CO}_3]_2$.

Сингония тригональная; ромбоэдрический в. с. L_6^3C . Пр. гр. $R\bar{3}$ (C_{3i}^2). $a_0 = 7,18$; $c_0 = 84,1$. **Кристаллическая структура** характеризуется чередованием вдоль тройной оси индивидуализированных одиночных слоев состава $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ со структурой фатерита и сдвоенных слоев со структурой бастнезита $(\text{Ce}, \text{La} \dots)[\text{CO}_3]\text{F}$.

Облик кристаллов. Кристаллы короткостолбчатые, бочонковидные и скипетровидно-пирамидальные, с заметным участием ромбоэдра $\{11\bar{2}1\}$.

Агрегаты. Характерны плотнозернистые сплошные агрегаты зернистого строения.

Цвет красновато-бурый, буровато-желтый. **Блеск** сильный стеклянный, жирный до смоляного. $Np = 1,640$ – $1,678$ и $Ng = 1,767$ – $1,800$. **Твердость** 4–4,5. Хрупок. **Спайность** (или отдельность) ясная по $\{0001\}$. **Уд. вес** 4,35.

П. п. тр. не плавится. В HCl разлагается медленно. При нагревании с H_2SO_4 выделяется HF .

Встречается в карбонатитах, щелочных пегматитах и в фенитах. Описан в изумрудных копиях *Музо* в Колумбии (Южная Америка), встречается в карбонатитах *Белозиминского массива* (Восточный Саян), в *Карасуге* (Тува), в *Вишневых горах* (Ю. Урал), в *Петровско-Гнутовском* проявлении в Приазовье (Украина) и в других местах.

Обобщение. Таким образом, минералы группы кальцита по физическим свойствам имеют много общего между собой. Как можно видеть из сводной таблицы важнейших свойств главных минералов этой группы (табл. 11), несколько выделяются среди остальных лишь карбонаты тяжелых металлов: Mn , Fe , Pb и Zn и особенно резко карбонат свинца — церуссит. Наибольшие различия устанавливаются в степени растворимости минералов в воде, насыщенной углекислотой. Искключительной растворимостью обладает карбонат Mg , затем следуют карбонаты Ba и Ca . Наименьшая растворимость принадлежит карбонату Pb .

Свойства не приведенных в таблице многочисленных промежуточных по составу минералов, составляющих изоморфные ряды, меняются в прямой зависимости от соотношений составляющих компонентов. То же относится к двойным солям. Термическая диссоциация двойных солей происходит в два приема.

Таблица 11

**Важнейшие свойства
главных минералов группы кальцита**

Минерал	Сингония	Уд. вес	Твердость	Коэффициент преломления			Растворимость при $t^{\circ} = 180^{\circ}$ и $PCO_2 =$ $= 1 \text{ ат в мг/л}$	Температура диссоциа- ции при $PCO_2 = 1 \text{ ат}$
				Ng	Nm	Np		
Кальцит — $CaCO_3$	Тригональная	2,7	3	—	1,658	1,486	1100	900°
Доломит — $CaMg[CO_3]_2$	Тригональная	2,9	3,5–4	—	1,681	1,500	—	—
Магнезит — $MgCO_3$	Тригональная	3,0	4–4,5	—	1,700	1,509	25 800	600°
Родохрозит — $MnCO_3$	Тригональная	3,7	3,5–4,5	—	1,817	1,597	400	500°
Сидерит — $FeCO_3$	Тригональная	3,9	3,5–4,5	—	1,875	1,633	720	500°
Смитсонит — $ZnCO_3$	Тригональная	4,4	5	—	1,849	1,621	700	400°
Арагонит — $CaCO_3$	Ромбическая	3,0	3,5–4	1,686	1,681	1,530	—	900°
Витерит — $BaCO_3$	Ромбическая	4,3	3–3,5	1,677	1,676	1,529	2700	800°
Стронцианит — $SrCO_3$	Ромбическая	3,7	3,5–4	1,667	1,667	1,520	1250	800°
Церуссит — $PbCO_3$	Ромбическая	6,5	3–3,5	2,078	2,076	1,804	140	—

2. Группа малахита

К этой группе относятся основные безводные карбонаты меди — малахит и азурит.

МАЛАХИТ — $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$, или $\text{Cu}[\text{CO}_3] \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. *Малахе* по-гречески — мальва (растение). Очевидно, назван по сходству с цветом зелени.

Химический состав. CuO — 71,9 % (Cu — 57,4 %), CO_2 — 19,9 %, H_2O — 8,2 %. В очень небольших количествах устанавливаются также CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 и др. Присутствие их, очевидно, обусловлено адсорбированными или механическими примесями посторонних веществ.

Сингония моноклинная; призматический в. с. Пр. гр. $P2_1/a(C_{2h}^5)$. $a_0 = 9,49$; $b_0 = 12,00$; $c_0 = 3,24$, $\beta = 98^\circ 42'$. Кристаллы крайне редки, имеют призматический облик и практически всегда сдвойникованы (рис. 229).

Агрегаты. Обычно наблюдается в массах почковидной формы с радиально-волокнистым строением. Для крупных почковидных сферолитовых образований весьма характерно концентрически-зональное строение, особенно эффектно проявляющееся на полированных образцах (рис. 230). Встречаются и землистые разности (медная зелень).

Цвет малахита зеленый. **Черта** бледно-зеленая. **Блеск** стеклянный до алмазного, у волокнистых разностей шелковистый. $N_g = 1,909$, $N_m = 1,875$ и $N_p = 1,655$.

Твердость 3,5–4. Хрупок. **Спайность** по {201} совершенная, по {010} средняя. **Уд. вес** 3,9–4,0.

Диагностические признаки. Легко узнается по характерному зеленому цвету, часто наблюдаемым натечным формам и радиально-волокнистому строению. От несколько похожих на него хризоколлы (гидросиликата меди), псевдомалахита (фосфата меди) и других медных минералов зеленого цвета отличим по поведению в соляной кислоте (выделяет углекислоту).

П. п. тр. в восстановительном пламени плавится и дает королек меди. Смоченный HCl , окрашивает пламя в голубой цвет. В стеклянной трубке выделяет воду и чернеет. В HCl растворяется с шипением. Раствор от прибавления аммиака в избытке синее.

Происхождение и месторождения. Малахит образуется исключительно в зонах окисления медных сульфидных месторождений, особенно если они залегают в известняках, или первичные руды содержат много

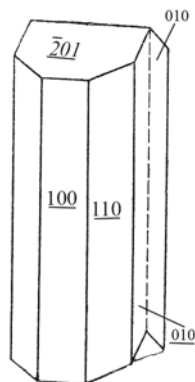


Рис. 229. Двойник призматических кристаллов малахита по {100}



Рис. 230. Концентрически-зональное строение малахита (полированная поверхность). Гумешевское месторождение (Урал)

карбонатов. Является самым распространенным минералом меди в окисленных медных рудах. Он развивается как путем замещения карбонатов, так и путем выполнения пустот с образованием в них типичных сферолитовых форм. Так как в растворах у поверхности известняков или карбонатов Са и Mg создается явно щелочная среда, то достигающие их растворы сульфатов меди, очевидно, подвергаются гидролизу, реагируя с бикарбонатными растворами. Кроме того, карбонаты меди, вероятно, могут возникать также в результате медленной реакции сульфата или гидрата меди с раствором, насыщенным углекислотой воздуха.

Малахит часто образует псевдоморфозы по азуриту, куприту, самородной меди, а иногда также по таким минералам, как атакамит, кальцит, халькопирит и др. Малахит в виде включений или примазок «медной зелени» весьма часто встречается в зонах окисления медных месторождений. Однако большие скопления, особенно поделочные сорта его, теперь становятся уже редкостью.

На Урале мировой известностью пользовались два крупнейших месторождения: *Меднорудьянское* (у Нижнего Тагила) и *Гумешевское* (к юго-западу от Екатеринбурга).

Меднорудьянское месторождение по своему богатству и красоте узоров малахита в полированном виде являлось единственным в мире. Отсюда получен облицовочный малахит знаменитых колонн Исаакиевского собора (в Санкт-Петербурге), малахитового зала Зимнего дворца, столов Эрмитажа и др. Первая крупная глыба малахита почти 50 т весом вместе с другими кислородными соединениями меди была вскрыта на глубине около 70 м среди глинистых сильно ожелезненных, разрушенных пород у границы скарнов с известняком.

Гумешевское месторождение было известно еще с конца XVIII в. Оно дало огромное количество прекрасного поделочного малахитового материала, заполнившего витрины многих музеев того времени. Крупные куски сферолитового малахита залегли среди красных глин. Отсюда получена замечательная по красоте рисунка большая глыба малахита весом около 1,5 т, хранящаяся в музее Санкт-Петербургского горного института.

Поделочный малахит в настоящее время поступает с месторождения *Колвези* в провинции Шаба (Демократическая Республика Конго, Центральная Африка)

Практическое значение. Плотные узорчатые разности малахита, встречающиеся иногда большими массами, идут на различные поделки и мозаичные работы: изготовление красивых по оттенкам и рисункам ваз, шкатулок, столов и других предметов. Малахитовая мелочь употребляется на изготовление красок. Вкрапленные землистые разности малахита наряду с другими окисленными медными рудами служат рудой для выплавки меди.

АЗУРИТ — $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2[\text{OH}]_2$, или $2\text{Cu}[\text{CO}_3] \cdot \text{Cu}[\text{OH}]_2$. Название происходит от франц. *azur* — лазурный, голубой. Синоним: медная лазурь.

Химический состав. CuO — 69,2 % (Cu — 55,3 %), CO_2 — 25,6 %, H_2O — 5,2 %. Кристаллы в химическом отношении довольно чисты. Из механических примесей как редкий случай в образцах из Березовского месторождения на Урале были установлены чешуйки вторичного самородного золота.

Сингония моноклинная; призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $P2_1/c(C_{2h}^5)$. $a_0 = 4,96$; $b_0 = 5,83$; $c_0 = 10,27$. **Облик кристаллов.** Наблюдающиеся кристаллы имеют вид коротких столбиков или призм, а также толстых таблиц (рис. 231). Встречается нередко в друзах мелких кристаллов, сплошных зернистых массах, иногда радиально-лучистых агрегатах и в землистом состоянии («медная синь»).

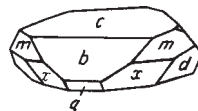


Рис. 231. Кристалл азурита: c {001}, b {102}, a {100}, m {110}, x {112} и d {123}

Цвет азурита темно-синий, в землистых массах голубой. **Черта** голубая. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,838$, $N_m = 1,758$ и $N_p = 1,730$.

Твердость 3,5–4. Хрупок. **Спайность** по {001} совершенная, по {100} несовершенная. **Уд. вес** 3,7–3,9.

Диагностические признаки. Легко узнается по характерному синему цвету и ассоциации с малахитом и другими кислородными соединениями меди.

П. п. тр. легко плавится, в восстановительном пламени дает королек меди. В кислотах растворяется с шипением. Растворяется также в аммиаке, окрашивая раствор в голубой цвет.

Происхождение. В небольших количествах почти постоянно встречается в парагенезисе с малахитом, часто отлагаясь после него. Нередко создаются условия, при которых он менее устойчив, чем малахит, и замещается последним. Известны псевдоморфозы малахита по кристалликам азурита. Характерно, что этот позднейший малахит не обладает радиально-волокнистым строением, а представлен сплошной скрытокристаллической массой.

Практическое значение. Вместе с другими кислородными соединениями меди идет в плавку в металлургических печах. Чистый азурит, если встречается в значительных массах, может употребляться для изготовления синей краски.

Водные карбонаты

Среди карбонатов, содержащих в своем составе молекулы H_2O , более распространены водные карбонаты Na , Mg , U и др. Здесь мы рассмотрим лишь десятиводный карбонат натрия.

НАТРОН — $\text{Na}_2[\text{CO}_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Назван по составу. В русской литературе постоянно фигурирует под названием «сода», которое употреблялось еще в XVII в.; происхождение его неизвестно. Не следует называть его *натритом*, это наименование относится к безводному минералу $\text{Na}_2[\text{CO}_3]$.

Химический состав. Na_2O — 21,6 %, CO_2 — 15,4 %, H_2O — 63,0 %. Механическими примесями могут быть другие легкорастворимые соли натрия.

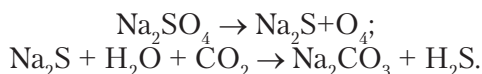
Сингония моноклинная; призматический в. с. L^2PC . **Кристаллическая структура** не уточнена. Кристаллы имеют форму ромбоидальных таблиц. Обычно наблюдается в зернистых агрегатах.

Цвет. Бесцветная, белая или серая. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,440$, $N_m = 1,425$ и $N_p = 1,405$.

Твердость 1–1,5. **Спайность** по {100} совершенная. **Уд. вес** 1,42–1,47. Из чистых насыщенных растворов Na_2CO_3 при атмосферном давлении выпадает в интервале температур от -2 до 32 °С.

Диагностические признаки. Легко растворима в воде. При действии HCl бурно выделяет углекислый газ. На воздухе быстро теряет воду и белеет. При слабом нагревании, так же как и многие другие богатые водой кристаллогидраты, плавится, вернее, растворяется в собственной кристаллизационной воде, выделяя термонатрит ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$). При сплавлении остатка в ушке платиновой проволоочки пламя окрашивается в интенсивный желтый цвет (реакция на натрий).

Происхождение. В значительных массах образуется в некоторых соляных озерах, богатых натрием, при избытке растворенного CO_2 . Полагают, что сода может возникать при реакции обменного разложения Na_2SO_4 с приносимым бикарбонатом кальция — $Ca[HCO_3]_2$. Образование ее может протекать и биохимическим путем при восстановлении сульфатов микроорганизмами и последующем воздействии углекислоты с выделением H_2S по реакциям:



В виде снежно-белых выцветов и налетов она возникает на поверхности рыхлых горных пород и почв в странах с сухим жарким климатом.

Все известные крупные содовые озера у нас распространены в Азиатской части России. В *Доронинском* содовом озере (Восточная Сибирь) она добывалась в зимнее время. С этой целью на поверхность льда выкачивался рассол слоем до 6 см. В процессе замерзания рассола сода осаждалась на поверхности нижнего ледяного покрова. После улетучивания поверхностного льда (при сильных ветрах) она собиралась в кучи и отправлялась на завод для переработки. В подземных горных выработках горы *Карнасурт* в Ловозерском массиве нефелиновых сиенитов (Кольский полуостров) образующаяся в настоящее время сода, совместно с опалом, образует сталактиты.

Соду выделяют озера *Кулундинской степи* к югу от ст. Кулунда (Северный Казахстан): Петуховские и Михайловские озера. Садка соды в них начинается осенью, при понижении температуры (зимой она добывается со дна озер).

Крупные содовые озера распространены в Триполи, Египте, Иране, Тибете, Юго-Восточной Калифорнии (оз. *Серлз*) и др.

Практическое значение. Сода употребляется в самых различных отраслях промышленности: мыловаренной, стекольной, красильной, а также химической и металлургической. В странах, бедных содовыми озерами, сода получается искусственно, главным образом из мирабилита и галита.

КЛАСС 3. СУЛЬФАТЫ

Общие замечания. Необходимо прежде всего напомнить, что геохимия серы характеризуется своеобразными особенностями, не свойственными многим химическим элементам. Помимо того что этот элемент способен давать электрически нейтральные 8-атомные молекулы S_8 (см. о самородной сере), он образует различно заряженные положительные и отрицательные ионы. Как мы знаем, существуют отрицательно заряженные ионы S^{2-} (аналог O^{2-}) и $[S_2]^{2-}$ как продукты электролитической диссоциации H_2S . С этими анионами связано образование сульфидов. В окислительной обстановке сера может давать молекулярное соединение SO_2 (сернистый газ), а в растворах — комплексные анионы $[SO_3]^{2-}$ и в более окислительной среде $[SO_4]^{2-}$, в которых участвуют катионы S^{4+} и S^{6+} соответственно. Кристаллические образования, представляющие собой соединения металлов с этими анионами, называются сульфитами (всего два минеральных вида) и сульфатами (широко распространены в природе).

Таким образом, возникновение сернокислых солей металлов может происходить лишь в условиях повышенной концентрации кислорода или, как говорят, при повышенном парциальном давлении кислорода в окружающей среде и при относительно низких температурах. Такие условия в земной коре, как известно, создаются вблизи земной поверхности, где и встречается подавляющая масса этих соединений как эндогенного, так и экзогенного происхождения.

Хотя среди минералов этого класса мы наблюдаем большое разнообразие соединений, однако число устойчивых и широко распространенных в земной коре сульфатов сравнительно невелико.

Для такого крупного комплексного аниона, каким является $[SO_4]^{2-}$, стойкие кристаллические структуры возможны лишь при сочетании этого аниона с крупными двухвалентными катионами. Действительно, как мы увидим, наиболее устойчивы сульфаты Ba, Sr и Pb. Катионы с меньшими ионными радиусами входят в состав сульфатов лишь в гидратированном состоянии, т. е. будучи одеты в «рубашку» из молекул H_2O . При этом чем меньше катион, тем большее количество молекул H_2O способно с ним связаться. Для богатых водой сульфатов количество H_2O для одного и того же типа соединения может меняться в зависимости от давления паров H_2O во внешней среде. Так, например, для сульфата закиси железа существуют соли с семью, шестью, пятью и одной молекулами H_2O . Все они отличаются друг от друга своими особенностями кристаллических структур.

Одновалентные катионы щелочных металлов в состав простых сульфатов входят, естественно, в двойном количестве или в ассоциации с H^+ . Они образуют слабые кристаллические структуры и легко растворяются в воде (так же как и сульфаты двухвалентных малых катионов).

Сульфаты трехвалентных металлов, главным образом Al^{3+} и Fe^{3+} , встречаются только в виде водных соединений.

Широко распространены двойные и более сложные соли одно-, двух- и трехвалентных металлов. Очень часто встречаются сульфаты с добавочными анионами, чаще всего $[OH]^{1-}$, иногда Cl^{1-} , $[CO_3]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$ и др. Чаще всего это имеет место, когда в состав соединения входят трехвалентные металлы или сильно поляризующие катионы Cu^{2+} .

В заключение отметим некоторые общие для минералов этого класса физические свойства. Прежде всего обращает внимание, так же как и в карбонатах, отсутствие минералов с высокой твердостью. Среди сульфатов мы не знаем минералов с твердостью выше 3,5. Для богатых водой минеральных видов она снижается даже до 2. Из оптических свойств сульфатов по сравнению с ранее рассмотренными классами солей характерны гораздо более низкие величины двупреломления ($N_g - N_p$). Встречаются даже оптически изотропные минералы. Объясняется это тем, что тетраэдрические группы SO_4 по сравнению с плоскими группами CO_3 и NO_3 представляют собой изометрические структурные единицы. Весьма характерно, что в тех сульфатах, которые в качестве дополнительного аниона содержат ион $[CO_3]^{2-}$, двупреломление значительно повышается (примером может служить *каледонит* — $Pb_5Cu_2[SO_4]_3[CO_3][OH]_6$).

При описании мы будем объединять минералы в группы, как обычно, по химическому составу и типам кристаллических структур. Однако таких групп для безводных минералов оказывается очень немного. Остальные, довольно многочисленные и разнородные по составу минералы наиболее целесообразно сгруппировать по признакам валентности катионов, объединив вместе безводные и водные сульфаты.

1. Группа барита

Здесь относятся сернокислые соединения Sr, Ba и Pb, не встречающиеся в природе в виде водных сульфатов. Безводный сульфат кальция (ангидрит) хотя кристаллизуется в той же ромбической сингонии, что и указанные сульфаты, но существенно отличается от них как по кристаллической структуре, так и по формам кристаллов, что связано с меньшей величиной радиуса иона Ca^{2+} . Так как ангидрит по условиям образования в природе чрезвычайно тесно связан с водным сульфатом кальция (гипсом), то подробную характеристику его мы дадим отдельно, вместе с гипсом.

БАРИТ — $Ba[SO_4]$. От греч. *барос* — тяжесть. Большой удельный вес этого минерала легко ощутим в руке. Среди очень немногочисленных

бариевых минералов барит является главным, а среди безводных сульфатов — наиболее распространенным после ангидрита.

Химический состав. BaO — 65,7 %, SO₃ — 34,3 %. В виде изоморфных примесей устанавливаются Sr и Ca. Разновидность с высоким содержанием стронция называется баритоцелестином. Изредка встречаются разновидности, богатые Pb и Ra (хокутолит). Из посторонних примесей устанавливаются иногда Fe₂O₃, глинистые, органические и прочие вещества.

Сингония ромбическая, ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pnma(D_{2h}^{16})$. $a_0 = 8,85$, $b_0 = 5,43$; $c_0 = 7,13$. **Кристаллическая структура.** На рис. 232 показана проекция элементарной ячейки структуры на плоскость (010). Ионы Ba²⁺ и S⁶⁺ располагаются на расстояниях $1/4$ и $3/4$ высоты b (см. цифры). Группы SO₄ представляют собой не совсем правильные тетраэдры и, как можно видеть по цифрам, ориентированы неодинаково. Каждый ион Ba окружен двенадцатью кислородными ионами, принадлежащими к семи различным группам SO₄ (рис. 232). **Облик кристаллов.** Часто встречающиеся кристаллы барита обычно обладают таблитчатым обликом (рис. 233а) вследствие развития грани {001}. Реже распространены призматические, столбчатые (рис. 233б), обычно образованные господствующими гранями призм {011} или {101} в комбинации с {001}, и изометрические кристаллы (рис. 233в). Часто чрезвычайно богаты комбинациями. Двойники редки; обычно наблюдаются полисинтетические двойники, обуславливающие штриховатость на гранях. Характерны расщепленные кристаллы, иногда имеющие форму «розы». Агрегаты чаще

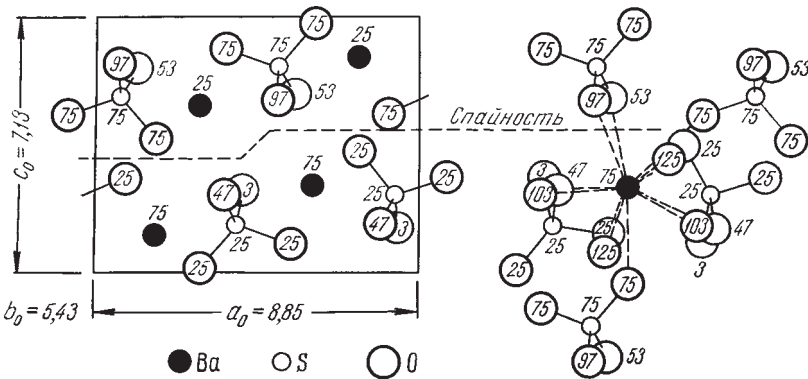


Рис. 232. Кристаллическая структура барита в проекции на плоскость (010)

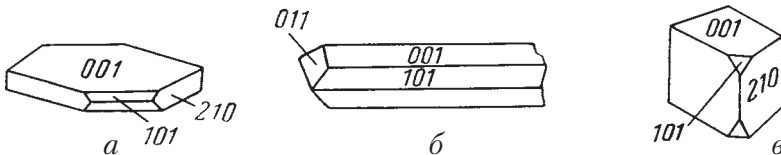


Рис. 233. Кристаллы барита

зернистые, реже плотные, скрытокристаллические, землистые. Наблюдаются также в виде сталактитов и других «натечных» форм с концентрически-зональным строением. Известны шаровидные и эллипсоидальные конкреции с радиально-лучистым строением. В пустотах часто удается наблюдать эффектные друзы небольших кристаллов.

Цвет. Встречаются бесцветные водяно-прозрачные кристаллы. Большею же частью барит посторонними примесями окрашен в белый или серый (микроскопическими включениями газов и жидкостей), красный (окисью железа), желтый или бурый (вероятно, гидроокислами железа), темно-серый и черный (битуминозными веществами), иногда голубоватый, зеленоватый и другие оттенки. **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности {010} перламутровый. $N_g = 1,648$, $N_m = 1,637$ и $N_p = 1,636$.

Твердость 3–3,5. Хрупок. **Спайность** по {001} совершенная, по {210} средняя и по {010} несовершенная. **Уд. вес** 4,3–4,5.

Диагностические признаки. Среди наиболее широко распространенных сульфатов барит обладает самым большим удельным весом (лишь у англезита уд. вес выше). Характерны совершенная спайность в одном направлении, нерастворимость в HCl даже при нагревании (отличие от всех карбонатов). От некоторых силикатов, похожих на него по спайности и другим признакам, отличается значительно меньшей твердостью. Без химических реакций трудно отличим от целестина.

П. п. тр. растрескивается, сплавляется лишь в тонких осколках по краям, причем пламя окрашивается в желто-зеленый цвет (характерно для бария). С содой на платиновой пластинке сплавляется в прозрачную массу, которая по охлаждению становится мутной (при сплавлении на угле эта масса расплывается и впитывается внутрь). В отличие от целестина, сернистый барий, получающийся в восстановительном пламени п. п. тр., после смачивания HCl окрашивает пламя не в карминно-красный, а в желто-зеленый цвет. В концентрированной H_2SO_4 в порошкообразном состоянии медленно растворяется. От прибавления воды раствор мутнеет, т. е. снова выделяется $Ba[SO_4]$.

Происхождение и месторождения. Барит в природе образуется различными путями, но лишь в условиях повышенного парциального давления кислорода и при относительно низких температурах. Поэтому он, подобно всем другим безводным сульфатам, не встречается как магматогенный минерал в изверженных, а также в глубинных метаморфических породах.

В *гидротермальных* месторождениях он довольно обычен. В качестве спутника он устанавливается во многих месторождениях сульфидных, марганцевых (с манганитом, браунитом), железных (с сидеритом, гематитом) и других руд. Известны золото-баритовые жилы. Встречаются почти чисто баритовые, барито-кальцитовые, барито-флюоритовые жилы с небольшой примесью кварца и редких сульфидов (галенита, сфалерита, халькопирита, иногда киновари и др.).

Барит в небольших количествах, главным образом в виде конкреций, распространен также в *осадочных* породах, но в иных условиях, чем ангидрит, гипс и целестин. Он, например, никогда не встречается в соляных месторождениях, крайне редок в известняках, но зато часто устанавливается в осадочных месторождениях марганца (в окисных и карбонатных рудах), железа, в глинистых, песчанистых и других осадках прибрежных зон морей. Объясняется это тем, что растворимые соли бария, приносимые с суши поверхностными водами, при первой же встрече с ионами $[\text{SO}_4]^{2-}$ в морских водах образуют практически нерастворимый сульфат бария. Желваки барита обнаруживаются среди илов и в современных морях.

В зонах *выветривания* горных пород и рудных месторождений в районах с сухим климатом при внимательном изучении мелкие кристаллы барита часто столбчатого облика нередко устанавливаются в ассоциации с гипсом и гидроокислами железа.

Барит — химически устойчивый минерал, поэтому устанавливается в элювии, нередко в крупных обломках, а также в шлихах, получаемых при промывке россыпей. Однако как все минералы, обладающие хорошей спайностью и невысокой твердостью, по мере продвижения в россыпи быстро измельчается и постепенно исчезает.

Из многочисленных месторождений барита в России укажем лишь гидротермальные месторождения *Белореченское* (Краснодарский край) и *Джаланкол* (Карачаево-Черкесия).

В Западной Грузии имеется ряд жильных баритовых месторождений в *Кутаисском*, *Болнисском* и других районах, среди туфов и эффузивных пород (порфиристов). Сплошные баритовые массы симметрично полосчатого или колломорфного строения в виде примесей содержат: кальцит, в очень небольшом количестве кварц, изредка пирит, халькопирит и галенит. На полуострове Мангышлак (Зап. Казахстан) в крупном по запасам месторождении *Аурташ* барит осадочного происхождения образует пласт в известняках мощностью до 0,5 м, распространенный на огромной площади на глубине до 3 м. Месторождения *Каракалинского* района в Туркмении (в горах Копетдага) также представлены целой серией жил в осадочных породах (песчаниках, глинистых сланцах и др.). В ряде жил (Арпаклен) барит находится в ассоциации с виверитом — $\text{Ba}[\text{CO}_3]$, который местами псевдоморфно развивается по бариту.

К числу крупнейших иностранных месторождений барита принадлежит *Мегген* в Вестфалии (Германия). Здесь огромной длины (до 7 км) платообразная залежь, местами сопровождающаяся залежью сульфидов, главным образом пирита, располагается на границе между средне- и верхнедевонскими осадками. Происхождение этой залежи точно не выяснено. Красивые кристаллы и розы барита известны в *Стоунхэме* в Колорадо (США).

Практическое значение. Барит находит широкое применение в различных отраслях промышленности.

1. В виде тонкоизмельченного порошка как утяжелитель вводится в состав «глинистых растворов», используемых для цементации рыхлых пород при бурении нефтяных залежей с целью борьбы с газовыми выбросами и укрепления стенок скважин.

2. В химической промышленности является сырьем для изготовления различных солей и препаратов, используемых в пиротехнике, кожевенном деле (для удаления шерсти), сахарном производстве, при изготовлении фотобумаги, в керамике для производства эмалей, для выплавки специальных стекол, обладающих высоким коэффициентом преломления, в медицине и т. д.

3. В резиновой и бумажной промышленности применяется в качестве наполнителя и утяжелителя.

4. В лакокрасочной промышленности употребляется для производства высокосортных белил (в смеси с ZnO и ZnS), цветных красок и др.

5. Как главная составная часть штукатурки для стен рентгеновских лабораторий употребляется с целью защиты работников от вредного действия рентгеновских лучей.

6. Металлический барий применяется для изготовления некоторых радиоламп.

ЦЕЛЕСТИН — $Sr[SO_4]$. От лат. *celestis* — небесный (первые найденные образцы этого минерала имели нежно-голубой оттенок). Относительно редко встречается, но среди минералов стронция является главным.

Химический состав. SrO — 56,4 %, SO_3 — 43,6 %. Иногда содержит Ca и Ba (нередко в значительных количествах).

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pnma(D_{2h}^{16})$. $a_0 = 8,36$; $b_0 = 5,36$; $c_0 = 6,84$.

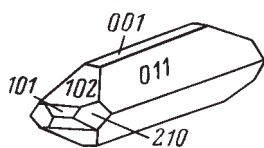


Рис. 234. Кристалл целестина

Кристаллическая структура совершенно аналогична структуре барита. **Облик кристаллов.** Встречающиеся кристаллы очень похожи на кристаллы барита. Обычно имеют таблитчатый, столбчатый или призматический (рис. 234) облик, нередко проявляют блочность и склонны к расщеплению. **Агрегаты** чаще зернистые, реже шестоватые, жилковатые и скорлуповатые. Встречается в виде желваков и секреций, причем в пустотах наблюдаются друзы кристаллов.

Цвет целестина голубовато-белый или голубовато-серый, реже с красноватым или желтоватым оттенком. Иногда обнаруживаются бесцветные, водяно-прозрачные кристаллы. **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности — перламутровый отлив. $N_g = 1,631$, $N_m = 1,624$ и $N_p = 1,622$. **Твердость** 3–3,5. Хрупок. **Спайность** по $\{001\}$ совершенная, по $\{210\}$ средняя и по $\{010\}$ несовершенная. **Уд. вес** 3,9–4,0.

Диагностические признаки. В зернистых массах от карбонатов Mg , Ca , Sr , Ba и др. отличим по поведению в кислотах (карбонаты при растворении с нагреванием выделяют CO_2). По цвету иногда похож на ангидрит, но от-

личается по направлениям спайности и большему удельному весу. От барита часто трудно отличим. Очень характерна реакция на стронций.

П. п. тр. плавится в белый шарик, окрашивая пламя в интенсивный карминно-красный цвет, особенно после смачивания HCl (реакция на стронций). На угле с содой дает серную печень. В крепкой H₂SO₄ растворяется. Раствор мутится при прибавлении воды.

Происхождение и месторождения. Целестин в более или менее значительных массах в виде желваков, гнезд, иногда сплошных залежей встречается в толщах осадочных пород (в доломитах, известняках, гипсоносных глинах, мергелях и др.). Его находки нередко бывают приурочены к определенным горизонтам среди этих пород.

Он был также установлен в морских организмах, в частности в скелетах одной группы радиолярий. Иногда он встречается в раковинах аммонитов и в других окаменелостях как результат позднейшего отложения в них.

Известны, правда, очень редкие, но типичные гидротермальные жилы целестина, содержащие галенит, сфалерит и другие сульфиды. Наблюдался также в миндалинах изверженных пород.

Целестин довольно часто встречается в виде секретий в осадочных гипсоносных породах пермского возраста, распространенных в Архангельской области (долина р. *Пинега*), в Верхнем и Среднем Поволжье с самородной серой (Водинское), в *Башкирии*, *Оренбургской* области и др. Значительное количество пунктов нахождения известно также в *Закаспии* (в Туркмении (*Бейнеу-Кыр*, *Арик*), на о. Мангышлак (*Унгозя*)) и других районах Средней Азии.

Из иностранных месторождений отметим крупные месторождения целестина в районах *Бристоля* (Англия), *Вестфалии* и *Вальдека* (Германия).

Практическое значение. Целестин является главным источником солей стронция, употребляемых в пиротехнике (для получения яркого карминно-красного пламени) и в химической промышленности: сахарной (в виде окиси стронция для удаления сахара из меломассы), стекольной и керамической (для изготовления иризирующих стекол, особых глазурованных кирпичей) и пр. В последнее время начали применять стронций в виде металла при производстве специальных сплавов, например, в качестве присадки к меди с целью повышения ее прочности и однородности (электропроводность при этом не снижается).

АНГЛЕЗИТ — Pb[SO₄]. Впервые был установлен на о. Англези (Уэльс), откуда и произошло его название.

Химический состав. PbO — 73,6 % (Pb — 68,3 %), SO₃ — 26,4 %. От примесей обычно свободен. Известна разность, богатая BaO (8,45 %).

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. *3L²3PC*. Пр. гр. *Pn*та (*D_{2h}¹⁶*). *a*₀ = 8,45; *b*₀ = 5,38; *c*₀ = 6,93. **Кристаллическая структура** совершенно аналогична структуре барита. **Облик кристаллов.** Кристаллы англезита часто весьма богаты комбинациями граней. Обычно

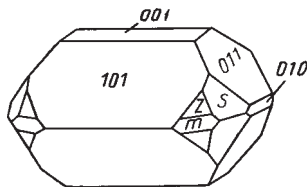


Рис. 235. Кристалл англезита: $s \{232\}$, $m \{210\}$, $z \{211\}$

имеют таблитчатый облик (рис. 235), реже короткостолбчатый или пирамидальный. Крупные кристаллы вообще редки. **Агрегаты.** Чаше встречается в виде кристаллических корочек на галените, друз мелких кристаллов, в плотных зернистых или землистых массах.

Цвет. Бесцветен и часто водяно-прозрачен. Нередко окрашен в серый, желтоватый или бурый цвет (гидроокислами железа). Наблюдающийся иногда черный цвет обусловлен микроскопическими включениями неразложившегося галенита. **Блеск** алмазный. $N_g = 1,894$, $N_m = 1,882$ и $N_p = 1,877$.

Твердость 2,5–3. Весьма хрупок. **Спайность** по $\{001\}$ средняя, по $\{210\}$ и $\{010\}$ несовершенная. **Уд. вес** 6,1–6,4.

Диагностические признаки. Для англезита характерны высокий удельный вес, алмазный блеск, в окисленных рудах тесная ассоциация с галенитом и поведение перед паяльной трубкой.

П. п. тр. растрескивается и легко плавится. На угле с содой дает серную печень и затем в восстановительном пламени — королек свинца. В концентрированной H_2SO_4 растворяется лишь при нагревании. Однако полностью растворяется в КОН (отличие от целестина и барита).

Происхождение и месторождения. Как труднорастворимый продукт окисления галенита и других сернистых соединений свинца англезит образуется главным образом в зонах окисления свинцово-цинковых сульфидных месторождений, очень часто в ассоциации с гораздо более распространенным церусситом $Pb[CO_3]$.

Как показывает изучение под микроскопом, англезит является первым кислородным соединением свинца, которое возникает при окислении галенита по периферии и вдоль направлений спайности по реакции: $PbS + O_4 = PbSO_4$. Однако англезит под влиянием уголекислоты, в свою очередь, легко переходит в карбонат свинца — церуссит ($Pb[CO_3]$). Оба эти минерала в силу низкой их растворимости в воде обычно образуют вокруг кусков сплошного галенита белую корку, предохраняющую от дальнейшего окисления центральные участки галенита¹. Этим объясняется тот факт, что при разбивании округлых белых желваков, казалось бы, нацело окисленных свинцовых руд в центральных частях, нередко обнаруживается сплошной галенит.

Характерно также, что общее содержание свинца в зонах окисления всегда выше, чем в первичных сульфидных рудах. Это обусловлено тем,

¹ На этом свойстве основано хранение серной кислоты в сосудах, внутренние стенки которых покрыты слоем металлического свинца: образующаяся нерастворимая тонкая оболочка $PbSO_4$ столь плотна, что не допускает дальнейшего превращения свинца в сульфат.

что постоянный спутник галенита — сфалерит — и сульфиды меди при окислении переходят в легкорастворимые сульфаты и выносятся, за счет чего и происходит обогащение окисленных руд свинцом.

Англезит может образоваться и *гидротермальным* путем, правда, в особых условиях. В виде прекрасно образованных, часто довольно крупных кристаллов он встречается в таких свинцово-цинковых месторождениях, отложение руд которых, судя по парагенезису минералов и формам минеральных агрегатов, могло происходить вблизи дневной поверхности (вероятно, при смешении с вадозовыми насыщенными свободным кислородом водами). Таковы, например, месторождения *Райбл* и *Бляйберг* в Каринтии (Восточные Альпы), где кристаллы англезита в пустотах встречаются наряду с нетронутыми окислением сульфидами Fe, Zn и Pb.

В тех или иных количествах англезит всегда удается установить в зонах окисления всех галенитсодержащих сульфидных месторождений. Остановившись на перечислении их не будем. Укажем лишь, что в нашей литературе описаны хорошо образованные кристаллы из месторождений: *Березовского* золоторудного (Урал), ряда алтайских, нерчинских (Восточное Забайкалье) и др.

Практическое значение. При разработке зон окисления свинцовых месторождений англезит вместе с другими кислородными соединениями свинца идет в плавку.

Обобщение. Подведем итог главнейшим отличительным свойствам минералов группы барита, включая сюда и ангидрит. Как можно видеть из данных табл. 12, сульфат свинца сильно отличается по своим свойствам от

Таблица 12

Главные свойства минералов группы барита

Минерал	Твердость	Уд. вес	Цвет	Блеск	N_g	N_m	N_p
Ангидрит — CaSO_4	3–3,5	2,9	Белый	Стеклан- ный	1,614	1,576	1,571
Целестин — SrSO_4	3–3,5	3,9	Голубой	»	1,631	1,624	1,622
Барит — BaSO_4	3–3,5	4,5	Белый	»	1,648	1,637	1,636
Англезит — PbSO_4	2,5–3	6,3	»	Алмаз- ный	1,894	1,882	1,877

других аналогичных сульфатов металлов. Он существенно отличен и по условиям образования в природе. Сульфаты Ca, Sr и Ba друг от друга заметно отличаются по удельному весу и коэффициентам преломления.

2. Ангидрит и гипс

Оба эти минерала по физическим и химическим свойствам стоят особняком среди безводных и водных сульфатов, но тесно связаны друг с другом

по условиям нахождения и образования. Поэтому мы опишем их вместе. Легко получающийся искусственным путем так называемый полугидрат кальция (*бассанит*) в природных условиях также установлен, однако является редким минералом.

АНГИДРИТ — $\text{Ca}[\text{SO}_4]$. Название минерала («безводный») указывает на отсутствие в нем воды, в отличие от гипса.

Химический состав. CaO — 41,2 %, SO_3 — 58,8 %. В виде примеси довольно часто содержит стронций.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $\text{Стст}(D_{2h}^{17})$. $a_0 = 6,94$; $b_0 = 6,97$; $c_0 = 6,20$. **Кристаллическая структура** ангидрита изображена на рис. 236 и 237, а модель структуры — на рис. 238.

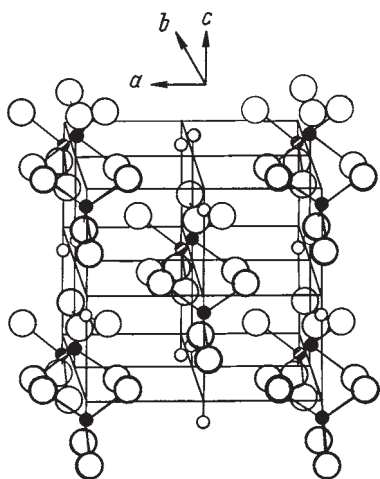


Рис. 236. Кристаллическая структура ангидрита

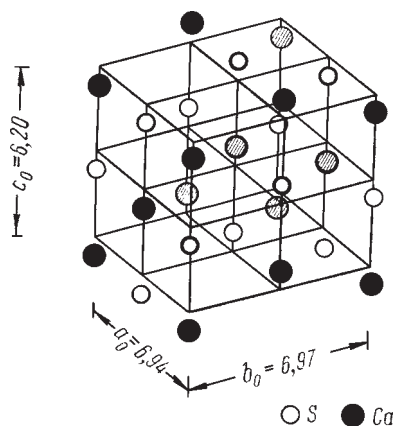


Рис. 237. Положение в кристаллической структуре ангидрита ионов серы и кальция. Залитые кружочки ионов кальция соответствуют ионам кальция, видимым на рис. 238

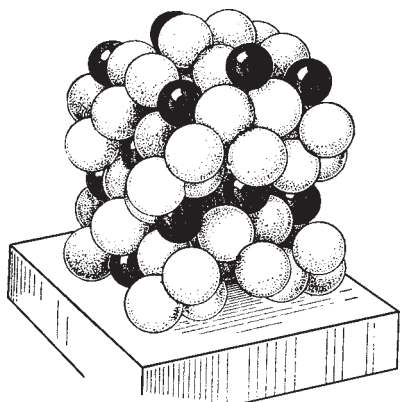


Рис. 238. Модель кристаллической структуры ангидрита в ориентировке, показанной на рис. 237 (ср. положение катионов кальция)

Ионы S^{6+} располагаются в центрах тетраэдрических групп O^{2-} , а каждый ион Ca^{2+} находится в восьмерном окружении ионов кислорода. Характерно, что размеры a и b в элементарной ячейке почти одинаковы. Однако структура не может считаться псевдотетрагональной по оси c , так как расположение ионов на плоскости (010) — слева на рис. 237 — и на плоскости (100) — ближе к наблюдателю — неодинаково. Грань (010) центрирована, в то время как на грани (100) ионы Ca^{2+} и $[\text{SO}_4]^{2-}$ не образуют горизонтальных рядов. **Облик кристаллов** толстотаблит-

чатый или призматический (рис. 239). Хорошо образованные кристаллы редки. **Агрегаты.** Обычно наблюдаются в сплошных зернистых массах, иногда в шестоватых агрегатах.

Цвет ангидрита белый, часто с голубым, фиолетовым, сероватым, иногда красноватым оттенком. Встречаются бесцветные прозрачные кристаллы.

Блеск стеклянный, на плоскостях спайности (010) — перламутровый отлив. Особенно он проявляется при нагревании образцов. $N_g = 1,614$, $N_m = 1,576$ и $N_p = 1,571$.

Твердость 3–3,5. **Спайность** по (010) совершенная, по {100} и {001} средняя. По этим трем взаимно перпендикулярным направлениям из кристаллов довольно легко получают кубические выколки. **Уд. вес** 2,8–3,0 (для прозрачных разностей 2,96). **Прочие свойства.** В присутствии воды при атмосферном давлении постепенно переходит в гипс, сильно увеличиваясь в объеме (до 30 %). С увеличением внешнего давления этот переход затрудняется.

Диагностические признаки. От других сульфатов рассматриваемой группы ангидрит отличается наименьшим удельным весом и направлениями плоскостей спайности, а также оптическими свойствами (особенно по двупреломлению). От мраморизованных масс карбонатов (кальцита, доломита магнезита) отличается тем, что не выделяет CO_2 при действии кислот. От гипса отличается по твердости (не царапается ногтем).

П. п. тр. плавится в белую эмаль, окрашивая пламя в красновато-желтый цвет. С содой не плавится и не впитывается углем (отличие от барита), однако разлагается и дает серную печень, чернящую серебряную пластинку. В порошкообразном состоянии растворим в H_2SO_4 . При этом, в отличие от безводных сульфатов Ba, Sr и Pb, раствор от умеренного прибавления воды не мутится. В HCl растворим слабо.

Происхождение и месторождения. Огромные массы ангидрита встречаются в осадочных толщах горных пород. Как продукт химических осадков (в лагунных и отмирающих морских бассейнах) ангидрит почти постоянно сопровождается гипсом. В гипс он сравнительно легко переходит при выходе ангидритовых пластов на поверхность. Установлено, что этот переход, по данным многочисленных буровых скважин и горных выработок, имеет место до глубины 100–150 м от поверхности (ниже следуют ангидритовые массы). Очевидно, на значительных глубинах давление вышележащих горных пород настолько велико, что не может происходить увеличение объема горной массы, сопровождающее превращение ангидрита в водный сульфат — гипс.

Очень часто ангидрит встречается в соляных месторождениях как в виде отдельных кристаллов, так и в виде пластов и пропластков, иногда необычайно тонких (толщиной в бумажный лист), переслаивающихся с галитом, сильвином, карналлитом и др.

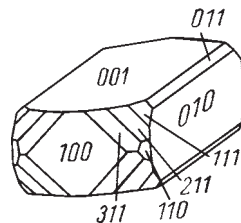


Рис. 239. Кристалл ангидрита

Сравнительно редко он наблюдается в некоторых жильных *гидротермальных* и изредка в контактово-метасоматических месторождениях. Следует также указать на находки ангидрита в пустотах среди лав в районах вулканической деятельности.

Весьма вероятно, что мощные ангидритовые толщи, устанавливаемые в гипсоносных районах, произошли путем обезвоживания под большим давлением вышележащих пород первоначально отложившихся в соленосных бассейнах толщ гипса. Однако в более глубинных метаморфических породах ангидрит, как и другие сульфаты, отсутствует вообще.

Постмагматический ангидрит, с цеолитами, пренитом, апофиллитом и гипсом, встречается в гидротермально минерализованных полостях габбро-долеритов *Талнаха* (Норильская группа месторождений, Красноярский край). Крупные залежи ангидрита на глубине распространены в гипсоносных толщах пермского возраста вдоль всего Западного Приуралья, в Архангельской, Вологодской, Самарской, Нижегородской областях и других местах.

Практическое значение. Ангидрит, так же как и гипс, используется главным образом в производстве вяжущих веществ (цементов). Плотные тонкокристаллические разновидности, кроме того, употребляются для всевозможных поделок.

ГИПС — $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. «Гипс» — старое греческое название минерала.

Химический состав. CaO — 32,5 %, SO_3 — 46,6 %, H_2O — 20,9 %. Обычно чист. В виде механических примесей устанавливаются: глинистое вещество, органические вещества (пахучий гипс), включения песчинок, иногда сульфидов и др.

Сингония моноклинная; призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $A2/n (C_{2h}^6)$. $a_0 = 10,47$; $b_0 = 15,12$; $c_0 = 6,28$; $\beta = 98^\circ 58'$. **Кристаллическая структура.** Согласно данным рентгенометрии, отчетливо выступает слоистая структура этого минерала. Два листа анионных групп $[\text{SO}_4]^{2-}$, тесно связанные с ионами Ca^{2+} (рис. 240), слагают двойные слои, ориентированные вдоль

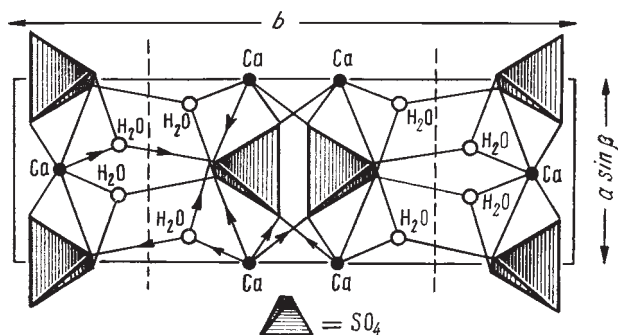


Рис. 240. Проекция кристаллической структуры гипса на плоскость, перпендикулярную оси c . Пунктирные линии — направления спайности

плоскости (010). На рисунке эти слои располагаются перпендикулярно плоскости чертежа и следуют в вертикальном направлении (пограничные линии показаны пунктиром). Молекулы H_2O занимают места между указанными двойными слоями. Этим легко объясняется весьма совершенная спайность, столь характерная для гипса. Каждый ион кальция окружен шестью кислородными ионами, принадлежащими к группам SO_4 , и двумя молекулами воды. Каждая молекула воды связывает ион Ca с одним ионом кислорода в том же двойном слое и с другим ионом кислорода в соседнем слое (см. рис. 240).

Облик кристаллов. Кристаллы, благодаря преимущественному развитию граней {010}, имеют таблитчатый (рис. 241), редко столбчатый или призматический облик. Из призм наиболее часто встречаются {110} и {111}, иногда {120} и др. Грани {110} и {010} часто обладают вертикальной штриховкой. Двойники сростания часты и бывают трех типов: 1) гальские по (100), 2) парижские по (101) и 3) по (209). Отличить их друг от друга не всегда легко. Два первые типа напоминают ласточкин хвост (рис. 242). Гальские двойники (рис. 243) характеризуются тем, что ребра призмы $m\{110\}$ располагаются параллельно двойниковой плоскости, а ребра призмы $l\{111\}$ образуют входящий угол, в то время как в парижских двойниках ребра призмы $l\{111\}$ параллельны двойниковому шву (рис. 244).

Агрегаты. В пустотах встречается в виде друз кристаллов. Обычны плотные тонкокристаллические агрегаты. В трещинах иногда наблюдаются асбестовидные параллельно-волокнистые массы гипса с шелковистым отливом и расположением волокон перпендикулярно к стенкам трещин. На Урале такой гипс называют селенитом. В тех случаях, когда гипс кристаллизуется в рыхлых песчаных массах, он в своей среде содержит множество захваченных песчинок, отчетливо заметных на плоскостях спайности крупных кристаллических индивидов (так называемый репетекский гипс).

Цвет гипса белый. Отдельные кристаллы часто водяно-прозрачны и бесцветны. Бывает окрашен также в серый, медово-желтый, красный,

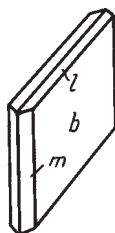


Рис. 241. Пластиноччатый кристалл гипса: $b\{010\}$, $l\{111\}$, $m\{110\}$



Рис. 242. «Ласточкин хвост» — прозрачный двойник гипса

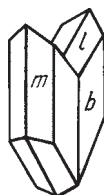


Рис. 243. Гальский двойник сростания по (100): $m\{010\}$, $l\{111\}$, $b\{010\}$

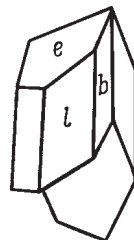


Рис. 244. Парижский двойник сростания по (101): $l\{111\}$, $b\{010\}$, $e\{103\}$

бурый и черный цвета (в зависимости от цвета захваченных при кристаллизации примесей). **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности — перламутровый отлив. $Ng = 1,530$, $Nm = 1,528$ и $Np = 1,520$.

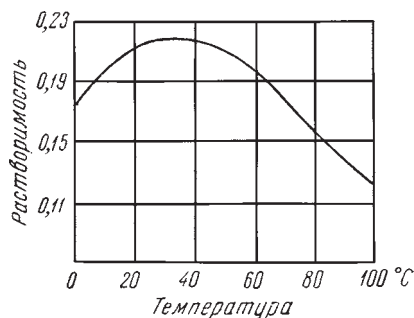


Рис. 245. Зависимость растворимости гипса от температуры

снижение растворимости устанавливается при температурах свыше $107\text{ }^{\circ}\text{C}$ вследствие образования «полугидрата» — $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

При нагревании в условиях атмосферного внешнего давления, как показывают термограммы, гипс начинает терять воду при $80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$, и при температурах $120\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$ полностью переходит в полугидрат, так называемый модельный, или штукатурный, гипс (алебастр). Этот полугидрат, замешанный с водой в полужидкое тесто, вскоре твердеет, расширяясь и выделяя тепло.

Диагностические признаки. Для кристаллического гипса характерны весьма совершенная спайность по $\{010\}$ и низкая твердость (царапается ногтем). Плотные мраморовидные агрегаты и волокнистые массы узнаются также по низкой твердости и отсутствию выделения пузырьков CO_2 при смачивании HCl .

П. п. тр. теряет воду, расщепляется и сплавляется в белую эмаль. На угле в восстановительном пламени дает CaS . В воде, подкисленной H_2SO_4 , растворяется гораздо лучше, чем в чистой. Однако при концентрации H_2SO_4 свыше 75 г/л растворимость резко падает. В HCl растворим очень мало.

Происхождение и месторождения. Гипс в природных условиях образуется различными путями.

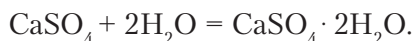
1. В значительных массах он отлагается *осадочным* путем в озерных и морских соленосных отмирающих бассейнах. При этом гипс наряду с NaCl может выделяться лишь в начальных стадиях испарения, когда концентрация других растворенных солей еще невысока. При достижении некоторого определенного значения концентрации солей, в частности NaCl и особенно MgCl_2 , вместо гипса будут кристаллизоваться ангидрит и затем уже другие, более растворимые соли. Следовательно, гипс в этих бассейнах должен принадлежать к числу более ранних химических осадков. И действительно, во многих соляных месторождениях пласты гипса

Твердость 2 (царапается ногтем).

Весьма хрупок. **Спайность** по $\{010\}$ весьма совершенная, по $\{100\}$ и $\{011\}$ ясная; спайные выколки имеют ромбическую форму с углами 66 и 114° . **Уд. вес 2,3.** **Прочие свойства.** Обладает заметной растворимостью в воде. Замечательной особенностью гипса является то обстоятельство, что растворимость его при повышении температуры достигает максимума при $37\text{--}38\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем довольно быстро падает (рис. 245). Наибольшее

(а также ангидрита), переслаиваясь с пластами каменной соли, располагаются в нижних частях залежей и в ряде случаев подстилаются лишь химически осажденными известняками.

2. Весьма значительные массы гипса возникают в результате *гидратации ангидрита* в осадочных отложениях под влиянием действия поверхностных вод в условиях пониженного внешнего давления (в среднем до глубины 100–150 м) по реакции:



При этом происходят сильное увеличение объема (до 30 %) и в связи с этим, многочисленные и сложные местные нарушения в условиях залегания гипсоносных толщ. Таким путем возникло большинство крупных месторождений гипса на земном шаре. В пустотах среди сплошных гипсовых масс иногда встречаются гнезда крупнокристаллических, нередко прозрачных кристаллов («шпатоватый гипс»).

3. В полупустынных и пустынных местностях гипс очень часто встречается в виде прожилков и желваков в *коре выветривания* самых различных по составу горных пород. Нередко образуется также на известняках под действием на них вод, обогащенных серной кислотой или растворенными сульфатами. Встречается, наконец, в зонах окисления сульфидных месторождений, но не в столь больших количествах, как этого можно было бы ожидать. Дело в том, что в подавляющем большинстве случаев в сульфидных рудах в том или ином количестве присутствуют пирит или пирротин, окисление которых (особенно первого) существенно увеличивает содержание серной кислоты в поверхностных водах. Подкисленные же серной кислотой воды значительно увеличивают растворимость гипса. Поэтому в ряде месторождений гипс более обычен в верхних частях зон первичных руд, где он в трещинах встречается вместе с другими сульфатами.

4. Сравнительно редко гипс наблюдается как типичный *гидротермальный* минерал в сульфидных месторождениях, образовавшихся в условиях низких давлений и температур. В этих месторождениях он иногда наблюдается в виде крупных кристаллов в пустотах и содержит включения халькопирита, пирита, сфалерита и других минералов.

Многочратно устанавливались псевдоморфозы по гипсу кальцита, арагонита, малахита, кварца и других минералов, так же как и псевдоморфозы гипса по другим минералам.

Редким примером эндогенного (гидротермального) гипса могут служить прозрачные монокристалльные массы, выросшие поверх щеток кристаллов цеолитов в полостях габброидов *Талнахского* месторождения (Норильская группа, Красноярский край).

Осадочные месторождения гипса распространены по всему земному шару и приурочены к отложениям различного возраста. На перечислении

их останавливаться не будем. Укажем лишь, что на территории России мощные гипсоносные толщи пермского возраста распространены по Западному Приуралью, в Башкирии и Татарии, Архангельской, Вологодской, Нижегородской и других областях. Многочисленные месторождения позднеюрского возраста устанавливаются на Северном Кавказе, в Дагестане, Туркмении, Таджикистане, Узбекистане и др.

Практическое значение гипса велико, особенно в строительном деле.

1. Модельный или лепной (полуобожженный) гипс применяется для получения отливок, гипсовых слепков, лепных украшений карнизов, штукатурки потолков и стен, в хирургии, бумажном производстве при выделке плотных белых сортов бумаги и пр. В строительном деле он употребляется как цемент при кирпичной и каменной кладке, для набивных полов, изготовления кирпичей, плит для подоконников, лестниц и т. п.

2. Сырой (природный) гипс находит применение главным образом в цементной промышленности в качестве добавки к портланд-цементу, как материал для ваения статуй, различных поделок (особенно уральский селенит), в производстве красок, эмали, глазури, при металлургической переработке окисленных никелевых руд и др.

3. Сульфаты щелочных металлов

Здесь мы опишем, кроме безводного и водного сульфатов натрия (тенардита и мирабилита), также двойные соли с щелочноземельными металлами (полигалит и каинит).

ТЕНАРДИТ — $\text{Na}_2[\text{SO}_4]$. **Химический состав.** Na_2O — 43,7 %, SO_3 — 56,3 %. Иногда содержит в небольших количествах K_2O , а в виде механических примесей — CaSO_4 .

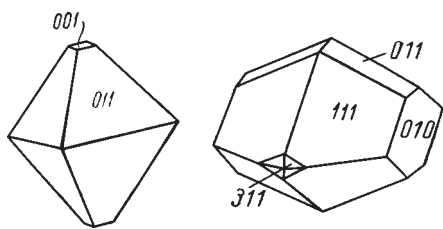


Рис. 246. Дипирамидальный кристалл и двойник тенардита

Сингония ромбическая, ромбодипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Fddd(D_{2h}^{24})$. $a_0 = 9,75$; $b_0 = 12,29$; $c_0 = 5,85$. Кристаллы имеют дипирамидальный облик (рис. 246), иногда таблитчатый благодаря развитию пинакоида $\{001\}$ и призмы $\{101\}$. Двойники часты (рис. 246). Нередко наблюдаются в друзах или зернистых агрегатах.

Цвет. Бесцветный, прозрачный, иногда с красноватым оттенком. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,485$, $N_m = 1,474$ и $N_p = 1,464$.

Твердость 2–3. Хрупок. **Спайность** по $\{010\}$ совершенная, по $\{101\}$ ясная и по $\{100\}$ несовершенная. **Уд. вес** 2,66. **Прочие свойства.** Растворим в воде. Из пересыщенных растворов (в чистой воде) выпадает лишь при температурах выше $32,5^\circ\text{C}$. Ниже этой температуры кристаллизуется мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Поэтому при комнатной температуре в условиях влажного воздуха тенардит подвергается гидратации и покрыва-

ется белой коркой водного сульфата натрия. С течением времени распадается в порошок.

Диагностические признаки. В кристаллах от других ассоциирующих с ним минералов (мирабилита, астраханита и др.) отличается по сингонии, а в зернистых агрегатах — по химическим реакциям.

П. п. тр. плавится и окрашивает пламя в интенсивный желтый цвет (реакция на Na). В воде легко растворяется. Вкус солоноватый.

Происхождение и месторождения. Образуется в некоторых усыхающих соленосных озерах вместе с мирабилитом, непосредственно выпадая в виде кристаллов из пересыщенной ионами Na и SO_4 рапы. Возникает также путем дегидратации мирабилита, например в верхнем слое выброса его на берег во время штормов (в Каспийском море) или в ископаемых (т. е. несовременного образования) залежах сульфата натрия, а также в пустынных жарких местностях.

В России отмечается в осадках озера *Эльтон* (Нижн. Поволжье).

Как продукт деятельности фумарол встречается в некоторых вулканических районах (Везувий).

Крупное месторождение *Кюрен-Даг* ископаемого тенардита в осадках плиоценового возраста находится в Закаспии около ст. Азун-Су. Вместе с мирабилитом залегает в виде линз в песчано-глинистых отложениях. Известен также в современных озерах Кулундинской степи (Северо-Восточный Казахстан), к северу от Каспийского моря (*Шашинское оз.* и др.), в Шемахинском районе (Закавказье) и пр.

Практическое значение. Добывается вместе с мирабилитом и употребляется в стекольном, содовом и других производствах.

МИРАБИЛИТ — $Na_2[SO_4] \cdot 10H_2O$. Старинное название: *sal mirabile Glauberi* («удивительная соль Глаубера»). Синоним: глауберова соль.

Химический состав. Na_2O — 19,3 %, SO_3 — 24,8 %. H_2O — 55,9 %. С обилием кристаллизационной воды связаны многие свойства минерала.

Сингония моноклинная; призматический в. с. L^2PC . Кристаллы обладают короткостолбчатым обликом по оси b или по оси c (рис. 247). Обычно встречается в сплошных зернистых агрегатах, а также в виде корок и налетов.

Цвет. Бесцветный и прозрачный, но иногда мутный, белый с желтоватым, синеватым или зеленоватым оттенком. **Блеск** стеклянный. Показатели преломления очень низкие: $N_g = 1,398$, $N_m = 1,396$ и $N_p = 1,394$.

Твердость 1,5–2. Весьма хрупок. **Спайность** по $\{100\}$ совершенная. **Излом** по другим направлениям раковистый. **Уд. вес** 1,48. **Прочие свойства.** В сухом воздухе постепенно теряет всю воду и, превращаясь в тенардит, становится белым порошковатым веществом. Обладает охлаждающим слабо горько-соленым вкусом.

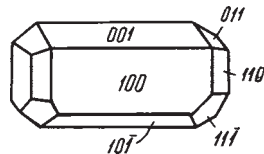


Рис. 247. Кристалл мирабилита

Диагностические признаки. Как минерал, богатый молекулами H_2O , связанными в кристаллической структуре, из всех легкорастворимых водных сульфатов и хлоридов обладает наименьшим удельным весом и наиболее низкими показателями преломления. От соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) отличается тем, что при действии HCl не выделяет углекислоты. При нагревании выше 32°C плавится, вернее, растворяется в собственной кристаллизационной воде.

Происхождение и месторождения. В больших массах образуется в насыщенных натрием и сульфатными анионами соляных озерах при испарении воды при температурах ниже 33°C (если в растворе отсутствуют другие растворимые соли) либо при понижении температуры в осеннее и зимнее время. Если испарение воды для раствора того же состава будет происходить при более высоких температурах, чем 33°C , то будет кристаллизоваться безводный сульфат натрия — тенардит. В присутствии растворенного хлористого натрия, что почти всегда имеет место в соляных озерах, тенардит в процессе испарения воды выпадает при более низких температурах.

Многочисленные мелкие высохшие озера Северного Прикаспия, Северо-Восточного Казахстана (Кулундинская степь), Северного Кавказа (к югу от Ставрополя), Закавказья, Крыма и др. содержат большие массы мирабилита с тенардитом, с пластами галита, иногда гипса и др. В заливе Кара-Богаз-гол (Каспийское море) в зимние месяцы, когда температура воды опускается ниже 6°C , на дно в огромных количествах оседает мирабилит, который штормами частью выбрасывается на берег, образуя белые валы соли. В летнее время мирабилит в самом заливе вновь переходит в раствор, а выброшенный на берег в верхних слоях обезвоживается, превращаясь в тенардит.

Из иностранных месторождений, содержащих мирабилит, упомянем о Большом Соленом озере (Солт-Лэйк) в штате Юта (США), озерах Мексики и Аргентины.

Практическое значение. Используется главным образом для приготовления соды по способу Леблана (сплавлением с известняком и углем), а также в стекольной, красочной и других отраслях промышленности. В медицине употребляется как слабительное средство.

ПОЛИГАЛИТ — $\text{K}_2\text{MgCa}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Сингония** триклинная, пинакоидальный в. с. Кристаллы редки, обычно таблитчатой формы. Наблюдается в плотных волокнистых, шестоватых агрегатах.

Цвет белый с сероватым или желтоватым оттенком, а также кирпично-красный. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,567$, $N_m = 1,562$ и $N_p = 1,548$.

Твердость 2,5–3. **Спайность** по {101} совершенная. **Уд. вес** 2,72–2,78. П. п. тр. легко теряет воду и плавится в непрозрачный шарик. Вода выщелачивает соли K и Mg и оставляет осадок, отвечающий по составу гипсу.

Образуется из рассолов, богатых Mg , K и Ca , в сравнительно широком диапазоне температур: 0 – 80°C . В месторождениях в районе Штас-сфурта слагает особый «полигалитовый ярус», располагающийся между ангидритовым и кизеритовым. Иногда переслаивается тонкими слоями

галита. Встречается также в соляных залежах в Ишле, Халльштадте (Австрия), в Техасе, Нью-Мексико (США) и в других местах.

Как калийная соль идет на производство искусственных удобрений.

КАИНИТ — $\text{KMg}[\text{SO}_4]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Сингония моноклинная, призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/m (C_{2h}^2)$. $a_0 = 19,76$; $b_0 = 16,26$; $c_0 = 9,57$. Обычен в плотных зернистых массах. Редко встречающиеся кристаллы имеют таблитчатый или призматический облик.

Цвет желтовато- или серовато-белый, иногда красный. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,516$, $N_m = 1,505$ и $N_p = 1,494$. **Твердость** 2. **Спайность** по {001} совершенная. **Уд. вес** 2,1.

П. п. тр. плавится. В воде легко растворяется. Вкус горько-соленый. Не гигроскопичен (отличие от карналлита).

Распространен в соляных месторождениях *Штассфурта* в ассоциации с шёнитом — $\text{K}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, карналлитом, кизеритом, галитом и др. В значительных массах встречается у *Калуша* (Западная Украина).

Имеет практическое значение как сырье для получения искусственных удобрений и для производства калийных солей.

4. Водные сульфаты двухвалентных металлов

Здесь мы рассмотрим некоторые, главным образом богатые H_2O , сульфаты магния, железа и меди.

ЭПСОМИТ — $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Название дано по минеральным источникам Эпсом в Англии. Синоним: горькая соль.

Химический состав. $\text{MgO} - 16,3 \%$, $\text{SO}_3 - 32,5 \%$, $\text{H}_2\text{O} - 51,2 \%$. Иногда в виде изоморфных примесей присутствуют Mn^{2+} и Fe^{2+} . Установлены разновидности, довольно богатые двухвалентным железом (Fe-эпсомит), а также никелем (Ni-эпсомит).

Сингония ромбическая; ромбо-тетраэдрический в. с. $3L^2$. Пр. гр. $P2_12_12_1 (D_2^4)$. $a_0 = 11,94$; $b_0 = 12,13$; $c_0 = 6,865$. Искусственно может быть получена также малоустойчивая моноклинная модификация в виде псевдогексагональных табличек. Образующиеся из рассолов кристаллы имеют псевдотетрагональный призматический (рис. 248) или игольчатый облик. Встречается также в плотных натечных, иногда землистых агрегатах.

Цвет белый; иногда бесцветен и прозрачен. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,461$, $N_m = 1,455$ и $N_p = 1,433$.

Твердость 2–2,5. Весьма хрупок. **Спайность** по {010} весьма совершенная, по {101} ясная. **Уд. вес** 1,68. **Прочие свойства.** Вкус горький, солоноватый. В сухом воздухе постепенно теряет воду и мутнеет. Дегидратация происходит скачками: при температуре около 100°C теряет пять молекул воды, шестая уходит при 132°C и последняя — при $218-238^\circ\text{C}$. В сухом воздухе, теряя одну молекулу H_2O , переходит в шестиводный сульфат магния.

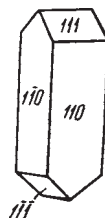


Рис. 248. Кристалл эпсомита

Диагностические признаки. По свойствам похож на многие другие водные сульфаты более сложного состава, от которых его можно отличить лишь химическим путем. Характерен горький солоноватый вкус.

При нагревании выделяет воду. При прокаливании дает неплавкую белую массу. Легко растворим в воде.

Происхождение и месторождения. Эпсомит образуется при усыхании рапы в богатых магниезией соляных озерах как один из первых по времени садки наиболее богатых водой сульфатов магния. По мере сгущения рапы семиводный сульфат магния вскоре становится неустойчивым, уступая место шестиводному сульфату магния — гексагидриту ($\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Встречается в виде выцветов на поверхности горных пород, корок, волосистых или игольчатых кристаллов на стенках пещер в известковистых породах, старых выработок и прочих пустот вблизи поверхности, очевидно, как результат кристаллизации просачивающихся поверхностных магниезиально-сульфатных вод.

Наиболее часто эпсомит в виде кристаллических осадков образуется в магниезиально-сульфатных соляных озерах. Таковы, например, многие озера Нижневолжского края: *Эльтон*, *Джелонское*, *Малиновское* и др.; некоторые Крымские озера (*Сасык-Сивашское* и др.), Казахстанские (например, *Джаман-Клыч* у северной оконечности Аральского моря) и др. Аналогичные озера распространены и в зарубежных странах: США, Мексике, Египте, Китае и др.

Практическое значение. Эпсомит, как и другие сульфаты магния, используется в текстильной, бумажной, сахарной, химической, фармацевтической и других отраслях промышленности.

ГЕКСАГИДРИТ — $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. **Сингония** моноклинная; призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/c$ (C_{2h}^6). $a_0 = 10,11$; $b_0 = 7,21$; $c_0 = 24,41$. Синоним: сакиит. Встречается в толстотаблитчатых, копьевидных кристаллах или волокнистых массах. Двойники по (001) и (110).

Цвет белый, иногда с светло-зеленым оттенком. **Блеск** перламутровый. $Ng = 1,456$, $Nm = 1,453$ и $Np = 1,426$.

Твердость 2. **Спайность** по {100} совершенная. **Уд. вес.** 1,75. В воде легко растворяется.

Встречается в магниезиально-сульфатных соляных озерах Астраханской области, Крыма и др. Выделяется при сгущении рапы после эпсомита.

КИЗЕРИТ — $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. **Химический состав.** $\text{MgO} - 29,0\%$, $\text{SO}_3 - 58,0\%$, $\text{H}_2\text{O} - 13,0\%$.

Сингония моноклинная; призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $A2/a$ (C_{2h}^6). $a_0 = 7,52$; $b_0 = 7,69$; $c_0 = 6,89$. Встречающиеся кристаллы имеют дипирамидальный облик. Обычен в плотных кристаллически-зернистых агрегатах.

Цвет. Редко бесцветен и прозрачен; обычно мутный, белый, с желтоватым оттенком. **Блеск** стеклянный. $Ng = 1,584$, $Nm = 1,533$ и $Np = 1,520$.

Твердость 3,5. Хрупок. **Спайность** по призмам {110} и {111} совершенная. **Уд. вес** 2,57. **Прочие свойства.** Во влажном воздухе постепенно пе-

реходит в эпсомит. Истертая масса, будучи замешана с небольшим количеством воды, твердеет подобно обожженному гипсу.

Диагностические признаки. От сходных водных сульфатов (эпсомита, каинита и др.) отличается по оптическим константам и составу.

П. п. тр. растрескивается, теряет воду и легко плавится. Медленно растворяется в воде. Из сложных, концентрированных богатых магниезией сульфатных рассолов кристаллизуется при температурах выше 18–20° в числе последних минералов.

Происхождение и месторождения. В соляных озерах кизерит как продукт непосредственной кристаллизации из богатой магниезией сульфатной рапы образуется в очень редких случаях (поле устойчивости этого соединения при относительно низких температурах весьма небольшое).

Обычно он встречается в ископаемых соляных месторождениях, где мог образоваться в результате дегидратации под давлением за счет более богатых водой сульфатов магния (эпсомита и гексагидрита).

В значительных количествах (до 30 % всей массы) кизерит встречается в *Штассфуртских* соляных месторождениях (Германия) в ассоциации с галитом, карналлитом, полигалитом, ангидритом и др.

Практическое значение. Употребляется для приготовления горькой соли (эпсомита), о применении которой было сказано выше.

МЕЛАНТЕРИТ – $\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. От греч. *мелантерос* – более черный. По всей вероятности, первоначально была установлена редко встречающаяся в природе серовато-черная разновидность; кроме того, минерал легко дает черную краску.

Химический состав. FeO – 25,9 %, SO_3 – 28,8 %, H_2O – 45,3 %. Установливаются изоморфные примеси: Mg, Ni, Zn, Cu, иногда Mn.

Сингония моноклинная; призматический в. с. L^2PC . $P2_1/c(C_{2h}^5)$. $a_0 = 15,34$; $b_0 = 2,98$; $c_0 = 20,02$. **Облик кристаллов** ромбоэдрический, иногда игольчатый волосистый. Чаще наблюдается в сплошных массах в виде прожилков или в натечных формах.

Цвет мелантерита светло-зеленый, изредка темно-серый или серовато-черный. **Блеск** стеклянный. $Ng = 1,486$, $Nm = 1,478$, и $Np = 1,471$.

Твердость 2. Весьма хрупок. **Спайность** по {001} совершенная, по {110} ясная. **Уд. вес** 1,8–1,9.

Диагностические признаки. От других легкорастворимых сульфатов с уверенностью можно отличить лишь по данным химических анализов. Характерно нахождение железа в двухвалентной форме.

При нагревании расплывается, растворяясь в собственной кристаллизационной воде. Теряя воду, превращается в порошокатую массу безводной серноокислой соли, которая на угле в окислительном пламени бурлит (окисление двухвалентного железа).

Происхождение и месторождения. Кристаллизуется из пересыщенных сульфатных вод в условиях недостатка кислорода. Поэтому в зонах

окисления не встречается. Обычно наблюдается ниже зоны окисления в трещинах и полостях среди полуразложившихся богатых пиритом руд в ассоциации с гипсом и другими сульфатами. Находят его и среди глин в каменноугольных месторождениях (первоисточником, вероятно, служит часто содержащийся в них пирит).

Мелантерит в очень небольших количествах встречается в ряде месторождений Сибири, Средней Азии и Казахстана. В *Блявинском* колчеданном месторождении (Ю. Урал) он в виде прожилков и скоплений в пустотах наблюдается в верхних горизонтах полуразложившихся пиритовых руд. Здесь встречены черные разности мелантерита.

Практическое значение. В природе редко встречается в больших количествах. Искусственно приготовляемый мелантерит применяется в красочном деле, в производстве синих (берлинская лазурь), темных и черных красок, употребляемых для окраски шерсти и кожи в черный цвет, а также для приготовления чернил, и в других отраслях химической промышленности. Следует отметить, что семиводный сульфат закисного железа с некоторыми дубильными органическими веществами дает устойчивую черную краску.

ХАЛЬКАНТИТ — $\text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. От греч. *халькос* — медь, *анте* — цветы («медные цветы»). Синоним: медный купорос.

Химический состав. CuO — 31,8 %, SO_3 — 32,1 %, H_2O — 36,1 %. Примеси: Fe, иногда Zn, Co и Mg (магнохалькантит).

Сингония триклинная; пинакоидальный в. с. Пр. гр. $P1(C_i)$, $a_0 = 6,11$; $b_0 = 10,673$; $c_0 = 5,95$; $\beta = 97^\circ 35'$; $\beta = 107^\circ 10'$; $\gamma = 77^\circ 33'$. Кристаллы встречаются редко в короткопризматических и таблитчатых формах. Обычно наблюдается в сплошных массах или в сталактитовых формах с радиально-волокнистым строением.

Цвет халькантита небесно-голубой, синий, иногда с зеленоватым оттенком. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,543$, $N_m = 1,537$ и $N_p = 1,514$.

Твердость 2,5. Весьма хрупок. **Спайность** по {110} несовершенная. Излом раковистый. **Уд. вес** 2,1–2,3.

Диагностические признаки. Узнается по небесно-голубому цвету и легкой растворимости в воде, но более точное определение возможно лишь с помощью химического анализа.

При нагревании постепенно теряет воду, переходит сначала в трехводный сульфат, а затем в одноводный; при этом становится белым, непрозрачным. В воде растворяется, окрашивая раствор в синий цвет. При погружении в раствор железной иглы, на ней выделяется металлическая медь.

Происхождение и месторождения. Образуется в зонах окисления медно-сульфидных месторождений в странах с сухим климатом. В виде сталактитов наблюдается на стенках старых заброшенных и непроветриваемых выработок, пройденных в зонах окисления медных месторождений.

В России халькантит встречался в ряде медных месторождений: *Меднорудянском* (у Нижнего Тагила), *Турьинских* рудниках (Северный Урал) и др. В больших массах крайне редок.

Практическое значение. Искусственно приготовляемый халькантит (медный купорос) употребляется для борьбы с вредителями виноградников, а также в химической, красильной и других отраслях промышленности.

Наличие этого минерала в рудах указывает на то, что рудничные воды богаты растворенным сульфатом меди и потому могут служить объектом добычи металлической меди, легко выделяющейся на железном ломе. С этой целью меденосные грунтовые воды пропускают через специальные бассейны, в которых происходит осаждение меди на железной стружке.

5. Группа алунита

Здесь рассмотрим характерную группу основных двойных сульфатов Al и Fe с одновалентными (K, Na, NH_4 , Ag) и отчасти двухвалентными (Pb) металлами.

Кристаллическая структура минералов этой группы близка к слоистой. Катионы Al^{3+} и Fe^{3+} , координированные гидроксилом и кислородом по октаэдру, составляют ажурные слои, связываясь через OH-вершины; связь между слоями осуществляется тетраэдрами $[\text{SO}_4]$, а в образующихся между слоями пустотах, координированные двенадцатью анионами гидроксила и кислорода, расположены катионы щелочей (а также аммония, Ag и Pb). Характерно, что соединения с крупными одновалентными катионами (K, NH_4), а также изредка с Pb^{2+} принадлежат к псевдокубическим, кристаллизуясь в дитригонально-пирамидальном в. с. (угол ромбоэдра б близок к 90°), тогда как соединения с менее крупными катионами (Na и Ag)—к более низким по симметрии, псевдогексагональным.

АЛУНИТ — $\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2[\text{OH}]_6$. Синонимы: алунит, квасцовый камень. Коллоидная разность, богатая адсорбированной водой, носит название левигита.

Химический состав. K_2O — 11,4 %, Al_2O_3 — 37,0 %, SO_3 — 38,6 %, H_2O — 13,0 %. Очень часто часть K_2O иногда наполовину бывает замещена Na_2O (натроалулит). В левигите иногда устанавливаются редкие земли.

Сингония тригональная; дитригонально-пирамидальный в. с. $L^3\bar{3}P$. Пр. гр. $R\bar{3}m$ (C_{3v}^5). $a_0 = 6,96$; $c_0 = 17,35$. Встречающиеся мелкие кристаллы имеют ромбоэдрический, псевдокубический или толстотаблитчатый облик (рис. 249). Обычно наблюдается в тонкозернистых, землистых, иногда волокнистых массах.

Цвет алунита белый с сероватым, желтоватым или красноватым оттенком. **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности иногда перламутровый. $N_g = 1,592$ и $N_m = 1,572$ (у натровой разности — 1,585).

Твердость 3,5–4. **Спайность** по $\{0001\}$ ясная. **Уд. вес** 2,6–2,8.

Диагностические признаки. В тонкокристаллических массах его легко смешать со многими водными минералами белого цвета. Наиболее надежно можно отличить по химическим реакциям.

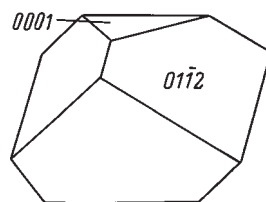


Рис. 249. Кристалл алунита

П. п. тр. растрескивается, но не плавится. Воду теряет лишь при прокаливании. С содой дает серную печень. Смоченный раствором азотно-кислого кобальта, принимает синий цвет (реакция на Al). В воде и HCl не растворим. В концентрированной H_2SO_4 растворяется с трудом. При обработке прокаленного алунита водой в раствор переходят квасцы.

Происхождение и месторождения. В значительных вкрапленных массах образуется при проработке низкотемпературными сернокислыми гидротермами изверженных горных пород, богатых щелочными полевыми шпатами, за счет которых он и образуется. Этот процесс изменения горных пород известен под термином «алунитизация». Встречается также в некоторых гидротермальных жилах.

Редкие конкреционные образования алунита встречались также в песках, глинах, бокситах, очевидно экзогенного происхождения.

В *Журавлинском* месторождении (на р. Чусовой, в 25 км вверх по течению от ст. Чусовская) алунит с гиббситом и каолином в виде гнезд и прожилков экзогенного происхождения встречается в зоне разрушения известняков. В виде желтоватых или розоватых включений неправильной формы алунит присутствует в сильно измененных туфах (обломочных породах изверженного происхождения) в районе с. *Заглик* (близ Гянджи, Азербайджан).

Практическое значение. Алунитсодержащие породы служат источником для получения квасцов и сульфата алюминия (о применении их см. квасцы). В последнее время алунит рассматривается как источник окиси алюминия.

ЯРОЗИТ — $KFe_3[SO_4]_2[OH]_6$. Назван по месту открытия — в Барранко Ярозо (Испания). Синоним: ютаит.

Химический состав. K_2O — 9,4%, Fe_2O_s — 47,9%, SO_3 — 31,9%, H_2O — 10,8%. Нередко присутствуют в небольших количествах натрий и селен, а в виде механических примесей также SiO_2 , Al_2O_3 и др.

Сингония тригональная; дитригонально-пирамидальный в. с. L^3PR . Пр. гр. $R3m$ (C^5_{3v}). $a_0 = 7,304$; $c_0 = 17,268$. Нередко наблюдается в сплошных зернистых или землистых массах, причем в пустотах часты друзы мелких ромбоэдрических кристалликов.

Цвет ярозита охристо-желтый, часто с явным бурым оттенком. **Черта** желтая. **Блеск** стеклянный, приближающийся к алмазному. $Nm = 3,820$ и $Np = 1,715$.

Твердость 2,5—3,5. **Спайность** по {0001} ясная. **Уд. вес** 3,15—3,26.

Диагностические признаки. По внешним признакам похож на охристый лимонит. Отличается по химическим реакциям, а также тем, что при растирании между пальцами дает ощущение жирной, салящей массы, тогда как лимонит производит впечатление жесткого, песчанистого вещества.

П. п. тр. в восстановительном пламени дает магнитную массу. В воде не растворяется. Растворим в HCl; из раствора $BaCl_2$ высаживает осадок $BaSO_4$. В закрытой трубке выделяет воду с кислой реакцией.

Происхождение и месторождения. Ярозит является довольно широко распространенным минералом и образуется в зонах окисления железосульфидных, главным образом пиритовых, месторождений, преимущественно в условиях сухого полупустынного климата, а также за счет пирита в некоторых осадочных породах.

В условиях умеренного климата при значительных атмосферных осадках он образуется очень редко: сульфиды железа, разлагаясь, переходят непосредственно в гидроокислы железа.

Как показывают опыты, ярозит выпадает из сульфатных вод, свободно соприкасающихся с кислородом воздуха и потому содержащих трехвалентное железо.

В водно-воздушной обстановке ярозит не вполне устойчив. Подвергаясь гидролизу, образует гидроокислы железа.

Довольно часто наблюдаются псевдоморфозы ярозита по вкрапленным в породах кубическим кристаллам пирита, а также по конкрециям марказита и пирита в глинах.

Значительные массы ярозита у нас встречены в *Блявинском* колчеданном месторождении (Ю. Урал), где он сохранился в древней зоне окисления под зоной железной шляпы, представленной гидрогематитом и гематитом.

В зоне окисления ярозит с кварцем и баритом слагает так называемую «сыпучку» на золоторудном месторождении *Майкаин* (в Баянаульском районе, Ц. Казахстан).

Практическое значение. В случае наличия больших чистых ярозитовых масс может представлять интерес как сырье для получения полировальных порошков (Fe_2O_3), изготавливаемых путем обжига в печах.

6. Группа квасцов

Квасцами называют нормальные двойные сульфаты Al и щелочей, кристаллизующиеся в кубической сингонии с 12 молекулами воды. Здесь же опишем галотрихит — сульфат Fe и Al с 22 молекулами H_2O .

КАЛИЕВЫЕ КВАСЦЫ — $KAl[SO_4]_2 \cdot 12H_2O$. Сингония кубическая; дидодекаэдрический в. с. $4L^3_63L^2_3PC$. **Химический состав.** K_2O — 9,9 %, Al_2O_3 — 10,8 %, SO_3 — 33,8 %, H_2O — 45,5 %.

Цвет. Бесцветны. **Блеск** стеклянный. $N = 1,456$ (часто анизотропны.) **Твердость** 2. **Уд. вес** 1,76. П. п. тр. легко плавятся. Растворяются в воде. Растворимость при 20 °C составляет 151 г/л.

Встречаются в виде землистых масс, выцветов, корок, реже в сплошных зернистых агрегатах.

Наблюдались в «квасцовых землях» Тамбовской и Ульяновской областей, на Северном Кавказе (р. *Зеленчук*), в Дагестане, в *Блявинском* колчеданном месторождении на Урале (в низах зоны окисления вместе с другими сульфатами), на правом берегу р. *Оки* (приток Ангары, Сибирь), в Туркмении (Каракумы), Узбекистане (Шорсу) и др.

Калиевые квасцы могут иметь обширное применение: как протрава в красильном, типографском, кожевенном, бумажном производстве, в медицине, для приготовления лаковых красок и пр. Извлекаются выщелачиванием из «квасцовых земель» с последующим выпариванием растворов. Однако в главной своей массе квасцы готовятся искусственно из бокситов или получают в качестве побочного продукта в других химических производствах.

НАТРИЕВЫЕ КВАСЦЫ — $\text{NaAl}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Синоним: сольфатарит. С полной достоверностью в природе не установлены. Легко получают искусственно. Наблюдались в виде параллельно-волокнистых масс в трещинах пород.

Цвет. Бесцветны. **Блеск** стеклянный. **Твердость** 3. **Уд. вес** 1,73. $N = 1,439$ (для искусственного соединения). Изучавшиеся природные образцы оказывались оптически анизотропными либо в силу частичной дегидратации, либо в силу принадлежности к другой модификации — мендоциту. На воздухе обезвоживаются и переходят в тамаругит — $\text{NaAl}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Указываются в сольфатарах *Поццуоли* (близ Неаполя).

ГАЛОТРИХИТ — $\text{FeAl}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Сингония моноклинная; дидрический осевой в. с. L^2 . Часто наблюдается в асбестовидных прожилках снежно-белого цвета, с шелковистым блеском. Отсюда его название (в переводе «волосистая соль»).

Твердость 2–2,5. **Уд. вес** 1,89–2,04. В воде растворяется. В пламени свечи вскипает и затвердевает в каплевидных формах.

Образуется из сульфатных вод, богатых алюминием и закисным железом, в условиях явного недостатка свободного кислорода ниже зоны окисления колчеданных руд, как это имеет место в *Блявинском* месторождении (Ю. Урал).

Встречается также в пиритоносных глинах, в пластах каменных углей, где образуется за счет разлагающегося в зоне окисления пирита и глинистого вещества, разлагаемого образующейся серной кислотой: на правом берегу р. *Оки* (приток Ангары, Сибирь), в *Кизеловских* каменноугольных копях на Урале и др.

КЛАСС 4. ХРОМАТЫ

Встречающиеся в природе соли хромовой кислоты очень немногочисленны. Комплексный анион $[\text{CrO}_4]^{2-}$ способен образовывать кристаллические структуры с крупным катионом Pb^{2+} . Очень редки хроматы К, Са и Ва (*тарапакаит*, *хроматит* и *хашимит*).

Хроматы образуются лишь в условиях среды с высокой концентрацией кислорода. Иногда они встречаются совместно с сульфатами, но изоморфные смеси или двойные соли с ними не образуют. Экспериментально установлено, что PbCrO_4 с PbSO_4 могут смешиваться в твердом

состоянии лишь при высоких температурах. Выяснено также, что изоструктурной с BaSO_4 является метастабильная модификация PbCrO_4 , кристаллизующаяся в ромбической сингонии.

КРОКОИТ — $\text{Pb}[\text{CrO}_4]$. От греч. *крокос* — шафран (имелся в виду, очевидно, оранжево-желтый цвет). Открытый в 1797 г. Вокеленом элемент Cr был установлен именно в этом минерале, полученном с Урала. Впервые был найден еще во времена Ломоносова.

Химический состав. PbO — 68,9 %, CrO_3 — 31,1 %. Иногда содержит немного серебра. Цинксодержащая разновидность с уд. весом 5,2 была названа иоссаитом (ближе не изучена).

Сингония моноклинная; призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $P2_1/n$ (C_{2h}^5). $a_0 = 7,10$; $b_0 = 7,40$, $c_0 = 6,80$, $\beta = 102^\circ 27'$. Кристаллы наблюдаются нередко и притом исключительно в полых трещинах. **Облик кристаллов** призматический по оси c , иногда остроромбоэдрический с $\{110\}$ и $\{101\}$ (рис. 250) и октаэдрический с $\{111\}$ и $\{111\}$. Встречаются друзы шестоватых кристаллов в полых трещинах.

Цвет крокоита яркий оранжево-красный. На свету с течением времени бледнеет. **Черта** оранжево-желтая. **Блеск** алмазный. $Ng = 2,66$, $Nm = 2,37$ и $Np = 2,31$.

Твердость 2,5–3. Хрупкий. **Спайность** по $\{110\}$ ясная. **Уд. вес** 6,0.

Диагностические признаки. Весьма характерны ярко-красный цвет, шестоватый или призматический облик кристаллов и высокий удельный вес.

П. п. тр. легко плавится, дает королек свинца. Перл фосфорной соли и буры окрашивается в изумрудно-зеленый цвет (реакция на хром). В горячей HCl растворяется, выделяя хлор и осаждая PbCl_2 . В КОН буреет, растворяется.

Происхождение и месторождения. Образуется в зоне окисления месторождений свинецсодержащих руд вблизи ультраосновных изверженных горных пород, которые при выветривании могут давать хотя бы в очень небольшом количестве хромовую кислоту, возникающую за счет разрушающихся хромсодержащих силикатов и хромшпинелидов. Большой известностью пользуется крокоит из *Березовского* золоторудного месторождения (близ Екатеринбурга), впервые описанный в 1766 г. акад. И. Г. Леманом. Здесь он встречается в полых трещинах среди березита (измененного гранит-порфира) в виде удлиненных призматических кристаллов, ориентированных вдоль стенок. Иногда наблюдался в ассоциации с галенитом. На о. Тасмания в руднике *Дандас* крупные друзы кристаллов крокоита до 15 см в длину встречаются в серпентинитах. Известен также в целом ряде других месторождений.

Ввиду малой распространенности практического значения не имеет.

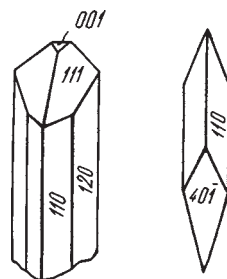


Рис. 250. Кристаллы крокоита. Березовское месторождение (Урал)

КЛАСС 5. МОЛИБДАТЫ И ВОЛЬФРАМАТЫ

Молибден и вольфрам в периодической системе Менделеева располагаются в пятом и шестом периодах. Для этих элементов, так же как и для других пар этих периодов, например Zr и Hf, Nb и Ta, в силу так называемого лантаноидного сжатия характерны почти одинаковые атомные и ионные радиусы, а следовательно, и равные атомные и ионные объемы. Вследствие этого для обоих элементов, подобно другим аналогичным парам, можно было бы ожидать наличия широких изоморфных смесей при образовании минералов.

Однако в природных условиях для соединений рассматриваемого класса изоморфные смеси наблюдаются очень редко. Геохимическая роль молибдена и вольфрама при процессах минералообразования существенно различна.

Молибден, как мы видели в классе сульфидов, обладает резко выраженным сродством с серой. Главная масса этого элемента в земной коре представлена в виде *сульфида* — MoS_2 . Этот элемент по химическим и спектральным анализам устанавливается в виде примеси во многих сернистых соединениях. Кислородные соединения его мало распространены в природе и встречаются преимущественно в *зоне окисления* рудных месторождений.

Вольфрам же при процессах минералообразования дает почти исключительно *кислородные* соединения в виде солей вольфрамовой кислоты. Сульфид вольфрама — тунгстени́т (WS_2) — встречается очень редко (*Тамватней*, Корякия). Характерно также, что вольфраматы в большей своей части являются относительно высокотемпературными образованиями.

Среди немногочисленных минералов этого класса отчетливо выделяются две главные группы.

1. Вольфраматы Fe^+ , Mn^+ и Zn . Молибдаты этих металлов пока неизвестны, за исключением ферримолибдита.

2. Молибдаты и вольфраматы более сильных двухвалентных ионов металлов, обладающих большими ионными радиусами: Ca, Pb и отчасти Cu, а также молибдат урана седовит.

1. Группа вольфрамита

Здесь принадлежат минералы изоморфного ряда MnWO_4 — FeWO_4 (гюбнерит—ферберит). По своим свойствам они имеют много общего, поэтому мы детально опишем всю группу — вольфрамит $(\text{Mn,Fe})\text{WO}_4$, указав попутно характерные особенности крайних членов этого ряда.

ВОЛЬФРАМИТЫ: ГЮБНЕРИТ (MnWO_4) — **ФЕРБЕРИТ** (FeWO_4).
Прежнее русское название — волчец. Первоначально был назван вольфрамом (1758). Это слово является переводом на немецкий язык латинских слов *lupi spuma* — «волчья пена» или «волчья сметана». Название связано с тем, что примесь этого минерала к оловянным рудам обуславливала появ-

ление пены на поверхности выплавляемого олова. Вольфрам как элемент был открыт позднее; название его происходит от названия минерала.

Химический состав. Содержание WO_3 около 75%. Из примесей устанавливаются: Mg (до 0,5%), иногда CaO, Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , SnO_2 и др.

Сингония моноклинная; призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $P2/c(C_{2h}^4)$. $a_0 = 4,78$; $b_0 = 5,73$; $c_0 = 4,98$; $\beta = 90^\circ 26'$. **Кристаллическая структура** близка к структуре брукита (точнее к α - PbO_2), катионы металлов обеих позиций имеют шестерную координацию; они образуют в гексагональной плотнейшей упаковке (плоскость (100)) цепочки реберно связанных октаэдров, вытянутые вдоль оси c и соединяющиеся через общие вершины. Двухвалентные металлы и вольфрам размещены послойно, чередуясь через один слой. Такие особенности структуры позволяют рассматривать минералы группы вольфрамита особняком от такого типичного вольфрамата, как шеелит (см. ниже); их можно вполне правомерно считать близкими к сложным оксидам, таким как колумбит и др.

Нередко встречающиеся кристаллы вольфрамита имеют толстотаблитчатый или призматический облик (рис. 251), иногда уплощенный по {100}. Отдельные индивиды в некоторых месторождениях достигают крупных размеров (до 20 см и больше). Вертикальные грани часто бывают исштрихованы вдоль оси c . Двойники наблюдаются по (100), иногда по (001). Встречается также в сплошном виде в крупнозернистых агрегатах.

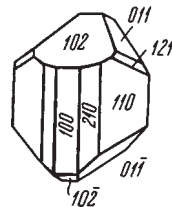


Рис. 251. Кристалл вольфрамита

Цвет гюбнерита от желто-оранжевого до коричневого, обычно имеет красноватый или фиолетовый оттенок; ферберит — черный. **Черта** у гюбнерита светлая до желтовато-коричневой и даже желтой. У ферберита более темная бурая до черной. **Блеск** на плоскостях спайности зеркальный, алмазный, а в других направлениях жирный. Гюбнерит в тонких осколках просвечивает. Показатели преломления для гюбнерита: $N_g = 2,32$, $N_m = 2,22$ и $N_p = 2,17$. По мере увеличения содержания железа возрастают: N_m у малопрозрачного ферберита 2,40 (для Li-света).

Твердость 4,5—5,5. Хрупкий. **Спайность** по {010} совершенная. **Уд. вес** 6,7—7,5. Железистые разности обладают относительно большим удельным весом. Богатые железом разности слабомагнитны.

Диагностические признаки. Для вольфрамита характерны: буровато-черный цвет, темно-бурая черта, высокий удельный вес, совершенная спайность в одном направлении (отличие от черного сфалерита, у которого спайность в нескольких направлениях, а также от колумбита, танталита, касситерита, не обладающих совершенной спайностью).

П. п. тр. на угле при сильном дутье сплавляется в магнитный королек. При кипячении сплава вольфрамита с содой в воде, подкисленной HCl, с оловом получается голубое окрашивание (реакция на W). С бурой реагирует на Mn и Fe. В HCl не растворим.

Происхождение и месторождения. Встречается главным образом в кварцевых, *гидротермальных кварцевых* жилах, нередко приуроченных к массивам гранитов. В ассоциации с ним иногда наблюдаются касситерит, молибденит, арсенопирит, пирит, халькопирит и др.

В *грейзенах* гранитных массивов вольфрамит ассоциирует с такими минералами, как слюды, топаз, флюорит, турмалин, иногда берилл, касситерит, молибденит и др.

Известны *сульфидные* жилы, содержащие вольфрамит в парагенезисе с халькопиритом, молибденитом, пиритом, висмутином, сфалеритом и др.

Реже и обычно в небольших количествах он встречается в *пегматитовых* жилах среди гранитов.

В минералогическом отношении интересны не раз наблюдавшиеся случаи эндогенного замещения вольфрамитом кристаллов шеелита как с периферии, так и вдоль трещин. В свою очередь, нередко устанавливаются явления замещения вольфрамита шеелитом.

В зоне окисления при выветривании хотя и не легко, но подвергается изменению, превращаясь в так называемую вольфрамовую охру. При этом двухвалентное железо окисляется до трехвалентного. Под влиянием этого в процессе разрушения кристаллической решетки образуются землистые массы желто-бурого или бурого цвета, состоящие главным образом из гидровольфрамата трехвалентного железа (ферритунгстит). Иногда образуются желтовато-зеленые окислы вольфрама — тунгстит (H_2WO_4).

Гюбнерит, разрушаясь, аналогичным образом дает черные «псиломелановые» скопления, содержащие WO_3 . Характерно, что находимые в элювии желваки псиломелана даже в удалении от месторождения содержат WO_3 до единиц процентов.

Обычно же в районе месторождений вольфрамит, как относительно устойчивый минерал, переходит в россыпи. Однако характерно, что по мере удаления от коренных месторождений обломки минералов группы вольфрамита сравнительно быстро уменьшаются в размерах и затем исчезают. Объясняется это относительной хрупкостью этих минералов, усиливающейся к тому же их совершенной спайностью.

В России известны гидротермальные месторождения Забайкалья (*Джидда, Букука*); Алтая (*Калгуты*). Из иностранных отметим крупнейшие в мире месторождения Южного Китая в провинциях Юньнань и Цзянси (*Сихуашань*), а также на севере Вьетнама, в Южной Бирме и на полуострове Малакка. В западных штатах США ряд месторождений разрабатывается в Колорадо, Южной Дакоте, Неваде и других местах. Из европейских объектов заслуживают упоминания месторождения Португалии и Испании.

Практическое значение. Минералы рассматриваемой группы являются главным источником вольфрама, используемого для различных целей.

1. Главным потребителем этого металла является черная металлургия, использующая вольфрам (до 85–90 % всей добычи) для производства осо-

бых сортов твердой стали, обладающих свойствами самозакалки. Такая сталь употребляется для изготовления быстрорежущих инструментов.

2. Кроме того, он входит в состав «стеллитов» — сплавов вольфрама с Cr, Co и другими металлами, — используемых для особых инструментов, а также сверхтвердых сплавов: «победит», «видна», «сталинит», «воломит» и др., обладающих весьма высокой твердостью и потому применяемых для изготовления специальных коронок для бурения скважин.

3. В электротехнике вольфрам идет на изготовление нитей для электрических лампочек, антикатодов в рентгеновских трубках и пр.

4. Соединения вольфрама используются также в химической промышленности, в керамике для окраски стекла и фарфора и для других целей.

2. Группа шеелита

К этой группе относятся как вольфраматы, так и молибдаты Ca и Pb, кристаллизующиеся в тетрагональной сингонии; лишь для вольфрамата свинца известна также моноклинная модификация.

ПОВЕЛЛИТ — $\text{Ca}[\text{MoO}_4]$. **Химический состав.** CaO — 28 %, MoO_3 — 72 %. Встречаются разности с изоморфной примесью WO_3 (до 8 %).

Сингония тетрагональная; дипирамидальный в. с. L^4PC . Пр. гр. $I4_1/a(C_{4h}^6)$. $a_0 = 5,23$; $c_0 = 11,44$. Кристаллическая структура аналогична структуре шеелита (см. ниже). Встречается в землисто-листоватых псевдоморфозах по молибдениту. Самостоятельные кристаллы имеют дипирамидальный облик, иногда таблитчатый по {001}. Грани {112} часто покрыты косою штриховкой.

Цвет повеллита бледно-желтый, желтовато-зеленый (для кристаллов).

Черта светлая с желтоватым или зеленоватым оттенком. **Блеск** алмазный. $Ng = 1,984$ и $Nm = 1,974$.

Твердость 3,5. Хрупкий. **Спайность** отсутствует. **Уд. вес** 4,25–4,52.

Диагностические признаки. В псевдоморфозах по молибдениту легко узнается по реликтовым пластинчатым формам и бледно-желтому цвету. Для кристаллов характерны бипирамидальный облик и реакции на Mo и Ca.

П. п. тр. сплавляется в полупрозрачную массу. С фосфорной солью в окислительном пламени дает желтовато-зеленое, а в восстановительном — темно-зеленое стекло. Растворяется в HCl. Разбавленный солянокислый раствор в присутствии NH_3 (в избытке) с щавелевокислым аммонием дает осадок щавелевокислого кальция.

Происхождение и месторождения. Как уже указано, часто наблюдается в виде псевдоморфоз по молибдениту в зонах окисления молибденовых месторождений. Очевидно, образуется в результате реакции молибденовой кислоты, возникающей в результате окисления, с кальцийсодержащими поверхностными водами. С течением времени постепенно выщелачивается с образованием пустот в кварце на месте кристаллов молибденита.

Экзогенный повеллит часто встречается почти во всех зонах окисления молибденитовых месторождений. Эндогенный же повеллит довольно редок.

В России повеллит известен в виде псевдоморфоз по молибдениту в пегматите одной из копей *Ильменских* гор (Ю. Урал).

Практическое значение. По сравнению с молибденитом имеет второстепенное значение, тем более что в значительных массах встречается сравнительно редко.

ШЕЕЛИТ — $\text{Ca}[\text{WO}_4]$. Назван по фамилии шведского химика Шееле (1742–1786), впервые открывшего вольфрамовую кислоту именно в этом минерале (в вольфрамите вольфрам был открыт позднее).

Химический состав. CaO — 19,4 %, WO_3 — 80,6 %. В виде изоморфной примеси иногда устанавливается MoO_3 (до 10 %). Известна также медьсодержащая разновидность — *Си-шеелит* — с содержанием CuO до 7 %. Иногда устанавливаются редкие земли (преимущественно цериевая группа).

Сингония тетрагональная; дипирамидальный в. с. L^4PC . Пр. гр. $I4_1/a(C_4)$. $a_0 = 5,246$; $c_0 = 11,349$. **Кристаллическая структура** изображена

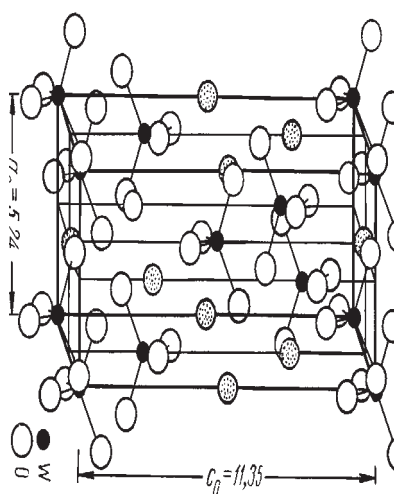


Рис. 252. Кристаллическая структура шеелита

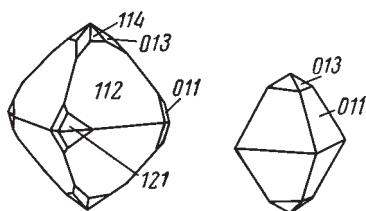


Рис. 253. Кристаллы шеелита

на рис. 252. Элементарная ячейка представляет собой центрированную тетрагональную призму. Кальций занимает позиции в высокосимметричной подрешетке, имеющей ячейку, как бы составленную из двух кубических гранцентрированных ячеек. Расположение анионных тетраэдрических групп WO_4 и 8-координированных катионов Ca хорошо видно из рисунка: кислород и вольфрам занимают позиции, близкие к положению атомов фтора в плотноупакованной подрешетке кальция во флюорите. **Облик кристаллов** псевдооктаэдрический (рис. 253), иногда таблитчатый по $\{001\}$. На гранях (112) иногда наблюдается косая штриховка.

Двойники срастания по (110) и (001) встречаются нередко. **Агрегаты.** Чаше наблюдается в виде неправильной формы включений и зерен, реже в виде сплошных масс.

Цвет. Редко бывает бесцветен, обычно окрашен в серый, желтый, зеленовато-желтый, бурый, оранжевый и даже красный цвет. **Черта** белая. **Блеск** жирноватый, на плоскостях спайности — алмазный. $N_g = 1,937$ и $N_m = 1,920$.

Твердость 4,5. Хрупкий. **Спайность** по {111} ясная. Излом неровный до ступенчатого. **Уд. вес** 5,8–6,2. **Прочие свойства.** В катодных лучах обычно сильно светится голубым цветом.

Диагностические признаки. В силикатных породах шеелит иногда трудно заметить. Необходим большой опыт для диагностики его на глаз. В кристаллах узнается по псевдооктаэдрическому облику, а в изломе и в агрегатах — по жирноватому относительно сильному блеску при относительно невысокой твердости, довольно ясной спайности, большому удельному весу и реакции на вольфрам. Весьма характерно для него свечение голубым цветом в катодных лучах. Этим свойством широко пользуются для обнаружения его в забоях и даже для примерной оценки содержания в рудах.

П. п. тр. плавится трудно. В HCl и HNO₃ разлагается, выделяя желтую вольфрамовую кислоту (H₂WO₄ · H₂O), растворимую в аммиаке. Раствор в HCl при кипячении с оловом принимает красивый синий цвет.

Происхождение и месторождения. Шеелит сравнительно часто встречается как *гидротермальный* минерал в различных по составу руд месторождениях.

В небольших количествах он иногда устанавливается в пегматитах. Однако наиболее крупными являются *контактово-метасоматические* месторождения, где шеелит ассоциирует с силикатами (гранатами, пироксенами и др.), кварцем и нередко с сульфидами, в частности с молибденитом. Часты его находки в вольфрамитоносных, золоторудных и других жильных месторождениях.

В зоне окисления не вполне устойчив. С поверхности в кварцевых жилах на месте шеелита иногда устанавливаются пустоты выщелачивания. Тем не менее шеелит довольно часто обнаруживается в шлихах (в тяжелой фракции).

В России известными являются скарновое месторождение *Тырныауз* (Кабардино-Балкария, Северный Кавказ), *Бурановское* (Челябинская обл., Южный Урал) и *Боевское* (Екатеринбургская обл., Ср. Урал) месторождения. Присутствует в кварцевых жилах месторождений *Восток-2* (Приморье) и *Букука* (Восточное Забайкалье) и в др. Отмечен в скарнах и в кварцевых жилах в *Хепоселькя* близ Питкяранты (Северное Приладожье). Крупные кристаллы встречены в *Тэнкергыне* (Чукотка).

Из иностранных месторождений упомянем шеелитоносные скарны *Майхуры* (Таджикистан). Следует указать также на ряд месторождений контактового происхождения в западных штатах США, крупнейшее месторождение *Крамат-Пулай* в Малайе, где шеелит нередко встречается в ассоциации с касситеритом в метаморфизованных известняках и сланцах, а также в кварцевых жилах, затем в северной части о. *Тасмания* и во многих других местах.

Практическое значение. Шеелитовые руды, как и вольфрамитовые, служат источником получения вольфрама. О применении этого металла см. выше (вольфрамит).

ВУЛЬФЕНИТ — $\text{Pb}[\text{MoO}_4]$. Назван в честь австрийского минералога Ф. Вюльфена (1728—1805), изучившего свинцовые руды Каринтии.

Химический состав: PbO — 61,4 %, MoO_3 — 38,6 %. Иногда наблюдаются примеси CaO , CuO , MgO , WO_3 , изредка CrO_3 и V_2O_5 .

Сингония тетрагональная; дипирамидальный в. с. L^4PC . Пр. гр. $I4_1/a$ (C_{4h}^6). $a_0 = 5,42$; $c_0 = 12,08$. **Кристаллическая структура** изображена на рис. 252.

Облик кристаллов. Часто наблюдается в виде квадратных табличек, реже в виде комбинаций тупых или острых пирамид (рис. 254). Сплошные кристаллические агрегаты встречаются сравнительно редко.

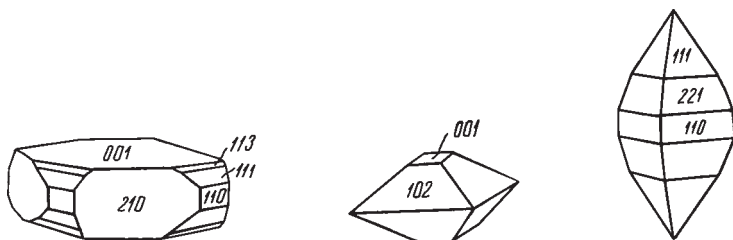


Рис. 254. Кристаллы вольфенита

Цвет вольфенита восково- или медово-желтый, серый, бурый, иногда оранжевый и даже красный. **Черта** белая или весьма слабо окрашенная. **Блеск** алмазный, жирный в изломе. $Nm = 2,40$ и $Np = 2,28$.

Твердость 3. **Спайность** по $\{111\}$ ясная. **Уд. вес** 6,3—7,0.

Диагностические признаки. Для вольфенита обычно характерны медово-желтый цвет, таблитчатый облик кристаллов, алмазный блеск, большой удельный вес и парагенезис с другими свинцовыми минералами зоны окисления.

П. п. тр. плавится. С содой на угле дает королек свинца. С фосфорной солью в окислительном пламени дает желтовато-зеленое, а в восстановительном — темно-зеленое стекло (реакция на Mo). В HCl растворяется медленно, покрывается белой пленкой PbCl_2 .

Происхождение и месторождения. Как трудно растворимая в воде соль довольно часто встречается в зонах окисления свинцово-цинковых месторождений. Источник молибдена может быть двояким: либо молибденовая кислота может приноситься просачивающимися водами из боковых пород, либо образуется в результате окисления и концентрации за счет молибдена, рассеянного в сульфидах самого месторождения.

Обычно вольфенит наблюдается в виде мелких кристалликов и кристаллических корок на стенках пустот выщелачивания. Известны также случаи образования псевдоморфоз вольфенита по другим свинцовым минералам зоны окисления, в частности по церусситу. В этом случае он ассоциирует с церусситом, англезитом и галенитом.

Не исключена также возможность его нахождения в низкотемпературных гидротермальных месторождениях свинцово-цинковых руд.

Хорошие кристаллы встречаются в месторождениях *Сиджак* (Киргизия), *Кызыл-Эспе* и *Сортуз* (Казахстан). Прекрасные кристаллы известны из *Лос-Ламентос* в Чиуауа (Мексика).

Практическое значение. В случае наличия существенных количеств этого минерала вместе с другими окисленными минералами свинца может служить объектом добычи для получения наряду со свинцом также и молибдена.

3. Водные молибдаты и вольфраматы

Здесь мы кратко опишем пока еще недостаточно изученные водные кислородсодержащие соединения трехвалентного железа с молибденом и вольфрамом.

ФЕРРИМОЛИБДИТ — $\text{Fe}_2^{3+}[\text{MoO}_4]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. **Сингония** ромбическая. Наблюдается в волокнистых или чешуйчатых массах серно-желтого и канаречно-желтого цвета. $Ng = 1,935\text{--}2,05$, $Nm = 1,733\text{--}1,79$ и $Np = 1,720\text{--}1,78$.

Твердость 1–2. **Спайность** по {001} средняя. **Уд. вес** 4,5. Легко плавится. Растворяется в кислотах и разлагается NH_4OH .

Является продуктом изменения молибденита. Встречается в зонах окисления рудных месторождений, был известен на Алексеевском руднике (Минусинский район).

ФЕРРИТУНГСТИТ — $(\text{W,Fe}^{3+})(\text{O,OH})_3$. **Сингония** гексагональная. Наблюдается в микроскопических пластинках и чешуйчатых агрегатах светло-желтого или буровато-желтого цвета. Оптически отрицательный, $Nm = 1,80$; $Np = 1,72$. **Уд. вес** 5,57. Другие физические свойства не изучены. Разлагается в кислотах с выделением WO_3 желтого цвета. Как продукт окисления вольфрамита был установлен в руднике *Германия* на месторождении *Дир Грейл* в окр. Вашингтон (США) и в других местах.

КЛАСС 6. ФОСФАТЫ, АРСЕНАТЫ И ВАНАДАТЫ

Общие замечания. К этому классу относится сравнительно большое число разнообразных по составу минеральных видов. Общее весовое количество их в земной коре, однако, относительно невелико.

Трехвалентные анионы $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{AsO}_4]^{3-}$ и $[\text{VO}_4]^{3-}$ обладают сравнительно крупными размерами, поэтому наиболее устойчивые *безводные* соединения типа AXO_4 можно ожидать в сочетании с трехвалентными крупными катионами. Во введении к описанию кислородных солей указывалось, что такими катионами являются ионы редких земель и Вi. Соединения с малыми катионами, как общее правило для всех типичных кислородных солей, гораздо шире представлены водными нормальными солями (с гидратированными катионами).

Из фосфатов двухвалентных металлов, но с дополнительными анионами (ОН, F, O, отчасти Cl) или в виде кислых соединений, наиболее устойчивыми являются соединения также с относительно крупными катионами (Ca,

Сг и отчасти Pb), а для арсенатов и ванадатов характерны соединения с Рb, причем добавочным анионом служит Cl, и, наконец, двойные соединения Pb или Ca с Cu, Zn, Mg и отчасти с Mn. Для кальция, кроме того, известны водные кислые соли.

В связи с этим уместно остановиться на сравнении двухводных солей — фосфата и арсената Ca между собой и с сульфатом Ca (гипсом). Эти соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии и имеют много весьма сходных свойств (табл. 13).

Таблица 13

Сравнение свойств некоторых соединений Ca

Минерал	a_0	b_0	c_0	β	Твердость	Уд. вес
Гипс — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,47	15,15	6,28	98°58'	2	2,31
Брушит — $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,47	15,15	6,28	95°15'	2	2,25
Фармаколит — $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,97	15,40	6,29	96°36'	2–2,5	2,64

На этом примере мы еще раз наглядно убеждаемся в том, что катион H^{1+} , обладающий ничтожными размерами, будучи включен в кристаллическую структуру, практически не влияет на ее размеры. Анионы $[\text{SO}_4]^{2-}$ и $[\text{PO}_4]^{3-}$, как можно видеть из сопоставления приведенных данных, имеют совершенно одинаковые размеры, а $[\text{AsO}_4]^{3-}$ — несколько больший. Соответственно анионам, показатели преломления в этих минералах возрастают от гипса к фармаколит; однако двупреломление у всех этих минералов почти одинаковое. Удельные веса находятся в полном соответствии с атомными весами катионов в комплексных анионах (S^{3+} , P^{5+} и As^{5+}).

Что касается фосфатов и арсенатов двухвалентных малых катионов (Mg, Fe, Ni, Co, Cu, Zn), то для них, как и следовало ожидать, весьма характерны водные нормальные соли с восемью, четырьмя и тремя молекулами H_2O .

Одновалентные металлы (Na, Li), как правило, образуют двойные соединения с Al^{3+} , а также ряд редких сложных водных солей.

Особое положение по составу среди водных солей занимают так называемые «урановые слюдки» и сложные ванадаты.

Исключительный интерес представляют явления гетеровалентного изоморфизма, нередко устанавливаемые в данном классе соединений, в частности среди фосфатов. Особенно показательные примеры мы находим по изоморфному замещению анионных радикалов.

Так, трехвалентный анион $[\text{PO}_4]^{3-}$ может быть замещен одинаково построенными и равновеликими анионами: двухвалентными $[\text{SO}_4]^{2-}$ и четырехвалентным $[\text{SiO}_4]^{4-}$. При этом могут иметь место разные случаи.

1. Изоморфное замещение в анионной части соединения происходит при сохранении состава и заряда в катионной части. В этом случае величина общего заряда анионов не должна меняться. Это достигается тем, что при замене трехвалентного аниона $[\text{PO}_4]^{3-}$ четырехвалентным анионом $[\text{SiO}_4]^{4-}$ одновременно в состав минерала входит двухвалентный анион $[\text{SO}_4]^{2-}$. Только при этом условии общий заряд аниона может быть сохранен.

В этих случаях кристаллическая структура и физические свойства минеральных видов, естественно, сохраняются. К этому можно добавить, что и среди катионов возможна одновременная замена ионов Ca^{2+} равновеликими ионами Na^{1+} , Y и TR (при сохранении состава и заряда в анионной части).

2. Изоморфное замещение в анионной части соединения может сопровождаться одновременным замещением в катионной части с переменной валентности. Так, в монаците, имеющем состав CePO_4 , уже давно было замечено, что иногда в существенных количествах присутствует SiO_2 , т. е. анион $[\text{SiO}_4]^{4-}$, и одновременно с этим к Ce^{3+} изоморфно примешивается в соответственном количестве катион Th^{4+} , иногда U^{4+} и Zr^{4+} . В последнее время тонкими химическими анализами И. Д. Борнеман-Старынкевич показала, что в некоторых монацитах изоморфная примесь Ca^{2+} сопровождается вхождением в состав анионной части двухвалентного аниона $[\text{SO}_4]^{2-}$. Таким образом, общая химическая формула этих разновидностей монацита должна быть написана в следующем виде: $(\text{Ce}, \text{Th}, \text{Ca})[\text{PO}_4, \text{SiO}_4, \text{SO}_4]$; в случае доминирования кальция, при сохранении структурного типа монацита, минерал получает видовое название *чералит*.

Надо указать, что при гетеровалентном изоморфизме не обязательно строгое совпадение количественных соотношений ионов в катионной и анионной частях разных соединений. Важно, чтобы: 1) суммарные положительные и отрицательные заряды были равны; 2) размеры заменяющих ионов были одинаковыми или близкими; 3) общее число катионов и анионов сохранялось при замещении (за исключением тех случаев, когда в число катионов входит протон H^{1+}).

На общей характеристике физических свойств весьма разнообразных минералов данного класса мы останавливаться не будем. Они колеблются в широких пределах. Это более уместно сделать при описании отдельных групп минералов.

Что касается условий образования относящихся к этому классу многочисленных минералов, то следует сказать, что подавляющее большинство их, особенно водных соединений, связано с экзогенными процессами минералообразования (в зонах окисления рудных месторождений и осадочных отложениях). К числу эндогенных минералов относятся почти исключительно фосфаты, причем большинство образуется в конечных стадиях магматических процессов, главным образом в пегматитах, иногда гидротермальных жилах. Для апатита (фосфата кальция) известны также магматические месторождения (в нефелиновых сиенитах).

Поскольку среди солей данного класса широко представлены как безводные, так и водные соединения, то, в отличие от сульфатов, все относящиеся сюда минералы делятся на две большие группы:

- 1) безводные фосфаты, арсенаты и ванадаты;
- 2) водные фосфаты, арсенаты и ванадаты.

Безводные фосфаты, арсенаты и ванадаты

Безводные соединения данного класса в природе представлены сравнительно большим числом минералов. Кроме *нормальных* солей ортокислот, известны редкие представители *кислых* солей. Гораздо шире распространены *основные* соли.

1. Группа монацита

МОНАЦИТЫ — $(\text{Ce, La, Nd...})[\text{PO}_4]$. «Монайзен» по-гречески — быть уединенным. Встречаются обычно в виде единичных кристаллов.

Химический состав. Содержание окисей редких земель (главным образом Ce, La и Nd, в зависимости от доминирования одного из которых монацит получает суффикс в скобках после названия) достигает 50–68 %; в виде изоморфной примеси присутствует Y_2O_3 (до 5 %). Содержание P_2O_5 обычно колеблется в пределах 22–31,5 %. Довольно часто в виде изоморфных примесей присутствует также ThO_2 (до 5–10 %, в некоторых случаях до 28 %), изредка ZrO_2 (до 7 %) и наряду с ними SiO_2 (до 6 %), а иногда CaO и наряду с ним SO_3 .

Таким образом, с кристаллохимической точки зрения мы здесь имеем замечательный пример гетеровалентного изоморфизма. Химическая формула таких разновидностей монацита должна, с использованием переменных индексов, иметь следующий вид: $(\text{Ce}_{(1-x-y)}\text{Th}_x\text{Ca}_y)([\text{PO}_4]_{(1-x-y-2z)}[\text{SiO}_4]_{(x+z)}[\text{SO}_4]_{(y+z)})$.

В очень незначительных количествах содержится также MgO, MnO, PbO, Fe_2O_3 , Al_2O_3 и H_2O .

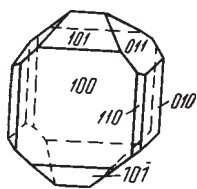


Рис. 255. Таблитчатый кристалл монацита

Сингония моноклинная; призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $P2_1/n (C_{2h}^5)$. $a_0 = 6,79$; $b_0 = 7,04$; $c_0 = 6,74$; $\beta = 104^\circ 24'$. Облик кристаллов обычно таблитчатый по {100} (рис. 255), реже призматический, изометрический и пирамидальный. Из форм распространены: пинакоиды {100}, {010}, {101}, призмы {110}, {011} и др. Часто наблюдается штриховка. Двойники по (100) и по (001). Встречается обычно в мелких кристаллах. Вес отдельных крупных экземпляров иногда все же достигал нескольких килограммов.

Цвет монацита желтовато-бурый, коричневый, красный, изредка зеленый. **Блеск** сильный стеклянный, жирный. $N_g = 1,837$, $N_m = 1,787$ и $N_p = 1,785$.

Твердость 5–5,5. **Спайность** иногда совершенная по {001}. **Уд. вес** 4,9–5,5. **Прочие свойства.** Часто радиоактивный (присутствие ThO_2).

Диагностические признаки. В пегматитах и гранитах обычно узнается по характерным таблитчатым формам непрозрачных кристаллов темно-желтой или красновато-бурой окраски.

П. п. тр. почти не плавится. Порошок монацита, смоченный H_2SO_4 , при прокаливании окрашивает пламя в зеленый цвет. В HCl с трудом растворяется, выделяя белый осадок. С бурой образует стекло, в горячем виде желтое или желтовато-красное, по охлаждении бесцветное.

Происхождение и месторождения. Обычно этот минерал встречается в *пегматитах*, иногда *гранитах* и *гнейсах* в парагенезисе с полевыми шпатами, цирконом ($Zr[SiO_4]$), в некоторых случаях с магнетитом, ильменитом и другими минералами. Однако известны находки его в доломитовых прожилках гидротермального происхождения в ассоциации с магнетитом.

При разрушении коренных месторождений монацит, как химически устойчивый минерал, переходит в россыпи (речные и морские).

В России монацит известен из гранитных пегматитов *Черная Салма* (в Северной) и *Имплахти* (в Южной Карелии), а также из россыпей *Мочалина Лога* (Ю. Урал).

Из зарубежных месторождений монацита следует отметить пегматиты *Мадагаскара* (в Анкацобе и на горе *Волхамбохитра*), где встречаются его кристаллы очень крупных размеров, а также большие речные и морские россыпи в *Бразилии* (Минас-Жерайс, Байя), и в *Траванкоре* (Индия), где производится его специальная добыча.

Практическое значение. Как источник редких земель и тория монацит представляет промышленный интерес. Добывается почти исключительно из россыпей путем промывки, при которой благодаря большому удельному весу накапливается в тяжелой фракции.

Применение редких земель, преимущественно церия, весьма разнообразно. В настоящее время они главным образом используются при производстве пиррофорных сплавов и цериевых углей для дуговых ламп в прожекторах. Применяются они также при изготовлении особых сортов стекол, пропускающих световые лучи, но отражающих ультрафиолетовые и большую часть тепловых лучей, затем в производстве прочных легких сплавов (например церия с магнием, алюминием и др.), в качестве катализаторов в различных отраслях химической промышленности, а также в качестве красителей и для многих других целей.

КСЕНОТИМ — $Y[PO_4]$. От греч. *ксенос* — чужой, *timi* — честь (долг принимали за другие минералы).

Химический состав. Содержание Y_2O_3 теоретически должно достигать 63,1 %. Обычно в небольших количествах содержит прочие редкие земли (Er, Ce и др.), иногда ThO_2 , UO_2 (до 5 %), ZrO_2 (до 3 %), SnO_2 , SiO_2 (до 9 %) и др. Разновидность, называемая гуссакитом, содержит SO_3 до 6 % (и, вероятно, CaO).

Сингония тетрагональная; дитетрагонально-дипирамидальный в. с. L^44L^55PC . **Облик кристаллов.** Встречается в кристаллах призматического облика, похожих на кристаллы касситерита и циркона, а также в сплошных массах. По кристаллической структуре аналогичен циркону. Кристаллы обычно представляют комбинацию $\{110\}$, $\{010\}$ и $\{011\}$. Реже встречаются другие формы.

Цвет ксенотима желтовато-бурый, коричневый до красного, серый. **Черта** светло-бурая или красноватая. **Блеск** стеклянный, восковой или жирный. $N_g = 1,815$ и $N_m = 1,720$

Твердость 4–5. Излом неровный. Хрупкий. Наблюдается совершенная **спайность** по $\{100\}$. **Уд. вес** 4,45–4,59. **Прочие свойства.** Часто радиоактивен.

Диагностические признаки. От похожих на него циркона, рутила и касситерита легко отличается по более низкой твердости, а в тонких шлифах — по оптическим свойствам.

П. п. тр. не плавится. В обычно употребляемых кислотах не растворяется. Будучи смочен H_2SO_4 , окрашивает пламя в синевато-зеленый цвет.

Происхождение и месторождения. Встречается в гранитах и пегматитах в виде мелких рассеянных кристалликов, нередко в ассоциации с цирконом, с которым иногда образует ориентированные сростания, с апатитом, алланитом, монацитом и др.

Ксенотим — относительно устойчивое соединение. При разрушении пород, в которых он присутствует, переходит в россыпи.

В гранитных пегматитах Северной Карелии ксенотим известен в ориентированных сростках с Th,U-цирконом из жилы острова *Оленчик*. Отмечен в массиве *Томтор* на Анабарском плато (Западная Якутия). Наибольшей известностью пользуются месторождения ксенотимсодержащих гранитных пегматитов и россыпей Бразилии (Минас-Жерайс), Норвегии (Хиттерё близ Арендаля, Крагерё в Телемаркене), Швеции (Иттербии близ Стокгольма) и др.

2. Группа апатита

Группа апатита представлена соединениями типа $A_2[XO_4]_3Z$, в которых роль катионов играют Ca^{2+} , Pb^{2+} и в ряде изоморфных примесей иногда TR^{3+} , Y^{3+} , Mn^{2+} и Sr^{2+} , а в качестве добавочных анионов участвуют F^{1-} , Cl^{1-} , $[OH]^{1-}$, O^{2-} и $[CO_3]^{2-}$.

Замечательной особенностью этой группы является также то, что комплексный анион $[PO_4]^{3-}$ может быть частично замещен более слабым анионом $[SiO_4]^{4-}$, но в комбинации с более сильным анионом $[SO_4]^{2-}$ (если при этом не происходит изменения валентностей в катионах).

ФТОР- и **ХЛОРАПАТИТ** — $Ca_5[PO_4]_3F$ и $Ca_5[PO_4]_3Cl$. От греч. *apatō* — обманываю. В прежнее время его часто ошибочно принимали за другие минералы призматического или шестоватого облика (берилл, диопсид, турмалин и др.).

Химический состав. Для фторапатита: $\text{CaO} - 55,5 \%$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 42,3 \%$, $\text{F} - 3,8 \%$. Для хлорапатита: $\text{CaO} - 53,8 \%$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 41 \%$, $\text{Cl} - 6,8 \%$. Более распространен фторапатит. Часто наряду с F^- присутствуют, обычно в незначительных количествах, Cl^- , OH^- и CO_3 (карбонат-апатит). Изоморфными примесями к CaO иногда являются Na_2O , редкие земли, главным образом Ce_2O_3 (до 5%), MgO (до нескольких процентов); в незначительных количествах присутствуют Fe_2O_3 , Al_2O_3 и др.

Сингония гексагональная; дипирамидальный в. с. L^6PC . Пр. гр. $C6_3/m(C^2_{6h})$. Для фторапатита: $a_0 = 9,36$; $c_0 = 6,88$. Для хлорапатита: $a_0 = 9,52$; $c_0 = 6,85$.

Кристаллическая структура. Элементарная ячейка в проекции на плоскость (0001) имеет вид ромба (рис. 256), по вершинам которого располагаются ионы фтора. Ионы кальция, по Н. В. Белову, сидят внутри тригональных призм, образующих колонки вдоль оси c (рис. 257). Колонки эти двух сортов: одни из них более сложные по строению и состоят из трех призм в данном слое, с изменением их ориентировки вокруг шестерной оси в каждом слое, благодаря чему в целом структурный мотив приобретает гексагональный облик (рис. 256 справа); другие — простые и представлены одиночными трехгранными призмами (рис. 256). Между собой все эти колонки связаны тетраэдрами PO_4 , перемежающимися с пустыми октаэдрами по вертикали. Анионы фтора располагаются в центре из двух слоев тригональных призм. Что касается карбонат-апатита, то, по представлениям Н. В. Белова, здесь имеет место частичная замена радикала $[\text{PO}_4]$ на $[\text{CO}_3\text{F}]$, чем и объясняется повышенное содержание фтора в этой разновидности апатита.

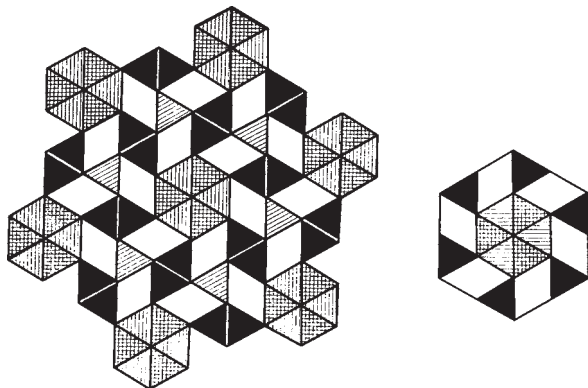


Рис. 256. Проекция кристаллической структуры апатита вдоль оси c . Слева — общий вид структуры в плане; справа — гексагональный участок структуры, вырезанный вдоль светлых разделительных линий (на фигуре слева) и в центре содержащий анион фтора. Черное — тетраэдры PO_4 ; заштрихованное горизонтально и в клетку — колонки сложного строения из тригональных призм с катионами Ca^{2+} ; косо заштрихованные треугольники — простые одинарные призмы с катионами Ca^{2+}

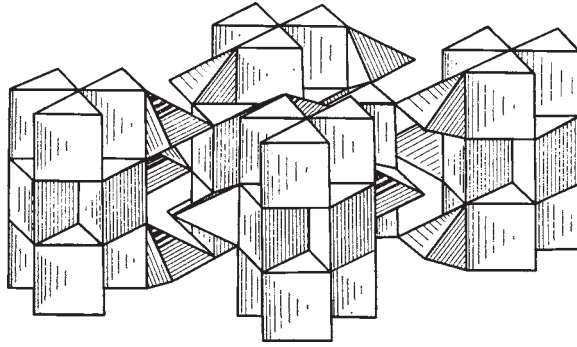


Рис. 257. Структура апатита в аксонометрической проекции. Анионы фтора сосредоточены на шестерных винтовых осях (6_3), вокруг которых располагаются тригональные кальциевые призмы

Облик кристаллов. Апатит часто встречается в виде хорошо образованных вросших или наросших в пустотах кристаллов в форме шестигранных призм и игл, изредка в виде короткостолбчатых или таблитчатых форм (рис. 258). Из граней обычно представлены призмы $\{10\bar{1}0\}$

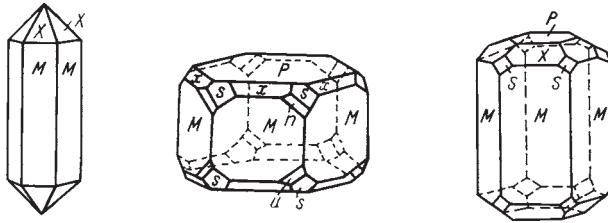


Рис. 258. Кристаллы апатита: $M \{10\bar{1}0\}$, $P \{0001\}$, $X \{10\bar{1}1\}$, $S \{11\bar{2}1\}$, $n \{21\bar{3}1\}$. Наличие последней формы указывает на отсутствие вертикальных плоскостей симметрии

и $\{11\bar{2}0\}$, пинакоид $\{0001\}$, дипирамиды $\{10\bar{1}1\}$, $\{11\bar{2}1\}$ и др. Грани призм бывают покрыты вертикальными штрихами. Встречаются также трубчатые («полые» внутри) гексагональные кристаллы апатита в некоторых гидротермальных железорудных месторождениях и пегматитах. **Агрегаты.** Широко распространен также в виде зернистых, плотных, тонкокристаллических, иногда поперечножилковатых и землистых масс. В осадочных породах большим распространением пользуются различные конкреционные формы скоплений апатита, обычно содержащих многочисленные включения песчинок посторонних минералов (кварца, глауконита, кальцита и др.). Эти скопления носят общее название *фосфоритов*. Встречаются также псевдоморфозы по костям животных и обломкам древесины, нередко с сохранением всех деталей строения, устанавливаемых под микроскопом.

Цвет. Бесцветный (прозрачный), белый, чаще бледно-зеленый до изумрудно-зеленого, голубой, желтый, бурый, фиолетовый, розовый до

сургучно-красного. **Блеск** стеклянный, а на поверхностях излома жирный. Для чистого фторапатита: $Nm = 1,633$ и $Np = 1,629$.

Твердость 5. Хрупок. Излом неровный, иногда раковистый. **Спайность** по {0001} несовершенная. **Уд. вес** 3,18–3,21.

Диагностические признаки. Для кристаллов апатита характерен шестигранный призматический облик. От похожих на него кристаллов берилла и аквамарина отличается более низкой твердостью.

П. п. тр. трудно плавится, даже в тонких осколках. Порошок, смоченный H_2SO_4 , окрашивает пламя в голубовато-зеленый цвет. В HNO_3 , HCl и H_2SO_4 растворяется. Азотнокислый раствор с молибденовокислым аммонием дает реакцию на фосфор.

Происхождение и месторождения. Как один из позднейших *магматических* минералов в виде микроскопических зерен присутствует во многих изверженных породах среди щелочных пород (нефелиновых сиенитов). Иногда в них апатит встречается в форме сплошных зернистых масс в ассоциации с силикатами (нефелином, титанитом, эгирином, иногда цирконом и др.). Таково, например, уникальное по запасам *Хибиногорское* месторождение на Кольском полуострове.

Апатит присутствует в карбонатитах *Ковдорского* массива, ассоциируясь с форстеритом, диопсидом, магнетитом и флогопитом.

В довольно крупных шестоватых или призматических кристаллах устанавливается во многих *пегматитах* кислых и щелочных изверженных пород. Иногда он встречается в *контактово-метасоматических* образованиях в парагенезисе с различными минералами. Замечательными кристаллами апатита славится *Слюдянское* месторождение (у оз. Байкал), где он в ассоциации с флогопитом и диопсидом находится в кальцифирах.

Встречается он и в некоторых *гидротермальных* жильных месторождениях, являясь спутником таких минералов, как касситерит, флюорит и др. В жилах альпийского типа наблюдаются короткостолбчатые и даже плоские формы кристаллов апатита.

При процессах *выветривания* известняков, обогащенных фосфором, в карстах и пустотах от выщелачивания иногда образуются скопления бурых фосфоритов, обладающих, подобно агатам, концентрически-зональным строением.

Многие крупные месторождения фосфатов кальция образуются в морских *осадочных* породах сложным биохимическим путем, будучи приурочены к определенным стратиграфическим горизонтам. Фосфориты представлены конкрециями или желваками самых различных форм, реже сплошными массами среди глинистых и глауконитовых песков и песчаников.

Необходимо упомянуть также об образовании фосфоритов за счет экскрементов морских птиц и летучих мышей (гуано), населяющих пустынные места морских берегов и пещеры, сложенные известняками или другими кальцийсодержащими горными породами.

На территории Украины находится ряд крупнейших месторождений фосфорита. Упомянем о месторождении *Южно-Русской впадины*, представленном фосфоритоносным горизонтом, выходы которого в верхнемеловых отложениях с перерывами прослеживаются на огромной площади от Подолии (Западная Украина) до берегов Волги (Саратовская область); на севере эта граница проходит через Курскую область, на юге — через южную окраину Донецкого бассейна. Фосфорит сильно песчанистый, залегает в виде желваков или слоев небольшой мощности. Другое очень крупное месторождение сплошных слоистых масс высококачественного фосфорита сравнительно находится в горах хребта *Кара-Тай* (Южно-Казахстанская область) в нижнепалеозойских отложениях. Фосфоритовые сплошные массы различных темных оттенков местами имеют оолитовое строение.

Из наиболее крупных иностранных месторождений отметим: пластовые залежи фосфорита пермского возраста *западных штатов* США (Айдахо, Вайоминг, Юта, Монтана) и месторождения среди палеогеновых отложений вдоль побережья *Алжира, Туниса и Марокко*.

Практическое значение. Главной областью применения (до 90 %) апатита и фосфоритов является приготовление искусственных удобрений (различных суперфосфатов и термофосфатов). В химической промышленности из апатитов добываются фосфорная кислота и различные соли, а также фосфор, употребляемый главным образом в спичечной промышленности. Из богатых фтором апатитов попутно получается ценная для ряда отраслей промышленности кремнефтористоводородная кислота. В керамической промышленности из апатита изготавливается так называемый «костяной фарфор».

ПИРОМОРФИТ — $\text{Pb}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$. От греч. *πυρος* — огонь, *μορφῆ* — форма.

Химический состав. PbO — 82,0 %, P_2O_5 — 15,4 %, Cl — 2,6 %. В некоторых случаях устанавливается CaO до 8–9 %, а также As_2O_3 — до 4 %. Иногда обнаруживается примесь хрома (очевидно, в виде CrO_3), окрашивающая в ярко-красный цвет, изредка V_2O_5 .

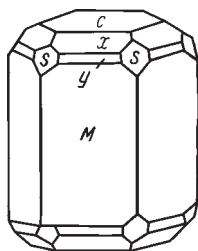


Рис. 259. Кристалл пироморфита:
 $c \{0001\}$, $M \{10\bar{1}0\}$,
 $y \{20\bar{2}1\}$, $x \{10\bar{1}1\}$,
 $S \{11\bar{2}1\}$

Сингония гексагональная; дипирамидальный в. с. L^6PC . **Кристаллическая структура** аналогична структуре апатита (см. выше). **Облик кристаллов.** Обычно встречается в виде призматических или столбчатых кристаллов (рис. 259). Наблюдаются бочонковидные и игольчатые формы. Нередки параллельно сросшиеся кристаллы. **Агрегаты.** Помимо обычно распространенных друз мелких кристаллов, часто можно наблюдать кристаллические, почковидные и шаровидные образования.

Цвет. Различные оттенки зеленого, желтого и бурого цвета. Реже встречаются разности, окрашенные хромом в ярко-красный или оранжево-жел-

тый цвет. Часто окраска бывает зональной. **Черта** белая, иногда желтоватая. **Блеск** алмазный, жирный. $Nm = 2,050$ и $Np = 2,042$. **Твердость** 3,5–4,0. Хрупок. **Спайность** практически отсутствует. **Уд. вес** 6,7–7,1. Для разностей, богатых кальцием, снижается до 5,9.

Диагностические признаки. Кристаллы пироморфита отличаются от апатита по удельному весу и алмазному блеску. От миметезита и ванадинита часто невозможно отличить без химических реакций.

П. п. тр. очень легко сплавляется в шарик, который по охлаждению быстро раскристаллизовывается и образует как бы многогранник. С содой дает королек свинца. На угле образует желтый налет $PbCl_2$. Растворяется в HNO_3 , а также KOH (если не содержит извести).

Происхождение и месторождения. Пироморфит является минералом почти исключительно *экзогенного* происхождения, образуясь в зонах окисления сульфидных свинцовых или свинцово-цинковых месторождений (в виде друз мелких кристалликов и кристаллических корок в пустотах выщелачивания). Источник фосфорной кислоты, очевидно, заключается в поверхностных водах, воздействующих на свинцовые минералы.

Часты псевдоморфозы пироморфита по церусситу и галениту. Известны случаи и обратного явления, т. е. замещения пироморфита галенитом с периферии кристаллов, происходящие в каких-то особых условиях.

Установлены также псевдоморфозы по пироморфиту ванадинита, вокеленита, вульфенита, гемиморфита, халцедона и кальцита.

Как *эндогенный* минерал указывается в некоторых низкотемпературных гидротермальных жильных месторождениях.

Пироморфит в качестве спутника часто можно встретить в зонах окисления многих месторождений.

В России он наблюдается в зоне окисления *Березовского* золоторудного месторождения на Урале (совместно с крокоитом). Пироморфит с небольшой примесью As_2O_5 в виде прекрасных кристаллов был установлен в *Шилкинском* и *Зерентуевском* месторождениях (Восточное Забайкалье), а также в *Кызыл-Эсне* (Казахстан) и в других местах.

Практическое значение. Вместе с другими свинцовыми минералами зоны окисления пироморфит представляет интерес как источник свинца. В больших количествах он встречается очень редко.

МИМЕТЕЗИТ — $Pb_5[AsO_4]_3Cl$. От греч. *миметес* — подражатель. Имеется в виду сходство с пироморфитом.

Химический состав. PbO — до 74,9 %, As_2O_3 — до 23,2 %, Cl — до 2,4 %. В виде изоморфных примесей нередко устанавливаются P_2O_5 , Sb_2O_5 , а также CaO (до 10–14 %) и изредка BaO и CO_3 .

Сингония гексагональная, дипирамидальный в. с. L^6PC . **Облик кристаллов.** Как правило, встречается в призматических (рис. 260), нередко игольчатых формах. Известны бочонковидные, таблитчатые и дипирамидальные кристаллы. **Агрегаты.** В пустотах наблюдаются в виде друз

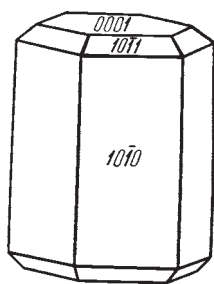


Рис. 260. Кристалл миметезита

и розеток мелких кристаллов, корочек, реже в сплошных натечных и землистых массах.

Цвет. Чистые разновидности прозрачны и бесцветны. Чаще бывает окрашен в медово-желтый, бурый или зеленый цвет. **Черта** белая. **Блеск** алмазный, жирный. $Nm = 2,135$ и $Np = 2,120$.

Твердость 3,5. Хрупок. Излом раковистый, неровный. **Спайность** практически отсутствует. **Уд. вес** 7,19–7,25.

Диагностические признаки. От пироморфита и ванадинита с уверенностью можно отличить лишь с помощью химических реакций.

П. п. тр. на угле плавится труднее пироморфита и, отделяя пары окисляющегося мышьяка с чесночным запахом, дает королек свинца. В H_2SO_4 и HCl растворяется с выделением в виде труднорастворимого осадка $PbSO_4$ и $PbCl_2$.

Происхождение и месторождения. Как и пироморфит, встречается в зонах окисления сульфидных свинцово-цинковых месторождений, но значительно реже. Источником мышьяка, по всей вероятности, являются окисляющиеся арсениды, сульфоарсениды и сульфоарсенинты, в частности арсенопирит и блеклые руды, наблюдаемые в виде примесей в первичных свинцовых рудах.

В литературе описан также случай образования эндогенного миметезита в низкотемпературном гидротермальном месторождении Лилли в провинции Сика-Сика (Боливия) в прожилках с кварцем, халцедоном, кальцитом и др.

В России в виде почковидных образований и кристаллов был установлен в ряде месторождений свинцово-цинковых руд Восточного Забайкалья (Нерчинский район): *Трехсвятительском, Спасском, Кличкинском* и *Кадаинском*.

Из иностранных месторождений следует упомянуть *Тсумб* близ Отави (Намибия, Юго-Западная Африка), где встречались крупные, прекрасно образованные кристаллы, *Сан-Пьедро-Коральитос* в Чиуауа (Мексика) и *Тинтик* в Юта (США).

ВАНАДИНИТ — $Pb_5[VO_4]_3Cl$. Название дано по содержанию ценного элемента — ванадия.

Химический состав. PbO — 78,3 %, V_2O_5 — 19,3 %, Cl — 2,4 %. В значительных количествах иногда присутствуют P_2O_6 , As_2O_5 и др.

Сингония гексагональная; дипирамидальный в. с. L^6PC . **Облик кристаллов.** Кристаллы, как правило, мелки и имеют призматический (рис. 261) или игольчатый облик. Нередко наблюдаются кристаллики в виде полых призм или узких дипирамид, образующих кристаллические щетки в пустотах, а также параллельные сростки призматических кристаллов (рис. 262), известные, впрочем, и у пироморфита. Встречается в почковидных агрегатах с радиально-лучистым или волокнистым строением.

Цвет ванадинита желтый, бурый, иногда красный. Черта белая или бледно-желтая. Блеск алмазный, жирный. $Nm = 2,354$ и $Np = 2,299$.

Твердость 3,0. Хрупок. Излом неровный. Спайность не наблюдается. Уд. вес 6,66–7,10.

Диагностические признаки. Ванадинит обладает меньшей твердостью, чем пироморфит и миметезит. Более уверенное определение следует, однако, производить с помощью паяльной трубки и химических реакций.

П. п. тр. на угле, растрескиваясь, легко плавится и превращается в черную блестящую массу, которая в восстановительном пламени дает королек свинца. При этом уголь покрывается желтым налетом $PbCl_2$. Стекло фосфорной соли в восстановительном пламени в горячем состоянии красновато-желтое, при охлаждении оно принимает чисто зеленый цвет (реакция на ванадий). Растворение порошка минерала в капле разведенной HNO_3 на предметном стекле и последующее выпаривание досуха приводят к образованию темно-красного остатка (другие минералы этой группы дают белые или серые остатки).

Происхождение и месторождения. Так же как пироморфит и миметезит образуется в зонах окисления свинцово-цинковых сульфидных месторождений, располагающихся преимущественно среди карбонатных пород. Установлены псевдоморфозы по пироморфиту.

В пределах России ванадинит известен в зоне окисления *Березовского* золоторудного месторождения (близ Екатеринбурга, Ср. Урал).

В месторождении *Сулейман-Сай* (Южно-Казахстанская область) ванадинит был встречен в существенных количествах в виде хорошо образованных кристаллов, а также в виде землистых и рыхлых масс и корок, облекающих остатки неокисленного мелкозернистого галенита. Крупные кристаллы в пустотах находятся в *Мибладен* (Марокко) и *Апач-Майн* в Аризоне (США). Также отметим *Сьерра-де-Кордоба* (Аргентина) и *Лос-Ламентос* в Чиуауа (Мексика), представляющее интерес в том отношении, что ванадинит, деклазит и вульфенит образовали здесь скопления в низах зоны окисления.

Практическое значение. В случае значительных скоплений ванадинитсодержащие руды представляют промышленный интерес как источник ванадия.

Обобщение. Как следует из описания, минералы рассмотренной группы наряду с общими свойствами обладают и существенными отличиями, зависящими от химического состава относящихся сюда соединений.

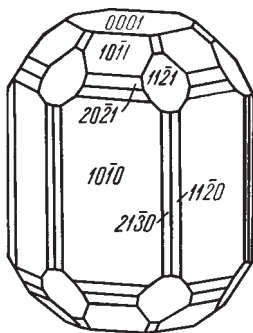


Рис. 261. Кристалл ванадинита

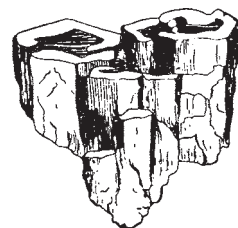


Рис. 262. Сrostок несовершенно образованных кристаллов ванадинита

Сравним между собой главнейшие особенности наиболее важных минералов (табл. 14).

Таблица 14

Важнейшие свойства главных минералов группы апатита

Минерал	Уд. вес	Твердость	Коэффициент преломления		Блеск
			N_m	N_p	
Фторапатит – $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$	3,2	5	1,633	1,629	Стекланный
Пироморфит – $\text{Pb}_3[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$	6,9	3,5–4	2,050	2,042	Алмазный
Миметезит – $\text{Pb}_5[\text{AsO}_4]_3\text{Cl}$	7,2	3,5	2,135	2,120	»
Ванадинит – $\text{Pb}_5[\text{VO}_4]_3\text{Cl}$	7,0	3,0	2,354	2,299	»

Из сопоставления свойств пироморфита, миметезита и ванадинита легко видеть, что по мере последовательной замены в комплексном анионе XO_4 на As и V твердость минерала понижается, а коэффициенты преломления, наоборот, возрастают. Различия в удельном весе незаметны вследствие того, что во всех их содержание тяжелого металла — свинца — сильно преобладает над остальными элементами.

Большие различия в свойствах между апатитом и только что рассмотренными минералами вполне естественны.

3. Группа амблигонита–триплита

АМБЛИГОНИТ – $(\text{Li},\text{Na})\text{Al}[\text{PO}_4]\text{F}$. Образует непрерывный ряд с *монтебразитом* $(\text{Li},\text{Na})\text{Al}[\text{PO}_4](\text{OH})$.

Сингония триклинная. Встречается иногда в крупных, плохо образованных кристаллах. **Цвет** белый с зеленоватым, голубоватым, желтоватым и другими оттенками. Полупрозрачен. **Блеск** стекланный, на плоскостях спайности перламутровый. **Твердость** 6. Хрупкий. **Спайность** по {001} наиболее совершенная. **Уд. вес** 2,98–3,15.

П. п. тр. легко плавится, вспучиваясь. Пламя окрашивается в красный цвет (присутствие лития). С порошком магния дает реакцию на фосфор. Растворим в H_2SO_4 .

Встречается преимущественно в редкометалльных пегматитовых жилах в ассоциации с другими литийсодержащими минералами. На территории России амблигонит и монтебразит известны с кварцем, альбитом, лепидолитом, эльбаитом и сподуменом в литиеносных пегматитах *Воронье-Тундровского месторождения* (Кольский полуостров); присутствуют в составе кварцево-сульфидных жил среди грейзенов месторождения *Кестер* (Якутия). Амблигонит найден в *Вишняковском* месторождении (Восточный Саян), в *Енашимо* (Енисейский край). Крупные кристаллы известны в пегматитах *Кара-Адыра* (Тува).

Обнаружен в оловоносных залежах *Касерес* в Эстремадуре (Испания), *Хеброн* в штате Мэйн и *Кастер* в Южной Дакоте (США), а также в других местах.

ЛИТИОФИЛИТ — $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$. Редкий. Существует совершенный изоморфизм с *трифилином* — $\text{Li}(\text{Fe, Mn})\text{PO}_4$. **Сингония** ромбическая. **Цвет** литиофилиита красно-бурый, красновато-коричневый до медово-желтого, бледный оранжево-розовый. Трифилин голубовато- или зеленовато-серый. **Черта** белая или светлоокрашенная. **Блеск** стеклянный до полусмолистого. **Твердость** 4,5–5. **Спайность** по {001} совершенная и по {010} менее совершенная. **Уд. вес** 3,34 — 3,58 у маргенцевого и железного крайних членов ряда, соответственно. Показатели преломления возрастают с повышением содержания железа. В зоне окисления литиофилит и трифилин подвергаются изменению, переходя в конечном итоге в *турпурит* $(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ и *гетерозит* $(\text{Fe,Mn})\text{PO}_4$, фосфаты уже трехвалентных Fe и Mn.

П. п. тр. легко плавится, окрашивая пламя в красный цвет. В кислотах растворяется. Дает реакции на Mn, Fe и P.

В России встречены в редкометалльных (натро-литиевых по А. Е. Ферсману) пегматитах на месторождениях *Елаш* (Зап. Саян), *Воронье-Тундровском* (Кольский полуостров) и в *Кара-Адыре* (Тува). Встречен в пегматитах с кварцем, бериллом и минералами лития в *Брэнчвилл* в штате Коннектикут (США) и в других местах. В зоне окисления подвергается изменению.

ТРИПЛИТ — $(\text{Mn,Fe})_2[\text{PO}_4](\text{F,OH})$. В виде изоморфной примеси содержит Ca и Mg. **Сингония** моноклинная. Встречается в сплошных массах. **Цвет** розовый или бурый. **Блеск** стеклянный. **Твердость** 4–5. **Спайность** выражена слабо. **Уд. вес** 3,44–3,87.

П. п. тр. легко плавится в черный магнитный шарик; с бурой в окислительном пламени дает фиолетовое стекло (Mn). С порошком магния дает реакцию на фосфор. Растворим в HCl.

Встречается в пегматитовых жилах в ассоциации с кварцем, бериллом, апатитом, флюоритом и др., а также в некоторых гидротермальных жилах. В России встречен в гидротермальном месторождении *Джидда* (Бурятия) в ассоциации с кварцем, родохрозитом, блеклыми рудами и в *Тигрином* олово-полиметаллическом месторождении (Приморье) с кварцем, касситеритом, арсенопиритом, топазом и флюоритом. В зоне окисления подвергается изменению.

Водные фосфаты, арсенаты и ванадаты

1. Группа вивианита

Минералы, относимые в эту группу, представлены водными нормальными фосфатами и арсенатами с восемью молекулами воды, гидратирующими катионы железа, никеля, кобальта.

ВИВИАНИТ — $\text{Fe}^{2+}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. **Химический состав.** FeO — 43,0 %, P_2O_5 — 28,3 %, H_2O — 28,7 %. Часто устанавливается окись железа, образующаяся за счет закиси при окислении.

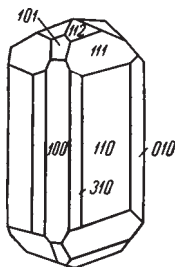


Рис. 263.
Кристалл
вивианита

Сингония моноклиная; призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/m (C_{2h}^3)$. $a_0 = 10,01$; $b_0 = 13,43$; $c_0 = 4,70$; $\beta = 104^\circ 30'$. **Облик кристаллов** обычно призматический (рис. 263), шестоватый, игольчатый. **Агрегаты.** Часто наблюдается в радиально-лучистых, звездчатых, нередко почковидных, шаровидных агрегатах, а также в землистых массах («синяя железная земля»).

Цвет. В неизменном виде — светлых оттенков и даже бесцветный, прозрачный; при частичном окислении на воздухе становится серовато-синим или серовато-зеленым, темно-синим до черно-синего. **Черта** неокисленного минерала бесцветная, а окисленных разновидностей — голубовато-белая, синяя или бурая. **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый. $N_g = 1,633$, $N_m = 1,603$ и $N_p = 1,579$.

Твердость 1,5–2. Хрупок. **Спайность** весьма совершенная по $\{010\}$. **Уд. вес** 2,95.

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

П. п. тр. краснеет и сплавляется в серый блестящий магнитный королек (в восстановительном пламени). С фосфорной солью дает стекло, характерное для железа. При накаливании в стеклянной трубке выделяет много воды, дающей нейтральную реакцию, вспучивается и принимает серый, местами красный цвет. В HCl и HNO_3 легко растворяется.

Происхождение и месторождения. Вивианит образуется при экзогенных процессах, но в условиях восстановительной среды. Источником фосфора часто являются органические остатки. Обычно распространен в железорудных осадочных месторождениях, богатых фосфором, и в торфяниках (в виде землистой разновидности) в сопровождении сидерита и других минералов закиси железа. В зоне окисления подвергается изменению.

Месторождения, в которых встречается вивианит, весьма многочисленны. У нас известностью пользуются кристаллические лучистые агрегаты в раковинах и пустотах в месторождениях бурых железняков на *Таманском* полуострове, аналогичные проявления широко развиты и в пределах Керченского полуострова (Украина). Землистый вивианит широко распространен также в болотных рудах железа, например, в Московской и Липецкой областях. Исключительный интерес представляет обнаружение эндогенного вивианита в пустотах карбонатитов *Ковдорского* массива (Кольский полуостров).

Практическое значение. В тех случаях, когда встречается в больших количествах, используется в качестве дешевой синей краски.

АННАБЕРГИТ — $\text{Ni}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Назван по месту нахождения (месторождение Аннаберг в Саксонии). Синоним: никелевые цветы.

Химический состав. NiO — 37,5 %, As_2O_5 — 38,5 %, H_2O — 24,0 %. Иногда содержит в незначительных количествах в виде изоморфных примесей Co , Fe , Mg , изредка Ca .

Сингония моноклинная; призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/m (C_{2h}^3)$. $a_0 = 10,12$; $b_0 = 13,28$; $c_0 = 4,70$; $\beta = 104^\circ 45'$. **Сингония** моноклинная; призматический в. с. L^2PC . Кристаллы волосистого облика встречаются очень редко. Обычно наблюдается в виде землистых масс.

Цвет аннабергита яблочно-зеленый до темно-зеленого. **Черта** слабо окрашенная в зеленый цвет. **Блеск** стеклянный. $Ng = 1,687$, $Nm = 1,658$ и $Np = 1,622$.

Твердость 2,5–3. Хрупок. **Спайность** по $\{010\}$ совершенная. **Уд. вес** 3,0.

Диагностические признаки. Характерны зеленый цвет и ассоциация с арсенидами никеля: никелином, хлоантитом и др., за счет которых он обычно образуется.

П. п. плавится, выделяя мышьяк и образуя серовато-черный королек (в восстановительном пламени). В кислотах легко растворяется. Эффектна реакция с диметилглиоксимом на Ni .

Происхождение и месторождения. Аннабергит встречается исключительно в зонах окисления рудных месторождений, содержащих в первичных рудах арсениды никеля. Как правило, он непосредственно замещает их.

В России отмечен на *Хову-Аксинском* месторождении арсенидных кобальтово-никелевых руд (Тува). Находки его на Урале, Северном Кавказе и в других местах имеют лишь минералогическое значение.

В значительных скоплениях был известен в месторождениях никелевых арсенидов *Аннаберг* и *Шнееберг* в Саксонии (Германия).

ЭРИТРИН — $\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. От греч. *эритрос* — красный. Синоним: кобальтовые цветы.

Химический состав. CoO — 37,5 %, As_2O_5 — 38,5 %, H_2O — 24,0 %. В виде изоморфной примеси встречаются Ni , Mg , Fe , Ca , а также механические примеси посторонних веществ.

Сингония моноклинная; призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/m (C_{2h}^3)$. $a_0 = 10,18$; $b_0 = 13,34$; $c_0 = 4,73$; $\beta = 105^\circ 01'$. Редко встречающиеся кристаллы мелки. Обладают игольчатым или тонкопластинчатым обликом. Обычно распространен в виде землистых масс («кобальтовый обмет»).

Цвет эритрина малиновый, персиково-красный, темно-розовый. **Черта** бледно-красная. **Блеск** кристаллов стеклянный, на плоскостях спайности — перламутровый отлив. $Ng = 1,701$, $Nm = 1,663$ и $Np = 1,629$.

Твердость 1,5–2,5 (для землистых масс до 1). **Спайность** по (010) весьма совершенная. **Уд. вес** 2,95.

Диагностические признаки. Легко узнается по бросающемуся в глаза розовому или красному цвету, землистому состоянию и ассоциации с арсенидами кобальта: кобальтином, скуттерудитом и др.

П. п. тр. сплавляется в серый шарик, выделяя запах мышьяка и окрашивая пламя в светло-синий цвет. Очень характерны густые синие перлы буры и фосфорной соли. В закрытой трубке выделяет много воды. Растворяется в HCl, раствор имеет розово-красный цвет.

Происхождение и месторождения. Так же как и аннабергит встречается в зонах окисления месторождений, руды которых содержат арсениды кобальта. Известны псевдоморфозы по смальтину.

Месторождения те же, что аннабергита, так как арсениды никеля и кобальта, как мы знаем, встречаются большей частью совместно. Однако в ряде месторождений присутствуют только арсениды кобальта, поэтому эритрин не сопровождается аннабергитом. Таковы, например, месторождения *Дашкесанское* (Азербайджан), *Ак-Джилга* (в Алайском хребте, Средняя Азия) и др.

2. Группа скородита

СКОРОДИТ — $\text{Fe}^{3+}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. От греч. *скородон* — чеснок. Назван по характерному запаху, похожему на запах чеснока, ощущаемому при резком ударе по минералу.

Химический состав. Fe_2O_3 — 34,6 %, As_2O_3 — 49,8 %, H_2O — 15,6 %. Известны разности с содержанием Al_2O_3 до 7,1 % — *алюмоскородит*. В сплошных массах часты загрязнения посторонними примесями.

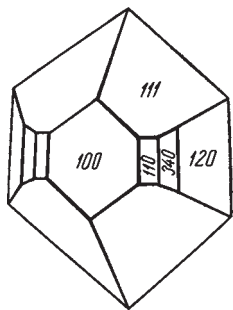


Рис. 264. Кристалл скородита

Сингония ромбическая; дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pcab (D_{2h}^{15})$. $a_0 = 10,28$; $b_0 = 10,00$; $c_0 = 8,90$.

Облик кристаллов дипирамидальный, иногда в комбинации с призмами (рис. 264). Нередко наблюдается в мелкокристаллических друзах. Обычно распространен в плотных землистых массах.

Цвет скородита зеленовато-белый, яблочно-зеленый, голубовато-зеленый, буровато-серый, иногда белый (в скрытокристаллических землистых массах). Нечистая, частично гидролизированная разность, окрашенная гидроокислами железа, — *питтицит* — красновато-бурого цвета. **Блеск** стеклянный сильный, в плотных массах — восковой. $Ng = 1,79-1,81$, $Nm = 1,77-1,79$ и $Np = 1,76-1,78$.

Твердость 3,5. Хрупок. Излом неровный. **Спайность** несовершенная по $\{100\}$, $\{001\}$ и $\{201\}$. **Уд. вес** 3,3.

Диагностические признаки. Характерны бледно-зеленые тона окраски пирамидальных кристалликов в пустотах или сплошных, часто матовых масс.

Очень характерна ассоциация с остатками незамещенного арсенопирита.

П. п. тр. легко плавится, окрашивая пламя в голубой цвет и издавая запах чеснока. На угле с содой образует черный магнитный шлак. Легко растворяется в HCl и частично в HNO_3 . Раствор KOH быстро окрашивает порошок минерала в красновато-бурый цвет.

Происхождение и месторождения. Образуется иногда в значительных массах в зонах окисления богатых арсенопиритом месторождений. Обычно развивается непосредственно по арсенопириту и лёллингиту метасоматическим путем.

В России встречается во многих месторождениях сульфидных руд, богатых арсенопиритом, таких как *Кочкарское* (Ю. Урал), *Запокровское* (Восточное Забайкалье) и др. В *Шерловогорском* грейзеновом оловорудном месторождении (Читинская область, Забайкалье) скрытокристаллический скородит, развившийся по арсенопириту, цементирует обломки кварца, топаза и аквамарина.

Из других месторождений укажем: *Такели* в горах Кармазара (Таджикистан) и *Брич-Мулла* (к северо-востоку от Ташкента), где скородит найден в больших количествах как в виде плотных зернистых масс, так и в виде скрытокристаллических клеевидных образований с восковым блеском различной окраски: белой, зеленой всех оттенков, бурой и даже черной.

3. Группа урановых слюдок

Под этим названием подразумевается довольно обширная группа водных основных фосфатов, арсенатов (иногда сюда включаются и ванадаты), представляющих главным образом двойные соли двухвалентных металлов: Cu^{2+} и Ca^{2+} , затем K^{1+} , Na^{+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} и Al^{3+} с U^{6+} ; последний с добавочными анионами O^{2-} образует комплексный катион уранила $(\text{UO}_2)^{2+}$. Количество частиц H_2O на формулу изменяется в широких пределах. Если принять для катионов вышеперечисленных металлов (кроме урана) обозначение А, а для анионообразователей Р и As — X, общая формула минералов этой группы может быть записана в виде: $\text{A}(\text{UO}_2)_2[\text{XO}_4]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 6-40$.

Характернейшей особенностью урановых слюдок является совершенная слюдоподобная спайность по одному направлению, что и сближает их со слюдами.

Кристаллические структуры урановых слюдок — типичные слоистые. Слои представлены тетраэдрическими группами XO_4 , среди которых «зажаты» катионы уранила $[\text{UO}_2]^{2+}$ таким образом, что U^{6+} находится в шестерном окружении ионов кислорода. Между такими слоями располагаются катионы Cu, Ca, Ba... и молекулы H_2O . Межслоевые катионы координированы не только двумя анионами кислорода, принадлежащими ионам уранила, слегка выступающим из смежных слоев внутрь межслоевого пространства, но и четырьмя молекулами межслоевой воды. Часть межслоевой воды может замещаться одновалентными катионами K^{1+} или Na^{+} .

Для урановых слюдок характерны переменные содержания воды; степень гидратации зависит от давления паров воды. Богатые водой урановые слюдки в воздушной обстановке в связи с низкой упругостью паров во внешней среде подвергаются дегидратации, особенно усиливающейся

при нагревании, так из многих минеральных видов этой группы образуются метаформы, которым соответствуют и названия с приставкой «мета». В соответствии с этим меняются и некоторые физические свойства этих минералов, особенно удельный вес и показатели преломления. Структура урановых слюдок изменяется с потерей или приобретением молекул воды, поэтому воду здесь нельзя считать цеолитной.

Структурное разнообразие урановых слюдок связано в первую очередь с различиями в характере контакта межслоевых катионов с кислородом уранила, а это зависит от типа катиона. Степень гидратации также влияет на структуру, гидратированные формы позволяют слоям, обладающим сами по себе тетрагональной симметрией, находиться точно друг над другом, что приводит к высокосимметричным формам. Дегидратация приводит к сдвигу слоев, что вызывает понижение симметрии и порождает полиптипию с учетом разнообразных взаимных сдвигов слоев.

Изоморфные замещения происходят главным образом не путем наполнения межслоевого пространства различными катионами, а путем синтаксии (срастания) пакетов с различным межслоевым наполнением, что ведет к дополнительному структурному разнообразию.

Все относящиеся сюда минеральные виды обладают яркой желтой или зеленой окраской, перламутровым отливом по спайности, сравнительно низкой твердостью, легкой растворимостью в кислотах и сильной радиоактивностью. Эти соединения легко получают искусственным путем из холодных растворов соответствующего состава и при соответствующей концентрации. По кристаллической структуре несколько особняком стоят ванадаты, так как здесь налицо, при общем сходстве структурного плана, присутствие сдвоенных тетраэдров с ванадием, однако по облику и свойствам ванадаты уранила и урановые слюдки достаточно близки, чтобы рассматривать их совместно.

Наконец, почти все они встречаются в одинаковых условиях, являясь продуктами зон окисления урановых месторождений. Существенные скопления этих минералов имеют практическое значение как источник урана, радия, иногда ванадия.

ТОРБЕРНИТ — $\text{Cu}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Назван в честь шведского химика Торберна Бергмана (1735–1784), впервые обнаружившего этот минерал.

Химический состав. Согласно имеющемуся анализу: CuO — 7,73 %, UO_3 — 57,50 %, P_2O_5 — 14,50 %, H_2O — 20,30 %. Довольно точно совпадает с теоретическим составом. При 45 °С удаляются четыре частицы воды, образуется *метаторбернит*.

Сингония тетрагональная; дитетрагонально-дипирамидальный в. с. L^44L^25PC . Пр. гр. $I4/mmm (D_{4h}^{17})$. $a_0 = 7,06$; $c_0 = 20,5$. У *метаторбернита* $\text{Cu}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ пр. гр. $P4/n$, параметр c_0 снижается до 17, 31. **Облик кристаллов.** Кристаллы мелкие, хорошо образованы и обладают таблитчатым обликом (рис. 265). Встречается обычно в виде чешуйчатых

скоплений и порошковатых налетов. Таблитчатые кристаллы по {001} обладают квадратными очертаниями. Наблюдались случаи закономерного сращения с отэнитом, цейнеритом и др. урановыми слюдками.

Цвет торбернита изумрудно-зеленый до желтовато-зеленого. Черта светлее цвета. **Блеск** стеклянный сильный, на плоскостях спайности перламутровый. В тонких листочках просвечивает. $Nm = 1,590-1,592$ и $Np = 1,576-1,582$.

Твердость 2–2,5. **Спайность** по {001} совершенная. Листочки гибки, но не упруги. **Уд. вес** 2,3–3,6. Сильно радиоактивный.

Диагностические признаки. Характерны совершенная спайность (как у слюд) и ярко-зеленый цвет. От других зеленых минералов торбернит можно отличить с помощью измерения оптических констант и химических реакций.

П. п. тр. сплавляется в черный шарик. С содой в восстановительном пламени получается королек меди. Растворяется в HNO_3 ; при прибавлении аммиака раствор становится синим (медь), причем выпадает желтый осадок.

Происхождение и месторождения. Образуется в зонах окисления пегматитов и гидротермальных урансодержащих, а также осадочных и прочих месторождений. Наблюдается обычно в небольших количествах на стенках трещин и пустот от выщелачивания, часто на лимоните, иногда в ассоциации с отэнитом и другими вторичными урансодержащими минералами. Впервые найден в зоне окисления гидротермального уран-полиметаллического месторождения *Яхимов* (Чехия). Обнаружен также в руднике *Редрут* (Корнуолл, Англия) и в *Казоло* (пров. Шаба, Демократическая Республика Конго). В России единичные находки отмечены в *Джиде* (Бурятия) и на *Шерловой Горе* (Восточное Забайкалье).

Торбернит принадлежит к числу сравнительно широко распространенных минералов.

ОТЕНИТ — $Ca[UO_2]_2[PO_4]_2 \cdot 8H_2O$. Синонимы: отунит. Назван по местности во Франции.

Химический состав. CaO — 6,1 %, UO_3 — 62,7 %, P_2O_5 — 15,5 %, H_2O — 15,7 %. Иногда присутствуют примеси: BaO , MgO , Fe_2O_3 и др. (обычно в очень незначительных количествах). В отените были установлены также актиний и полоний.

Сингония тетрагональная; дитетрагонально-дипирамидальный в. с. $I4L25PC$. Пр. гр. $I4/mmm$ (D_{4h}^{17}). $a_0 = 7,00$; $c_0 = 20,67$. **Облик кристаллов.** Кристаллы тонкотаблитчатые (рис. 266), слюдоподобные, квадратной формы. По углам между гранями близок к торберниту. Наблюдаются друзы мелких кристалликов или чешуйчатые агрегаты.

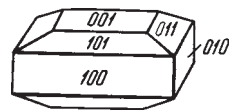


Рис. 265. Кристалл торбернита

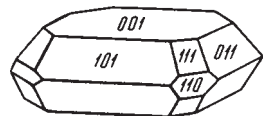


Рис. 266. Кристалл отенита

Цвет отенита зеленый, зеленовато-желтый, серно-желтый. **Блеск** на плоскостях спайности перламутровый. $Ng = 1,594$, $Nm = 1,590$ и $Np = 1,571$.

Твердость 2–2,5. Хрупок. **Спайность** по {001} весьма совершенная, наблюдается также по {100} и {010} менее совершенная. **Уд. вес** 3,05–3,19. Сильно радиоактивен. Обнаруживает люминесценцию. В ультрафиолетовых лучах светится желто-зеленым цветом.

Диагностические признаки. От других похожих по цвету урановых слюдок с уверенностью можно отличить с помощью спектрального и химического анализов.

П. п. тр. слегка вспучивается и сплавляется в черный шарик. Пламя окрашивает в оранжево-красный цвет (Ca). В закрытой трубке выделяет много воды. С бурой дает реакцию на уран. В HNO_3 растворяется, раствор окрашивается в зеленый цвет.

Происхождение и месторождения. Как и все урановые слюдки, образуется в зонах окисления урановых месторождений, содержащих урановые минералы.

Месторождения, в которых встречается отенит, довольно многочисленны: *Отён*, Центральный массив, в департаменте Луара (Франция), Шнееберг в Саксонии (Германия), *Яхимов* и *Циновец* (бывш. Циннвальд) в Чехии, *Редрут* в Корнуолле (Англия), пегматиты Мадагаскара и др.

ТЮЯМУНИТ — $Ca[UO_2]_2[V_2O_8] \cdot 8H_2O$. Установлен К. А. Ненадкевичем в месторождении Тюя-Муюн (Фергана, Узбекистан).

Химический состав. CaO — 5,87 %, UO_3 — 59,96 %, V_2O_5 — 19,06 %, H_2O — 15,11 %. В виде примесей в незначительных количествах присутствуют: Na_2O , K_2O , MgO, CuO (иногда до 4 %), SiO_2 и др.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. $a_0 = 10,63$; $b_0 = 8,36$; $c_0 = 20,40$. По кристаллической структуре, как и карнотит, несколько отличается от типичных урановых слюдок, так как имеет в составе слоя не одиночные тетраэдрические группы XO_4 , а двоянные по ребру полуктаэдры VO_5 пятикоординированного ванадия, дающие в итоге комплексный радикал $[V_2O_8]^{6-}$. Тем не менее общий слоистый мотив структуры и большинство физических свойств остаются близкими к таковым урановых слюдок.



Рис. 267. Кристалл тюямунита

Облик кристаллов тонкопластинчатый (рис. 267). Наблюдались формы: {100}, {010}, {110}, {120}, {001}, {101} и {111}. **Агрегаты.** Распространен в тонкочешуйчатых землистых массах. Наблюдается также в виде налетов и корочек в полостях.

Цвет тюямунита ярко-желтый (канареечный), иногда с зеленоватым или оранжевым оттенком. **Блеск** сильный, на плоскостях спайности перламутровый. $Ng = 1,895$, $Nm = 1,870$ и $Np = 1,670$.

Твердость 1. Хрупок. **Спайность** по {001} совершенная, по {010} и {100} средняя. **Уд. вес** 3,68 (колеблется в зависимости от содержания воды). Сильно радиоактивен.

Диагностические признаки. От урановых слюдок другого состава отличим лишь по данным химических реакций и оптическим константам. В тонкодисперсных скоплениях он похож на ярко-желтые выцветы некоторых сульфатов железа. Отличается от них трудной растворимостью в воде и радиоактивностью.

П. п. тр. легко плавится. С бурой дает ясную реакцию на уран (в отсутствие меди). В закрытой трубке выделяет много воды. В кислотах легко растворяется. Реакция с перекисью водорода на ванадий. В соответствующих растворах и концентрациях катион Ca^{2+} способен замещаться двумя K^{1-} с образованием карнотита.

Происхождение и месторождения. Вместе с другими минералами экзогенного происхождения встречается в зоне окисления месторождений урансодержащих минералов. Образуется также в присутствии органических веществ, с которыми вообще часто связаны минералы ванадия.

Весьма возможно также, что тюямунит может образоваться за счет карнотита в осадочных породах путем воздействия на него вод, содержащих бикарбонат кальция. Экспериментальные исследования подтверждают возможность замещения калия кальцием.

Встречается обычно в виде землистых скоплений в ассоциации с гипсом в трещинках среди осадочных пород, содержащих органические остатки. Из месторождений зарубежных стран отметим ванадиеносные песчаники плато *Колорадо* (США).

КАРНОТИТ — $\text{K}_2[\text{UO}_2]_2[\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Назван по фамилии А. Карно.

Химический состав. K_2O — 10,44 %, UO_3 — 63,41 %, V_2O_5 — 20,16 %, H_2O — 5,99 %. В виде примесей устанавливаются: Na_2O , MgO , CaO , в очень незначительных количествах CuO , PbO и др.

Сингония моноклинная; ромбо-призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $P2_1/a(C_{2h}^5)$. $a_0 = 10,47$; $b_0 = 8,41$; $c_0 = 6,91$; $\beta = 103^\circ 40'$. Обычно наблюдается в порошковых массах и в виде налетов.

Цвет карнотита ярко-желтый или зеленовато-желтый. **Блеск** сильный, на плоскостях спайности перламутровый. $Ng = 1,950$, $Nm = 1,925$, $Np = 1,750$.

Твердость 2–2,5. Хрупок. **Спайность** совершенная по {001}. **Уд. вес** 4,46. Сильно радиоактивен.

Диагностические признаки. Во многом похож на тюямунит. Отличим по оптическим константам.

П. п. тр. легко сплавляется в черный шарик, окрашивая пламя в бледно-фиолетовый цвет (следует наблюдать сквозь синее стекло, поглощающее желтый оттенок света натрия). С бурой дает перл урана. Легко растворяется в кислотах. Реакция на ванадий с перекисью водорода. Порошок, слегка смоченный HCl , становится кроваво-красным (присутствие ванадия).

Происхождение и месторождения. Распространен в зоне выветривания осадочных пород, главным образом песчаников, обогащенных органическими остатками. Впервые был найден в ванадиеносных песчаниках юрского возраста в штатах *Юта* и *Колорадо* (США).

Встречен также в известковистых песчаниках в провинции *Шаба* (Демократическая Республика Конго), *Радиум-Хилл* (Австралия) и во многих других местах.

4. Группа бирюзы

Здесь объединяются пятиводные основные фосфаты Cu, Al и Fe³⁺, кристаллизующиеся в триклинной сингонии. Мы опишем лишь бирюзу.

БИРЮЗА — $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4[\text{OH}]_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Синоним: каллаит (древнее название бирюзы). Разновидность, богатая железом, названа рашлеитом, а ферридоминантный аналог бирюзы называется *халькосидеритом* $\text{CuFe}^{3+}_6[\text{PO}_4]_4[\text{OH}]_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Химический состав. CuO — 0,57 %, Al₂O₃ — 36,84 %, Fe₂O₃ — 0,5—21 %, P₂O₆ — 34,12 %, H₂O — 19,47 %. Устанавливаются различные примеси.

Сингония триклинная, пинакоидальный в. с. Обычно распространен в скрытокристаллических массах почковидной формы или в виде корок, прожилков и неправильной формы скоплений.

Цвет бирюзы небесно-голубой, яблочно-зеленый, зеленовато-серый.

Блеск восковой. $N_g = 1,65$, $N_m = 1,62$ и $N_p = 1,61$.

Твердость 5—6. Довольно хрупка. **Спайность** по {001} совершенная, по (010) средняя. Излом слегка раковистый. **Уд. вес** 2,60—2,83.

Диагностические признаки. Характерны цвет и восковой блеск. Однако в ряде случаев для отличия от похожих иногда на нее хризоколлы и других минералов меди приходится прибегать к химическим реакциям.

П. п. тр. растрескивается, буреет. Пламя окрашивает в бледно-зеленый цвет. В закрытой трубке выделяет много воды. С бурой и фосфорной солью дает реакцию на медь. В кислотах растворяется. Дает реакцию на фосфор.

Происхождение и месторождения. Образуется в условиях выветривания (часто вместе с лимонитом), при воздействии меденосных поверхностных растворов на горные породы, содержащие глинозем (в полевых шпатах и др.) и фосфор (в виде апатита и др.). Известны случаи образования бирюзы за счет ископаемых костей и зубов животных («костяная бирюза» или одонтолит). Органическое происхождение такой бирюзы отчетливо устанавливается в шлифах под микроскопом.

Лучшая бирюза в течение ряда столетий добывалась в *Маданском* месторождении (около г. Нишапура в Иране), где она вместе с лимонитом образовалась в виде неправильной формы скоплений и тонких прожилков среди выветрелой изверженной породы — трахита. Как драгоценный камень бирюза отсюда шла в Европу через Турцию. Из остальных место-

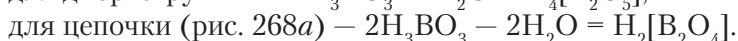
рождений упомянем: *Вади-Магара* (на Синайском полуострове), *Кара-Тюбе* (к югу от Самарканда, Узбекистан) и др.

Практическое значение. Лучшие по окраске разности бирюзы (небесно-голубого цвета) употребляются на украшения. Худшие разности поддаются искусственной окраске.

КЛАСС 7. БОРАТЫ

Общие замечания. К этому классу принадлежат борнокислые соединения с участием разнообразных катионов, большей частью Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} , а также — амфотерных Al^{3+} и Fe^{3+} . В химическом отношении все такие минералы — нормальные, кислые и основные соли борных кислот, к числу которых, кроме ортокислоты H_3BO_3 , относятся метаборная кислота HBO_2 и так называемые полиборные кислоты, большинство из которых являются гипотетическими и служат лишь для формального описания соединений. Реальные формы и состав комплексных борных анионов в минералах описываются несколькими признаками, в числе которых можно указать, во-первых, координацию бора относительно кислорода, далее — степень конденсации простых (моноядерных) борокислородных анионов и, наконец, замещенность части ионов кислорода гидроксильными группами. Этими тремя характеристиками определяется не только наиболее предпочтительный катионный состав тех или иных различных боратов, но и их физические и химические свойства, а также условия образования и типичные парагенезисы.

Бор в различных природных кислородных соединениях может характеризоваться координационными числами 3 или 4, координационные борокислородные группировки в этих случаях представлены плоскотреугольными или тетраэдрическими радикалами соответственно. Бор в структурах некоторых минералов выступает в одной из таких координаций, в других — в обеих сразу. Для борокислородных радикалов обоих координационных типов свойственна поликонденсация с образованием сложных комплексных радикалов. Так, треугольные ортогруппы $[\text{BO}_3]^{3-}$ могут конденсироваться через объединение вершин в диортогруппы $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$, кольца $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ и цепочки $[\text{B}_2\text{O}_4]^{2-}$ и т. д. Соответствующие солям с такими радикалами гипотетические полиборные кислоты выводятся отнятием того или иного количества частиц H_2O от превосходящего или равного количества частиц нормальной ортокислоты. Если ортобораты — соли ортоборной кислоты $\text{H}_3[\text{BO}_3]$, то для конденсированных полиядерных радикалов с трехкоординированным бором имеем следующие реакции:



Последняя реакция, лишь с заменой множителя с 2 на 3, справедлива и для кольцевого радикала $[\text{B}_3\text{O}_6]$. Нетрудно видеть, что по соотношению

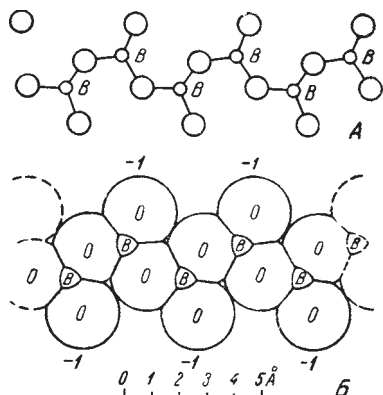


Рис. 268. Цепочки связанных комплексов BO_3 : *a* — положение центров ионов; *b* — вид цепочки в кристаллической структуре

бора и кислорода обезвоживание приводит в конце концов от ортоборной кислоты к метаборной, отвечающей максимальной степени конденсации радикалов с трехкоординированным бором.

В то же время радикал ортоборной кислоты $[\text{BO}_3]^{3-}$ можно рассматривать не как изолированный треугольник, а как бесконечную цепочку (или кольцо) вершинно связанных тетраэдров $[\text{BO}_4]$, т. е. как существенно конденсированный полядерный радикал четырехкоординированного бора.

Переход к менее конденсированным кислотам с тетраэдрическими радикалами можно представить как результат насыщения превосходящего числа частиц ортоборной кислоты некоторым количеством молекул воды: $2\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_8[\text{B}_2\text{O}_7]$, — кислота с островной двухтетраэдрической группировкой. Насыщение водой в равном количестве приводит к полной деконденсации $[\text{BO}_4]$ -тетраэдров и образованию кислоты с радикалом в виде изолированного моноядерного комплексного аниона: $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_5[\text{BO}_4]$.

Таким образом, мы видим, что ортоборная кислота обладает в своем роде структурным полиморфизмом, образуя как соли с простыми группировками бора в треугольниках, так и с высококонденсированными радикалами бора в тетраэдрах. Вполне естественно поэтому предположить, что могут существовать радикалы с промежуточной степенью конденсации и промежуточным средним координационным числом бора, между 4 и 3, т. е. образованные как треугольниками, так и тетраэдрами, с преобладанием тех или других.

Так в действительности и происходит, в преобладающем большинстве собственно боратов, т. е. не борато-силикатов и подобных им сложных солей, бор присутствует в обеих координациях, образуя конденсированные полядерные радикалы. На предпочтение той или иной координации бора влияет давление, а при фиксированном давлении степень водонасыщенности определяется температурой (высокотемпературные парагенезисы более сухие). От температуры, следовательно, зависит и степень конденсации.

В зависимости от природы катионов и кислотно-щелочных характеристик среды минералообразования борные и полиборные кислоты могут образовывать основные, нормальные или кислые соли. В первом случае часть анионных функций берет на себя гидроксил (или ионы галогенов), наряду с анионным радикалом компенсируя положительную валентность катионов. В случае кислых солей протоны присоединяются

к кислороду радикалов (точнее, не вытесняясь катионами, остаются на том месте, где находились в кислотах), так что часть кислорода в радикале становится замещенной гидроксилом и заряд радикала понижается, как если бы кислота была менее основной.

Сохраняя геометрию полученных выше моноядерных и конденсированных радикалов, мы можем получить формулы таких специфических кислот, внося часть водорода в квадратные скобки и присоединяя его к кислороду. При этом следует помнить, что атомы кислорода, общие для конденсированных радикалов (мостиковые), не могут быть замещены гидроксилом, так как на них сходится слишком большое валентное усилие со стороны бора или других кислотообразующих амфотерных катионов, таких как например Si^{4+} в борато-силикатах. Так, из кислоты с двухъядерной группировкой треугольников $\text{H}_4[\text{B}_2\text{O}_5]$ получим $\text{H}_3[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]$, солью такой кислоты можно считать *ссайбелиит* (см. в описании). Проведя подобную операцию над кислотой $\text{H}_8[\text{B}_2\text{O}_7]$ с двухъядерной тетраэдрической группировкой, получим кислоту $\text{H}_2[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$, солью которой может считаться *пинноит* $\text{Mg}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$.

Образование кислых солей возможно как у боратов с четырехкоординированным бором, так и с трехкоординированным, а для боратов со смешанной координацией бора — обязательно. Это означает, что полиядерные радикалы с бором в двух типах окружения непременно содержат гидроксил; именно все немостиковые кислороды таких радикалов должны обязательно присоединять протон. Так, например, образуется четверное кольцо $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{3-}$ из двух треугольников и двух тетраэдров, сдвоенных кроме того по общей вершине, в структуре *бурь*; четыре концевых кислорода замещены гидроксилом.

Рассмотрим особенности катионного состава и свойства различных боратов. Для *ортоборатов* и боратов с *изолированными* тетраэдрическими радикалами типичными катионами являются Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+} , отчасти Ca^{2+} . Все ортобораты встречаются исключительно в виде безводных соединений. Нормальные ортобораты не растворяются не только в воде, но и в кислотах (или разлагаются в них с трудом), плавятся при высокой температуре и обладают высокой или повышенной твердостью.

Для *полиборатов* в числе катионов, кроме Mg^{2+} , весьма характерны также более крупные катионы Ca^{2+} и Na^{1+} , причем они распространены почти исключительно в виде водных солей (кристаллогидратов). Полибораты Na^{1+} и других сильных катионов легко растворимы в холодной воде, а двойные бораты Na^{1+} и Ca^{2+} — в горячей воде. Безводные полибораты магния (например, борацит) в водной среде постепенно гидратируются при нормальной температуре, чего не наблюдается для ортоборатов.

Интересны и некоторые другие особенности поведения бора в природных процессах. Как установлено, при низких температурах B_2O_3 способен вытесняться CO_2 , при высоких же температурах имеет место

обратная картина. При выветривании можно наблюдать явления замещения боратов карбонатами, как было установлено в *Индерском* месторождении боратов. С другой стороны, в контактово-метасоматических месторождениях известны находки боратов, образовавшихся путем замещения ими карбонатов в известняках.

Бор относится к числу довольно подвижных элементов в водных растворах, содержащих такие компоненты, как Cl, OH и особенно F, с которым он имеет значительное химическое сродство. Поэтому концентрация и образование борных соединений происходят в остаточных продуктах тех или иных геологических процессов, отчасти в пегматитах и гидротермальных образованиях (ортобораты, боросиликаты), но главным образом в обогащенных бором усыхающих соленосных бассейнах (полибораты, изредка водные борато-силикаты).

По ряду кристаллохимических свойств бораты стоят ближе к силикатам, чем к другим кислородным солям. Бораты, характеризующиеся наличием в кристаллических структурах простых комплексных анионов $[\text{BO}_3]^{3-}$ и $[\text{BO}_4]^{5-}$, мало чем отличаются от типичных кислородных солей, в том числе и ортосиликатов с их группами $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

Безводные бораты

Безводные бораты представлены главным образом солями ортоборной кислоты (нормальными, кислыми и основными). Единичные минералы относятся к мета- и полиборатам.

ССАЙБЕЛИИТ — $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})](\text{OH})$ или $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Синоним: ашарит.

Химический состав. MgO — 47,91%, B_2O_3 — 41,38%, H_2O — 10,71%. Иногда присутствует марганец. Устанавливается незначительное содержание фтора.

Сингония моноклинная. В структуре существуют изолированные группировки из двух вершинно связанных борокислородных тетраэдров с замещением одного из кислорода гидроксилом. Таким образом, ссайбелиит является одновременно кислой и основной солью. Встречается в рыхлых мелоподобных, реже плотных массах параллельно-волокнистого или тонкоигольчатого строения.

Цвет ссайбелиита белый. **Блеск** стеклянный, рыхлые массы матовые. $N_g = 1,650$, $N_m = 1,646$ и $N_p = 1,575$.

Твердость 3–3,5. Рыхлые мелоподобные массы марают пальцы. **Уд. вес** 2,65.

Диагностические признаки. По внешнему виду можно предположительно определить в случае парагенезиса с другими боратами. Точно установить можно лишь с помощью измерения оптических констант и химического анализа.

П. п. тр. сплавляется в эмаль, сильно окрашивая пламя в зеленый цвет (присутствие бора). В воде нерастворим. В кислотах растворяется с трудом. Главную массу воды выделяет при температуре выше 800° .

Происхождение и месторождения. Ссайбелиит чаще встречается как вторичный минерал в соленосных осадочных месторождениях боратов. Он образуется в условиях сухого жаркого климата как продукт естественной переработки и дегидратации других, по преимуществу водных борнокислых соединений. Метасоматическим путем он скопляется также в глинах. В пустотах, образовавшихся при выщелачивании, ссайбелиит наблюдался в виде колломорфных почковидных масс радиально-лучистого или игольчатого строения.

Известны также случаи нахождения ссайбелиита в контактово-метасоматических месторождениях в известняках или доломитах в ассоциации с серпентином (гидросиликатом магния), магнетитом и другими минералами.

Из иностранных месторождений отметим следующие: близ *Ашерслебена* и в *Нейстасфурте* (Саксония), *Рецбанья* (Румыния), *Гунгари* (Невада, США).

Практическое значение. В тех случаях, когда он встречается в значительных массах, он вместе с другими боратами представляет промышленный интерес.

Бораты являются минеральным сырьем для получения из них борной кислоты, имеющей разнообразное применение. В химической промышленности она является исходным материалом для получения солей бора. Наряду с бурой она применяется в производстве эмали для железных сосудов и глазурей (коэффициент расширения такой эмали близок к коэффициенту расширения металла), для пропитывания свечных фитилей с целью придания им жесткости во время горения, в кожевенном деле, в медицине и т. д.

Бура, кроме того, используется в стекольном производстве при изготовлении ламповых и других стекол, подвергающихся колебаниям температуры, а также стекла «пирекс» (с 1,8 % B_2O_3) для лабораторной посуды (для оптических линз, изготовлявшихся фирмой Цейсе, шло стекло с содержанием B_2O_3 до 56 %). Благодаря способности растворять окислы металлов, бура применяется при паянии как плавень, не позволяющий образоваться окислам на спаиваемой поверхности.

Бура добавляется в бумажную массу с целью получения глянцевиных высших сортов, а также невоспламеняющейся бумаги и изделий из нее. Кроме того, соединения бора имеют очень важное значение для удобрения почв; при правильной дозировке удается установить оптимальный режим питания растений калийными солями и тем самым повысить урожайность.

В последнее время бор приобрел исключительное значение в получении высокоэнергетического топлива для реактивных двигателей. Карбиды бора (B_6C , B_4C , B_3C) представляют высокоабразивные материалы.

Бориды W, Ti, Ta, очень тверды и тугоплавки. Бористая сталь используется в атомных реакторах (бор — хороший поглотитель нейтронов).

БОРАЦИТ — $Mg_3[B_7O_{12}]OCl$. **Химический состав.** B_2O_3 — 62,1 %, MgO — 30,7 %, Cl — 8,1 %.

Псевдокубический. При температуре выше $265^\circ C$ становится кубическим. Ниже $265^\circ C$ претерпевает превращение в ромбическую модификацию. Пр. гр. высокотемпературной модификации $F\bar{4}3c(T_d^5)$. $a_0 = 12,10$. Облик кристаллов кубический или октаэдрический (рис. 269). Наблюдается также в сплошных тонкозернистых массах, похожих на мрамор.

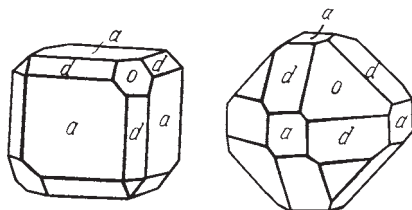


Рис. 269. Кристаллы борацита:
 $a \{100\}$, $o \{111\}$, $d \{110\}$

Цвет белый, с сероватым, желтоватым или зеленоватым оттенком. **Блеск** стеклянный, сильный. $N_g = 1,673$, $N_m = 1,667$ и $N_p = 1,662$.

Твердость 7. **Спайность** отсутствует. Излом раковистый. **Уд. вес** 2,95.

Диагностические признаки. Для борацита характерны формы кристаллов кубической сингонии, обнаруживающие в тонких шлифах под микроскопом оптическую анизотропию и сложное строение. Отличительной особенностью является также высокая твердость (7) и несколько повышенный удельный вес.

П. п. тр. сплавляется довольно легко в белый эмалевый шарик, окрашивая пламя в зеленый цвет. В воде нерастворим. В HCl растворяется медленно. При выветривании поглощает воду, становится волокнистым (очевидно, переходит в другой минерал).

Происхождение и месторождения. Встречается в соляных месторождениях с карналлитом, сильвинитом, галитом, гипсом, ангидритом и другими минералами. Образуется, очевидно, в процессе метаморфизма путем обезвоживания первоначально водных боратов магния. Распространен в месторождениях *Штацсфурт* в Ангальте, *Люнебург* в Ганновере (Германия) и др. Имеет промышленное значение.

Водные бораты

Почти все рассматриваемые здесь водные соли представлены полиборатами Mg , Na и Ca .

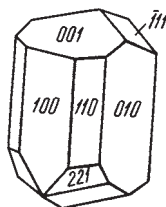


Рис. 270.
Кристалл буры

БУРА — $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$. **Сингония** моноклинная. Пр. гр. $C2/c(C_{2h}^6)$. $a_0 = 11,82$; $b_0 = 10,61$; $c_0 = 12,30$; $\beta = 106^\circ 35'$. **Облик кристаллов.** Встречается иногда в крупных призматических кристаллах (рис. 270). Распространена также в землистых массах.

Цвет. Бесцветная, но обычно белая с сероватым, желтоватым, синеватым или зеленоватым оттенком. **Блеск** стеклянный, жирный.

Твердость 2–2,5. **Спайность** по {110} несовершенная. **Уд. вес** 1,69–1,72. **Диагностические признаки.** Реакция на бор по окрашиванию пламени. Характерны относительно низкая твердость и легкая растворимость в воде. От сходного с ним улексита можно отличить лишь по химическим реакциям (бура не содержит кальция).

П. п. тр. сильно вспучивается, затем сплавляется в прозрачный шарик. В воде растворяется, раствор обнаруживает слабощелочную реакцию. Вкус сладковато-щелочной, слабый.

На воздухе легко дегидратируется, мутнеет и в конце концов превращается в тонкий белый порошок (вероятно, тинкалконит или кернит). Обладает способностью при сплавлении растворять в себе окислы металлов. О применении см. ашарит.

Происхождение и месторождения. Бура образуется в усыхающих бороносных соляных озерах. В больших массах вместе с другими солями натрия встречается по берегам озер Кашмира и Тибета; в некоторых озерах Калифорнии: район Долины Смерти (Сан-Бернардино), где она образуется, по-видимому, за счет выщелачивания залежей колеманита или кернита. В России месторождения буры неизвестны, если не считать находки ее в незначительных количествах в гравевых сопках на *Таманском полуострове*.

УЛЕКСИТ — $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Синоним: боронатрокальцит.

Химический состав. Na_2O — 7,7 %, CaO — 13,8 %, B_2O_3 — 43,0 %, H_2O — 35,5 %. Из примесей в незначительных количествах присутствуют K_2O и MgO , а также посторонние вещества.

Сингония триклинная; пинакоидальный в. с. (?). Наблюдается в виде желваков и в почковидных массах с асбестовидным или игольчатым, параллельно-шестоватым, иногда спутанно-волокнистым строением. Изредка встречаются тонкопластинчатые агрегаты.

Цвет улексита белый. **Блеск** стеклянный, шелковистый. $N_g = 1,519$, $N_m = 2,505$ и $N_p = 1,496$.

Твердость 1. **Спайность** наблюдается под микроскопом в трех направлениях, пересекающихся под прямым углом и придающих пластинкам прямоугольный облик. **Уд. вес** 1,65.

Диагностические признаки. Характерны низкая твердость, часто наблюдаемое асбестовидное строение массы с шелковистым блеском и нерастворимость в воде. Для более правильной диагностики необходимы химические реакции и определения оптических констант.

П. п. тр. вспучивается и легко плавится в прозрачное стекло, содержащее пузырьки. Пламя окрашивает в зеленоватый цвет. В холодной воде почти не растворяется, но растворим в горячей воде. В кислотах легко переходит в раствор.

Происхождение и месторождения. Встречаются в высушенных бороносных соляных озерах и особенно среди солончаков, образуясь в условиях

жаркого сухого климата. При выветривании соляных куполов, включающих бораты, улексит может образоваться за счет гидроборацита, иногда *иньюита* ($\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) при условии относительно высокой концентрации натрия в просачивающихся растворах. При более низкой концентрации этого элемента сам может переходить в иньюит. В горизонтах застойных вод в процессе потери растворами воды через испарение развивается метасоматическим путем во вмещающих породах, в частности в глинах.

Известен в *Индерском* месторождении боратов (Северо-Западный Казахстан). В больших массах известен в ряде солончаковых месторождений Калифорнии: *Долина Смерти*, рудник *Борон* в округе Керн; в *Ланге* (Лос-Анжелес) с колеманитом, а также в пустынных районах штата Невада — *Эсмеральда* и др., в сухих районах *Тарапака* (Чили) и др.

Практическое значение. Как и другие бораты, в случае массовых скоплений представляет промышленный интерес в качестве источника борнокислых соединений. О применении см. ссайбелиит.

ГИДРОБОРАЦИТ — $\text{MgCa}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Название не связано с борацитом, от которого весьма существенно отличается по составу. MgO — 9,9 %, CaO — 13,9 %, B_2O_3 — 49,5 %, H_2O — 26,7 %. В очень незначительных количествах присутствуют щелочи. Установлен еще акад. Г. И. Гессом.

Сингония моноклинная. Структура цепочечная. Встречается в игольчатых и волокнистых агрегатах, иногда в натечных, очень эффектных сферолитовых или звездчатых образованиях.

Цвет. Бесцветный или белый, изредка окрашен в розовый, красный или серый цвет. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,571$, $N_m = 1,534$ и $N_p = 1,522$.

Твердость 2. Хрупкий. **Спайность** по {010} совершенная. **Уд. вес** 2,167.

Диагностические признаки. По внешним признакам неотличим от других похожих на него боратов без измерения оптических констант и данных химических анализов.

П. п. тр. легко плавится в стекло, не мутнеющее при охлаждении; пламя окрашивает в зеленый цвет. В воде почти нерастворим, даже при кипячении. В кислотах растворяется при слабом подогревании.

Происхождение и месторождения. Встречается в бороносных месторождениях каменной соли, сопровождающейся пластами гипса, ангидрита и глин. Обогащение гидроборацитом пластов глин объясняется общей способностью глин адсорбировать вещества и, может быть, преимущественно борнокислые соли.

В процессе формирования соляных куполов гидроборацит, попадая в зону выветривания и воздействия просачивающихся поверхностных вод, становится неустойчивым, причем он либо переотлагается, либо постепенно замещается рядом других, более устойчивых боратов (улекситом, иньюитом, колеманитом, ссайбелиитом и др.), развивающихся метасоматическим путем или отлагающихся в пустотах от выщелачивания (кавернах и карстах) на тех или иных горизонтах от поверхности. Таким путем

вместе с гипсом постепенно образуются значительные скопления вторичных борнокислых солей в виде шляп на соляных куполах.

Из иностранных месторождений отметим *Штассфуртское* в Германии и месторождения в районе *Иньо* в Калифорнии.

Практическое значение. Гидроборацит, если встречается в значительных скоплениях, является важным сырьем для химической промышленности как источник борнокислых соединений. О применении см. ссайбелиит.

КОЛЕМАНИТ — $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. **Сингония** моноклинная. В структуре присутствует цепочечный радикал с числом тетраэдров, вдвое превышающих число октаэдров. Кристаллы имеют короткостолбчатый, дипирамидальный облик. Чаще распространен в зернистых и сферолитовых массах.

Цвет белый. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,614$, $N_m = 1,592$ и $N_p = 1,586$.

Твердость 4. **Спайность** по {010} совершенная. **Уд. вес** 2,44. В воде нерастворим. В HCl растворяется при подогревании.

Крупные месторождения колеманита в ассоциации с гипсом и другими борными минералами известны в штатах Калифорния и Невада (США) в виде высохших соляных озер и солончаков в районах с жарким сухим климатом. В Чили, близ *Бакос-дель-Торо*, колеманит отлагается из горячих источников. В небольших массах встречается в *Индерском* месторождении.

ПРАЙСЕИТ — $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Синоним: пандермит. **Сингония** триклинная. Наблюдается в плотных, мелоподобных скрытокристаллических массах белого цвета с почковидной поверхностью и раковистым изломом, с матовым блеском. $N_g = 1,593$ и $N_p = 1,574$.

Твердость 3,5. **Уд. вес** 2,43. По поведению п. п. тр. и в кислотах сходен с колеманитом.

Впервые открыт около порта *Пандерма* в Мраморном море (Турция). Встречен в *Иньо* и в других местах штата Калифорния (США). В существенных количествах встречается в *Индерском* месторождении боратов (к северу от Каспийского моря, Казахстан) в виде плотных масс.

КЛАСС 8. СИЛИКАТЫ И АЛЮМОСИЛИКАТЫ

Общие замечания. К классу силикатов относится огромное количество минералов. На долю их приходится примерно одна треть числа известных в природе минеральных видов. Количественное значение их окажется еще более разительным, если мы примем во внимание степень распространенности и весовые количества их в земной коре.

По подсчетам А. Е. Ферсмана, силикаты составляют 75 % земной коры. Если мы сюда прибавим еще 12 % свободного кремнезема (главным образом в виде кварца и опала), то нам станет совершенно ясной та исключительная роль, которую играет кремний в геохимии вообще.

Многие силикаты являются важнейшими породообразующими минералами не только во всех магматических горных породах, их гидротермально измененных разностях и контактово-метасоматических образованиях, но также в продуктах их выветривания, во многих осадочных горных породах (главным образом глинах и глинистых сланцах), а также в разнообразных кристаллических сланцах. Значительную роль они играют и в минеральных составах почти всех месторождений полезных ископаемых, и не только как спутники рудных минералов, но и в ряде случаев как носители ценных металлов (Ni, Zn, Be, Zr, Li, Cs, Rb, U, TR и т. д.). Немало известно и неметаллических полезных ископаемых, представленных силикатами. К числу их принадлежат, например, асбест, каолин, так называемые отбеливающие глины, полевые шпаты как сырье для огнеупоров, керамики и т. д., не говоря уже о различных строительных материалах. Ряд силикатов (изумруд, аквамарин, турмалины, топаз, родонит, нефрит и др.) издавна используется в качестве драгоценных и поделочных камней.

Главнейшие элементы, входящие в состав силикатов, следующие:

- Na, K, Li;
- Ca, Mg, Fe²⁺, Mn²⁺, Be;
- Al, Fe³⁺, B;
- Si, Zr, Ti;
- O, F, H (в виде H⁺, [OH]¹⁻ и H₂O).

Многочисленные другие элементы (Rb, Cs, Ba, Sr, Pb, Zn, Ni, Co, Cu, Bi, Sb, Cr, V, Sc, Y, TR, Th, Sn, U, Nb, S, Cl, C в виде [CO₃]²⁻, P и др.) присутствуют в относительно редких минеральных видах.

Несмотря на сравнительно небольшое количество приведенных выше главнейших элементов, участвующих в составе силикатов, в природе наблюдается необычайное разнообразие соединений, часто весьма сложной конституции и переменного состава. В ранее рассмотренных классах кислородных солей химические составы минералов выражались, как мы видели, довольно простыми химическими формулами. Среди силикатов к числу таких соединений принадлежит сравнительно небольшое количество минералов. В очень многих случаях данные химических анализов нередко не позволяют вывести простых формул вследствие наличия многочисленных примесей и некоторого непостоянства состава минеральных видов. Это явление не может быть объяснено неточностью самих химических анализов или микроскопическими включениями каких-либо посторонних минералов. Сложность состава обусловлена, как мы увидим при описании отдельных групп минералов, кристаллохимическими особенностями этих соединений.

О конституции силикатов. Еще до рентгенометрических исследований вопросу о химической природе силикатов было уделено весьма большое внимание. Им занимались такие крупные ученые, как Вернадский, Чермак, Грот, Кларк и многие другие.

К разрешению этой труднейшей проблемы подходили путем тщательного сопоставления эмпирических формул минералов с учетом известных в то время из химии валентностей отдельных элементов, путем детального изучения химических и физических свойств минералов и продуктов лабораторного синтеза, поведения минералов в природных условиях, особенно продуктов их разложения, что приводило к выявлению ряда эмпирических закономерностей. В общей сложности была проделана огромная работа.

На основании многих косвенных умозаключений были созданы различные, нередко противоречивые гипотетические представления по вопросу о конституции многих сложных по составу силикатов с построением тех или иных схем структурных формул. Ряд положений, выведенных с изумительной по глубине интуицией (Вернадский), полностью сохранил свое значение и до сих пор, но некоторые положения при применении современных точных методов исследования не получили подтверждения.

Несмотря на то что прежние гипотетические представления в настоящее время в большинстве утратили свое значение, следует все же сказать, что они сыграли бесспорную историческую роль в развитии минералогии силикатов. Без этих исследований, в особенности по выявлению свойств минералов, расшифровка ряда сложнейших кристаллических структур, в частности полевых шпатов, была бы в значительной мере затруднена.

Коснемся некоторых вопросов терминологии, укоренившейся в минералогической литературе.

Силикаты на основе представлений о молекулярном строении вещества рассматривались как соли (кислые, средние и основные) многочисленных гипотетических кислот: кремниевых, алюмокремниевых, титаноцирконо-кремниевых и др. С этой точки зрения среди собственно силикатов выделялись:

- 1) ортосиликаты как соли кислоты H_4SiO_4 ;
- 2) метасиликаты как соли кислоты H_2SiO_3 ;
- 3) пиросиликаты как соли кислоты $H_6Si_2O_7$ и т. д.

Если для первого типа соединений по многим свойствам, в том числе и строению кристаллических структур, мы действительно можем усмотреть признаки типичных солей, аналогичных ранее описанным фосфатам, сульфатам и др., то в последующих типах солей, особенно в более богатых кремнеземом, эти признаки заметно ослабляются. Последние типы соединений фактически занимают промежуточное положение между типичными солями и окислами (в частности, SiO_2).

Упомянем также о том, что в литературе можно встретить другие, менее удачные названия типов силикатов, основанные на количественных соотношениях между атомами кислорода у ангидрида SiO_2 и оснований (по эмпирическим формулам). Ортосиликаты (например, форстерит $2MgO \cdot SiO_2$) назывались *моносилкатами*, так как отношение количеств

атомов кислорода у SiO_2 и MgO (2 : 2) равно 1, метасиликаты — *дисиликатами* (например, энстатит $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$); альбит $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ с этой точки зрения назывался *трисиликатом*.

Современные представления о конституции силикатов развились главным образом на основе обобщений в области кристаллохимии (У. и Г. Брэгги, Е. Шибольд, Л. Полинг, Н. В. Белов, Ф. Либау, Д. Ю. Пущаровский и др.).

Рентгенометрические исследования многих десятков, и притом самых различных по составу силикатов привели к следующим весьма важным выводам, относящимся к особенностям кристаллических структур этих соединений.

1. Во всех изученных силикатах каждый ион Si^{4+} всегда находится в окружении четырех ионов O^{2-} , располагающихся в углах по тетраэдру вокруг него (рис. 271). Связь ионов кислорода с кремнием гораздо сильнее, нежели с другими металлами, играющими роль катионов в кристаллических структурах силикатов. Размеры этих кремнекислородных тетраэдров почти строго постоянны. Расстояние $\text{Si}-\text{O}$ составляет всего около 1,6 Е. Это обстоятельство, а также другие рентгенометрические данные убеждают в том, что связь $\text{Si}-\text{O}$ является в значительной мере ковалентной.

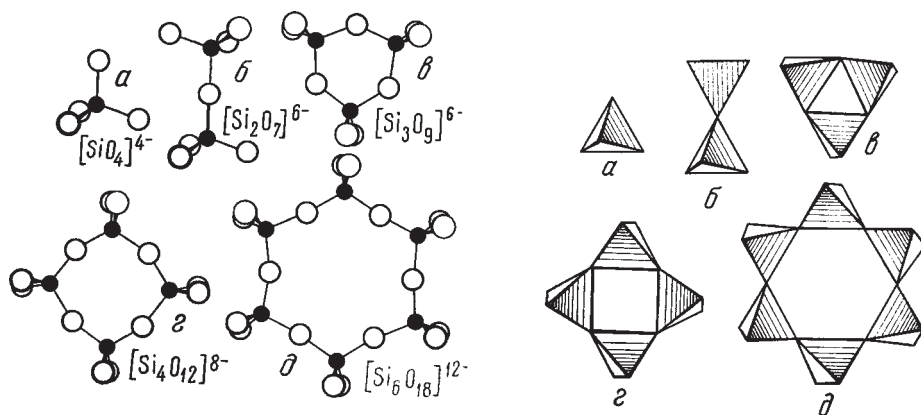


Рис. 271. Типы отдельных групп кремнекислородных тетраэдров (в двух изображениях): *a* — единственный изолированный тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$; *b* — группа из двух связанных общей вершиной тетраэдров $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$; *в* — группа из трех тетраэдров, связанных в кольцо $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$; *г* — группа из четырех тетраэдров, связанных в кольцо $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$; *д* — группа из шести тетраэдров, связанных в кольцо $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$.

Таким образом, кремнекислородный тетраэдр, т. е. группа $[\text{SiO}_4]^{4-}$, является минимальной структурной единицей всех силикатов.

2. Кремнекислородные тетраэдры в кристаллических структурах силикатов могут находиться либо в виде изолированных друг от друга структурных единиц SiO_4 , либо могут сочленяться друг с другом разными способами, образуя сложные комплексные анионные радикалы. При этом

сочленение совершается *только через вершины тетраэдров* с образованием общих анионов, но не через ребра или грани. Наиболее полный случай таких сочленений мы будем, очевидно, иметь тогда, когда все четыре вершины каждого тетраэдра одновременно являются общими и для окружающих четырех тетраэдров SiO_4 . Такой случай, как мы знаем, имеет место для кристаллических структур минералов группы кварца (см. рис. 182 и 183) с общей формулой SiO_2 .

Следовательно, отношение $\text{O} : \text{Si}$ в комплексных анионных радикалах силикатов может колебаться в пределах от $4 : 1$ до $2 : 1$.

3. В зависимости от того, происходит ли сочленение кремнекислородных тетраэдров и каким образом оно происходит, мы будем иметь различные пространственные формы анионных комплексных радикалов.

Приведем наиболее типичные их примеры.

А. Комплексный анион представлен *изолированными* тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (рис. 271а), удерживаемыми в структуре с помощью катионов других металлов. Общий отрицательный заряд каждой такой группы равен четырем (каждый ион кислорода отдает кремнию лишь половину своего отрицательного заряда, равного двум). Этот тип структуры широко представлен в ортосиликатах, например, цирконе — $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, форстерите — $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, гранате — $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ и т. д.

Б. Комплексный анионный радикал представлен изолированными *группами* $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, состоящими из двух связанных друг с другом кремнекислородных тетраэдров SiO_4 с одной общей вершиной (см. рис. 271б). Легко подсчитать, что общий отрицательный заряд этого комплекса равен шести. Кислородный ион, располагающийся в общей вершине, электростатически инертен. Следовательно, активные кислородные ионы, остаточные отрицательные заряды которых в кристаллической структуре нейтрализуются катионами металлов, располагаются на двух противоположных друг другу концах анионного комплекса (см. рис. 271б). Примеры соединений (пиросиликатов или диортосиликатов), обладающих такими комплексными анионами, немногочисленны (тортвейтит — $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$).

В. Комплексный анион состоит из трех, четырех, шести кремнекислородных тетраэдров, связанных друг с другом уже через две общие вершины в замкнутые *плоские изолированные кольца* (см. рис. 271в, г, д). Комплексные анионы в этих случаях представлены соответственно: $[\text{Si}_4\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ и $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$. Общая валентность каждого такого радикала определяется числом наружных кислородных ионов, каждый из которых обладает одной некомпенсированной отрицательной валентностью. Примерами могут служить: бенитоит — $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ и берилл — $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. По прежней классификации соединения данного структурного типа на основании одной лишь химической формулы относили к метасиликатам $\text{R}^{2+}[\text{SiO}_3]$. Следует добавить, что Н. В. Беловым в некоторых силикатах (миларит $\text{KCa}_2(\text{Be}_2\text{Al})[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}] \cdot \text{H}_2\text{O}$) доказан новый тип анионов в виде

комплексов, представленных сдвоенными (двухэтажными) шестичленными кольцами $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$.

Г. Комплексные анионы представлены *одномерными непрерывными цепочками* связанных друг с другом кремнекислородных тетраэдров. В верхней части рис. 272 изображена простая *одинарная цепочка*, в которой каждый тетраэдр связан с соседними тетраэдрами двумя углами с инертными ионами кислорода в них, а два активных кислородных иона в каждом тетраэдре расположены таким образом, что один из них находится над ионом Si (в плоскости рисунка), а другой откинут попеременно то в верхнюю, то в нижнюю сторону. Между такими *линейно вытянутыми* радикалами располагаются катионы металлов.

Как и в предыдущем типе, в каждом кремнекислородном тетраэдре два иона кислорода целиком принадлежат иону Si, а два остальных (инертные) как бы делятся пополам между соседними тетраэдрами. В сумме на каждый ион Si приходится три иона кислорода, из которых два имеют по одной свободной валентности. Таким образом, состав и валентность таких радикалов могут быть выражены в следующем виде: $n[\text{SiO}_3]^{2-}$, где $n = \infty$ и означает полимеризацию. Такое строение кислотного радикала характерно для группы пироксенов, относимых к типичным метасиликатам с общей формулой $\text{R}^-\text{[SiO}_3]$. Однако здесь, так же как и в предыдущем типе кристаллических структур, мы не наблюдаем изолированных групп SiO_3 ¹.

В нижней части рис. 272б приведена *сдвоенная цепочка* или, вернее, *лента* непрерывно связанных кремнекислородных тетраэдров. Она может быть получена из одинарной цепочки путем ее отражения в плоскости, перпендикулярной к чертежу и параллельной оси цепочки. Такие ленточные сочленения кремнекислородных тетраэдров характерны для группы амфиболов. Нетрудно подсчитать, что состав и валентность таких радикалов в пределах одного периода (5,25 E) выражается в виде формулы $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$.

Необходимо упомянуть о том, что в кремнекислородных тетраэдрах ион Si иногда частично заменяется ионом Al, находящимся также в окружении четырех ионов кислорода.

Под руководством Н. В. Белова был установлен новый тип анионного радикала в виде кремнекислородной цепочки $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ с периодом в три тетраэдра, характерной для волластонита — $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, а также сдвоенные кремнекислородные цепочки $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ для OH-содержащего ксонотлита — $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}][\text{OH}]_2$. Н. В. Беловым и его учениками были расшифрованы структуры, в которых выявлены многие другие новые виды цепочек и лент: виноградовитовая, нарсарсукитовая и др.

¹ Как для данного комплексного аниона, так и для всех последующих типов сочленения тетраэдров в непрерывные комплексы в квадратных скобках будем обозначать условную единицу, в данном случае единицу длины цепочки одного периода в 5,25 E (см. рис. 272). Таким образом, формула аниона для пироксенов будет $[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

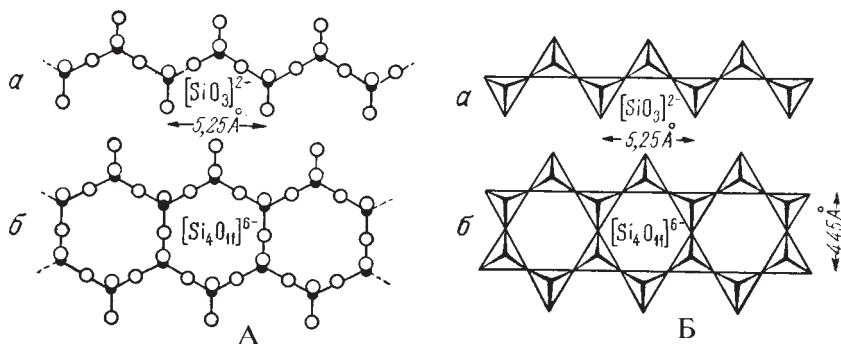


Рис. 272. Типы одномерных непрерывных цепочек кремнекислородных тетраэдров (в двух изображениях): *a* — одинарная цепочка; $[\text{SiO}_3]^{2-}$, *б* — двоянная цепочка (лента) $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$. Вершины тетраэдров, направленные к наблюдателю, утолщены (*Б*)

Д. Комплексные анионы представлены *двумерными слоями* кремнекислородных тетраэдров. Строение таких слоистых радикалов характеризуется тем, что тетраэдры соединяются друг с другом уже тремя общими вершинами и образуют плоский слой непрерывной протяженности в двух измерениях (рис. 273) наподобие гексагональной сетки. Активные

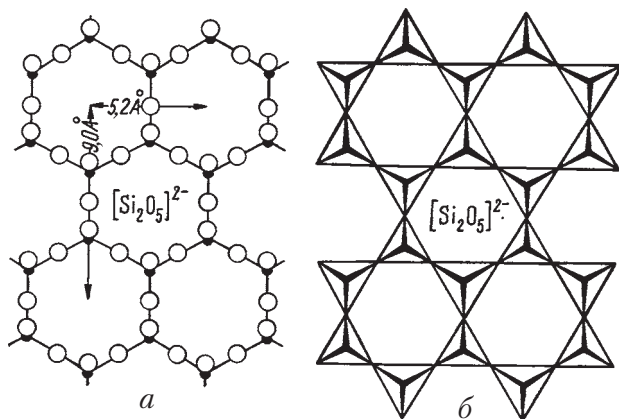


Рис. 273. Слой кремнекислородных тетраэдров гексагонального строения $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$

ионы кислорода (по одному от каждого тетраэдра) направлены все в одну сторону (вверх или вниз от плоскости чертежа), образуя особый активный лист в слое тетраэдров. Химическая формула такого анионного слоя в пределах гексагона выразится следующим образом: $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. При этом нередко часть ионов Si в кремнекислородных тетраэдрах бывает заменена ионами Al с координационным числом 4. Каждый такой слой с помощью листа активных ионов кислорода через катионы металлов тем или иным способом связан с другими, совершенно аналогичными по строению слоями. Примерами таких кристаллических структур могут служить

структуры пластинчатых минералов, обладающих весьма совершенной спайностью в одном направлении (слюды, тальк, хлориты и т. д.).

Е. Комплексные анионы образованы непрерывными *трехмерными каркасами* кремнекислородных тетраэдров, у которых каждый ион кислорода принадлежит одновременно двум тетраэдрам. Нет ни одного угла тетраэдра с активным кислородным ионом. Как уже указывалось, приме-

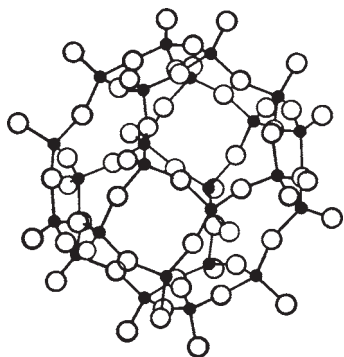


Рис. 274. Алюмокремнекислородный каркас в кристаллической структуре поцеана

ром таких каркасов являются минералы группы кварца, представляющие как бы чистый ангидрид с формулой SiO_2 . Однако подобные же кристаллические структуры наблюдаются и в силикатах (рис. 274). Правда, при этом часть ионов Si^{4+} всегда бывает заменена ионами Al^{3+} с тем же координационным числом (на этом вопросе ниже специально остановимся). Химическая формула комплексных анионов каркасного строения в общем виде может быть выражена так: $[(\text{Si}_{n-x}\text{Al}_x)\text{O}_{2n}]^{x-}$. Вследствие того что какая-то часть ионов Si^{4+} заменена ионами Al^{3+} (при сохранении общего числа кислородных ионов), этот радикал, как

легко подсчитать, обладает все же некоторым остаточным отрицательным зарядом. Примером могут служить полевые шпаты: $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и многие другие минералы. Катионы Na, Ca и др., компенсирующие остаточную отрицательную валентность анионных каркасов, располагаются внутри их (в соответствующих «полостях» структуры).

Таким образом, общие черты кристаллохимии силикатов на основе деления комплексных анионов из тетраэдров SiO_4 на 0-, 1-, 2- и 3-мерные радикалы могут быть сведены в табл. 15.

4. Одной из главных и наиболее замечательных особенностей конституции многих силикатов является роль ионов Al в их кристаллических структурах.

До рентгенометрических исследований одни ученые (например, П. Грот) считали, что Al по аналогии с Mg, K, Na и другими металлами в конституции силикатов играет исключительно роль основания, тогда как В. И. Вернадский доказывал, что Al в силикатах наряду с Si входит в состав кислотных радикалов, в связи с чем выделял многочисленные алюмокремниевые кислоты, их ангидриды и соли (алюмосиликаты).

Изучение кристаллических структур силикатов с помощью рентгеновских лучей позволило решить этот вопрос. Оказалось, что *алюмосиликаты* действительно существуют среди соединений класса силикатов. Однако наряду с этим в значительном числе случаев устанавливаются силикаты и даже алюмосиликаты алюминия, часто вместе с другими металлами.

Таблица 15

Систематика кремнекислородных анионов на основе соотношений Si : O

Si : O	Формула и тип аниона	Заряд аниона	Заряд на Si	Примеры
1 : 4	[SiO ₄] тетраэдр	-4	-4	Форстерит — Mg ₂ [SiO ₄]
2 : 7	[Si ₂ O ₇] удвоенный тетраэдр	-6	-3	Тортвейтит — Sc ₂ [Si ₂ O ₇]
1 : 3	[Si ₃ O ₉] кольцо	-6	-2	Бенитоит — BaTi[Si ₃ O ₉]
1 : 3	[Si ₆ O ₁₃] кольцо	-12	-2	Берилл — Be ₃ Al ₂ [Si ₆ O ₁₈]
1 : 3	[SiO ₃] _n цепочка	-2n	-2	Диопсид — CaMg[Si ₂ O ₆]
4 : 11	[Si ₄ O _n] _n лента	-6n	-1,5	Тремолит — Ca ₂ Mg ₆ [Si ₄ O ₁₁] ₂ [OH] ₁₂
2 : 5	[Si ₂ O ₅] _n слой	-2n	-1	Тальк — Mg ₃ [Si ₂ O ₅] ₂ [OH] ₂
1 : 2	[(Al _x Si _{n-x})O _{2n}] каркас	-x	-	Альбит — Na[Si ₃ AlO ₈]

Таким образом, Al³⁺ в конституции силикатов играет двоякую роль: то как компонент анионных радикалов, находясь так же как и Si⁴⁺ в четверном окружении ионов кислорода, то как отдельный катион, располагаясь один или вместе с катионами других металлов, нейтрализующими отрицательный заряд анионов, в шестерном окружении ионов кислорода или гидроксила подобно Mg²⁺. Известно даже немало случаев, когда в одном и том же силикате одни ионы Al расположены в комплексном анионе, а другие — среди катионов, занимающих промежутки между отрицательно заряженными радикалами.

Благодаря этим открытиям многое из того, что раньше казалось совершенно непостижимым, теперь на основании точнейших физических данных получило реальное объяснение в полном соответствии со свойствами минералов. При характеристике отдельных групп силикатов мы не раз остановимся на этом вопросе.

Итак, в алюмосиликатах ионы кислорода вокруг Al³⁺ имеют ту же четвертую координацию, что и вокруг Si⁴⁺. Возможность замены кремнекислородных тетраэдров алюмокислородными вытекает из чисто геометрических соображений: отношение ионных радиусов O²⁻ и Al³⁺ равно 0,43, т. е. находится близко к границе между возможной четвертой координацией аналогично Si⁴⁺ и шестерной — аналогично Mg²⁺. Однако

такая замена Si^{4+} на Al^{3+} имеет очень важные последствия, весьма существенно сказывающиеся на конституции алюмосиликатов.

В самом деле, в то время как в кремнекислородном тетраэдре SiO_4 имеется четыре ненасыщенные валентности, в алюмокислородном тетраэдре AlO_4 это число возрастает до пяти ($8 - 3 = 5$). Следовательно, каждый алюмокислородный тетраэдр в комплексном анионном радикале увеличивает его отрицательный заряд на единицу и требует его компенсации каким-либо положительно заряженным катионом в соответствии со стереометрией структуры данного соединения. Это легко показать на примере соединений с каркасными кристаллическими структурами:

- кварц — Si_4O_8 ;
- альбит — $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$;
- нефелин — $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$;
- анортит — $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и др.

Отношение $\text{Si} : \text{Al}$ не обязательно должно быть целым числом, но уравновешивание отрицательных и положительных зарядов для устойчивой кристаллической структуры является, безусловно, необходимым. Отсюда должно быть ясно, почему данные химических анализов алюмосиликатов не всегда просто рассчитываются на химическую формулу минерала. Например, общая формула роговой обманки имеет следующий вид:



где в радикале отношение $\text{Al} : \text{Si}$ может меняться от 1 : 3 до 0.

Важно подчеркнуть, что возникновение группы AlO_4 может происходить при определенных условиях. Образование каркасов из тетраэдрических групп AlO_4 и SiO_4 имеет место при одновременном участии в структуре относительно крупных по размерам катионов с низким зарядом (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и др.). Таковы многочисленные представители групп полевых шпатов и цеолитов. Характерно, что при выветривании, когда происходит выщелачивание щелочных и щелочноземельных металлов, группы AlO_4 разрушаются: в образующемся за счет полевых шпатов каолините Al^{3+} участвует уже в *шестерной* координации. То же самое происходит и с другими типами кристаллических структур, в которых присутствует в качестве составной части анионов группы AlO_4 .

В средах, богатых глиноземом, группы AlO_4 возникают при высоких температурах. Экспериментально показано, что такие минералы, как каолинит и кианит, в которых весь Al^{3+} присутствует в шестерной координации, в этих условиях (1400–1500 °C) частью превращаются в силлиманит или муллит, т. е. в силикаты, содержащие также группы AlO_4 с четверной координацией. Характерно, что на кривых нагревания при этом устанавливаются резко выраженные экзотермические эффекты, отвечающие моменту перестройки кристаллической структуры.

В связи с этим необходимо коснуться также вопроса о так называемом каолиновом ядре. В свое время В. И. Вернадский на основе наблюдений

над природными явлениями разрушения минералов и данных экспериментальных исследований пришел к выводу о существовании в алюмосиликатах, в частности в полевых шпатах, весьма стойкого по отношению к естественным процессам особого ядра состава $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Сама идея тесной связи Al с Si в глиноземсодержащих силикатах впоследствии оказала неоценимую услугу при расшифровке с помощью рентгенометрических исследований столь сложных в структурном отношении минералов, какими являются алюмосиликаты. При этом, однако, выяснилось, что далеко не все глиноземсодержащие силикаты являются алюмосиликатами, т. е. такими, в которых Al играет одинаковую роль с Si. Но и в алюмосиликатах с их непрерывной протяженностью в пространстве алюмокремнекислородных радикалов, строго говоря, не существует обособленности групп, подобных предполагавшемуся «каолиновому ядру». Сам каолинит, образующийся при выветривании алюмосиликатов, как оказалось, по существу является силикатом алюминия, а не алюмосиликатом или «алюмокремниевой кислотой».

5. В составе многих силикатов принимают участие так называемые дополнительные анионы: O^{2-} , $[\text{OH}]^-$, F^- , Cl^- , $[\text{CO}_3]^{2-}$ и другие, нейтрализующие избыточный положительный заряд катионов. В ряде случаев допускают, что $[\text{OH}]^-$ и F^- могут заменять ионы кислорода в самих комплексных анионных радикалах, но такая замена обычна для ионов кислорода, не входящих в состав кремнекислородных тетраэдров.

Наконец, в состав ряда силикатов входит H_2O , в большинстве случаев цеолитного характера. Молекулы H_2O обычно весьма слабо удерживаются кристаллическими структурами в их пустых промежутках или каналах.

6. Во всех силикатах количество кислородных ионов превалирует над ионами остальных элементов. Так как ион кислорода обладает значительно большей величиной ионного радиуса по сравнению с катионами, то естественно, что размеры элементарных ячеек, как и в других кислородных соединениях, зависят главным образом от числа кислородных ионов в ячейке и их расположения в пространстве.

Отсюда вытекает, что в силикатах, являющихся членами одного и того же изоморфного ряда, число кислородных ионов должно быть одинаковым.

7. В классе силикатов наряду с изовалентным изоморфизмом широко распространены и явления гетеровалентного изоморфизма.

Классическим примером гетеровалентного изоморфизма является ряд плагиоклазов: $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Здесь Na^+ заменяется близким к нему по объему Ca^{2+} . Происходящее при этом увеличение положительного заряда на единицу сопровождается соответствующей заменой в радикале: один ион Si^{4+} заменяется ионом Al^{3+} , или анион $[\text{SiO}_4]^{4-}$ — анионом $[\text{AlO}_4]^{5-}$, т. е. происходит увеличение и отрицательного заряда на единицу.

Таким образом, как в этом, так и во многих других подобных примерах строго подтверждается, что компоненты, образующие изоморфные

смеси, должны иметь: а) одно и то же число кислородных ионов, поскольку размеры элементарных ячеек мало меняются; б) одинаковую общую валентность заменяемых и заменяющих ионов ($\text{Na}^+\text{Si}^{4+} = \text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+}$, $\text{Ca}^{2+}\text{Si}^{4+} = \text{Na}^+\text{P}^{5+}$ и т. д.), требуемую необходимым условием равенства положительных и отрицательных зарядов в кристаллической структуре.

Что касается численных соотношений заменяемого и заменяющего ионов, то следует сказать, что, как правило, их числа равны. Однако, как мы увидим ниже при описании минералов, устанавливаются вполне оправдываемые исключения. Так, например, 3Mg^{2+} заменяются 2Al^{3+} , $3\text{Fe}^{2+} - 2\text{Fe}^{3+}$ и др., причем общая валентность среди катионов сохраняется (в анионном радикале при этом не будет происходить каких-либо изменений). Следует подчеркнуть, что такого рода замены могут происходить лишь в определенных типах кристаллических структур. Наиболее благоприятные условия для такого рода замещений создаются в слоистых структурах силикатов.

Как и в других классах, среди силикатов распространены случаи ограниченной смесимости минеральных видов, а также явления распада твердых растворов.

Ограниченная смесимость изоструктурных, т. е. сходных по кристаллической структуре соединений обуславливается значительной разницей в размерах заменяющих и заменяемых ионов. Например, давно установлено, что однотипные силикаты Са и Mg легко дают двойные соединения (монтichelлит, диопсид и др.), ограниченно смешивающиеся со своими составными компонентами (конечными членами ряда), и притом в условиях высоких температур.

Лишь между $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (клиноэнстатит — диопсид) существуют непрерывные изоморфные смеси в природных условиях, устойчивые при высоких температурах.

8. Важной характеристикой структур силикатов являются также координационные числа, от которых зависят изоморфные замещения. Некоторые катионы имеют по два и даже по три таких числа. Ниже приведен список элементов, обычно распространенных в силикатах, и их координационных чисел, установленных в изученных кристаллических структурах:

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| • В — 4; | • Mg — 4, 6 и 8; |
| • Al — 4, (5) и 6; | • Ca — 6, 7 и 8; |
| • Mn^{2+} — 6 и 8; | • K — 6 и 10; |
| • Ti — 6; | • Zn — 4; |
| • Si — 4; | • Fe^{2+} — 6 и 8; |
| • Fe^{3+} — 4 и 6; | • Li — 6; |
| • Na — 6 и 8; | • Ba — 12. |
| • Zr — 6 и 8; | |
| • Be — 4; | |

Как и следовало ожидать, координационные числа возрастают с увеличением радиусов ионов. Из приведенного списка можно также видеть, что Ti^{4+} и Zr^{4+} не встречаются в четверном окружении ионов кислорода и, следовательно, они не бывают заместителями Si^{4+} в кремнекислородных тетраэдрах. Поэтому прежние представления о «титаносиликатах» и «цирконосиликатах» оказываются с этой точки зрения неверными.

Что касается Fe^{3+} , то этот элемент в ряде случаев входит в комплексный анион как заместитель Si^{4+} совершенно аналогично Al^{3+} , со всеми вытекающими отсюда последствиями. Такие случаи установлены для ряда сильно железистых силикатов (например для тетраферрифлогопита). Очевидно, что имитаторами кремния в тетраэдрах могут служить также бор, бериллий и даже цинк, хотя последний имеет слишком основной характер, чтобы нести кислотные функции. Учитывая это, можно наметить такие разделы систематики, как боросиликаты и бериллосиликаты.

О классификации силикатов. В настоящее время, когда рентгенометрические исследования минеральных тел достигли значительных успехов, классификация силикатов, естественно, должна быть построена не только на основании их химических составов, но также с учетом типов кристаллических структур, рассмотренных выше.

Различные способы сочленений кремнекислородных тетраэдров накладывают совершенно определенный отпечаток как на химические формулы минералов и морфологические особенности их кристаллов, так и на многие физические их свойства (показатели преломления, двупреломление, удельные веса и т. д.).

Порядок расположения этих типов структур может быть различным. Одни авторы систематику силикатов строят в том порядке, как это мы рассмотрели выше: начиная от типа структур с изолированными кремнекислородными тетраэдрами и кончая каркасными структурами непрерывного протяжения в трехмерном пространстве. Другие принимают обратный порядок, причем систематика силикатов начинается с кварца, обладающего типичным каркасным кристаллическим строением.

Мы остановимся на первом варианте, т. е. начнем с тех групп силикатов, которые отвечают типичным солям и являются наиболее простыми и близкими по своей конституции к минералам ранее рассмотренных классов кислородных солей. В отличие от них класс силикатов разобьем на ряд подклассов.

Общая схема этого деления выразится в следующем виде.

Подкласс А. Силикаты с изолированными тетраэдрами SiO_4 в кристаллических структурах.

Подкласс Б. Силикаты с изолированными группами тетраэдров SiO_4 в кристаллических структурах.

Тип 1. С изолированными группами Si_2O_7 .

Тип 2. С кольцевыми анионными радикалами Si_nO_{3n} .

Подкласс В. Силикаты с непрерывными цепочками тетраэдров SiO_4 в кристаллических структурах.

Тип 1. С одинарными цепочками.

Тип 2. Со сдвоенными цепочками (лентами).

Подкласс Г. Силикаты с непрерывными слоями тетраэдров SiO_4 в кристаллических структурах.

Подкласс Д. Силикаты с непрерывными трехмерными каркасами тетраэдров $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ в кристаллических структурах.

Такова схема деления силикатов на подклассы и типы.

Подкласс А. Силикаты с изолированными тетраэдрами SiO_4 в кристаллических структурах

Характернейшей чертой кристаллических структур относящихся сюда силикатов является наличие в них в качестве структурных единиц обособленных тетраэдрических анионов $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Как уже указывалось во введении, эти тетраэдры в кристаллических структурах рассматриваемых здесь минералов располагаются изолированно, т. е. ни один из кислородных ионов, окружающих ион Si, не является общим для других смежных с ним кремнекислородных тетраэдров.

С химической точки зрения эти силикаты рассматривались как ортосиликаты, т. е. соли гипотетической кислоты H_4SiO_4 . Среди катионов в силикатах этого типа главнейшую роль играют: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , отчасти Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , а также Al^{3+} , Fe^{3+} , отчасти Mn^{3+} , Cr^{3+} , иногда Pb^{3+} , Be^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} и изредка Nb^{5+} . Щелочи Na^+ и K^+ встречаются в исключительных случаях. Редкие земли иногда также принимают участие в строении кристаллических решеток наряду с кальцием, натрием и отчасти торием. Алюминий здесь, в отличие от других типов силикатов, крайне редко входит в кристаллическую структуру в виде комплексных анионов с четверной координацией, т. е. не заменяет Si в его тетраэдрических группах (исключение составляют титанистые гранаты). Допустимо лишь, что фосфор может заменять ионы кремния (см. группу апатита).

Физические свойства силикатов этого типа довольно характерны и обусловлены особенностями компактных кристаллических решеток. Формы кристаллов, как правило, изометрические. Минералы обладают высокой твердостью и относительно повышенными удельными весами вследствие плотной упаковки ионов. Этим же объясняются и повышенные показатели преломления. В большинстве случаев минералы бесцветны или слабо окрашены. Интенсивная окраска бывает свойственна лишь разностям, содержащим хромифоры.

1. Группа циркона

В эту группу входят ортосиликаты четырехвалентных Zr, Th и Hf, кристаллизующиеся в тетрагональной сингонии.

ЦИРКОН — $Zr[SiO_4]$. Название произошло от искаженных с течением времени персидских слов: *цар* — золото и *гун* — цвет. Синоним: гиацинт. Является довольно частым акцессорным (второстепенным по количеству) минералом в ряде кислых и щелочных изверженных горных пород (гранитах, сиенитах, нефелиновых сиенитах).

Химический состав. Согласно формуле: ZrO_2 — 67,1 %; (Zr — 49,5 %), SiO_2 — 32,9 %. Из примесей в небольшом количестве почти всегда присутствует Fe_2O_3 до 0,35 % и больше, часто CaO (0,05–4 %), иногда Al_2O_3 . Всегда содержится окись гафния; в некоторых случаях HfO_2 достигает 4 %, в альвите из Крагерё (Норвегия) даже 16 %. В ряде случаев устанавливаются Y_2O_3 и редкие земли, главным образом Se_2O_3 (хагаталит), иногда до 16 % при содержании P_2O_5 — до 4–5 % (амагутилит). В некоторых разновидностях обнаруживаются, кроме того, Nb и Ta (наэгит), а также ThO_2 — до 7 %, иногда 12 % (хегтвейтит) и U_3O_8 — до 1,5 %, иногда больше. Изредка обнаруживаются незначительные содержания Sn и Be (в альвите $BeO + Al_2O_3$ доходит до 15 %) и др. Наконец, известны разности, содержащие значительное количество P_2O_5 (оямалит). Малаконы и циртолиты¹, более богатые радиоактивными веществами и находящиеся в связи с этим в метамиктном состоянии, содержат также существенные количества H_2O (до 2–12 %).

Сингония тетрагональная; дитетрагонально-дипирамидальный в. с. $L^4 4L^2 5PC$. Пр. гр. $I4_1/amd(D_{4h}^{19})$. $a_0 = 6,58$; $c_0 = 5,93$. Кристаллы вообще характерны для циркона. В неправильных зернах встречается реже. **Кристаллическая структура.** Рентгенометрические исследования показывают, что циркон имеет типичную радикал-ионную структуру, состоящую из анионных групп SiO_4 и катионов Zr^{4+} , окруженных восемью кислородными ионами (рис. 275). Тетраэдры SiO_4 чередуются вдоль L_4 с ионами Zr. Таким образом, структура циркона весьма существенно отличается от структуры рутила, кристаллы которого внешне очень похожи на кристаллы циркона, но является аналогичной структуре ангидрида $Ca[SO_4]$. **Облик кристаллов** короткостолбчатый, изометрический, реже дипирамидальный. Обычные формы: тетрагональные призмы {100} и {110} и тетрагональная дипирамида {111} (рис. 276). Двойники коленчатые, как у рутила, но встречаются гораздо реже.

Цвет. Бесцветный, но чаще окрашен в коричневый, желтый, оранжевый, красный, реже зеленый или голубой (*гиацинт*) цвет. Малаконы обычно обладают темно-бурой окраской. **Блеск** алмазный, иногда жирный. $Ng = 1,968$ – $2,015$ и $Nm = 1,923$ – $1,960$.

Твердость 7–8. У разностей, испытавших метамиктный распад, снижается до 6, кроме того, они обладают удивительной вязкостью, тогда как обычные цирконы хрупки. **Спайность** обнаруживается средняя по {110}.

¹ От греч. *киртос* — кривой, выпуклый (имеется в виду искривленность граней кристаллов).

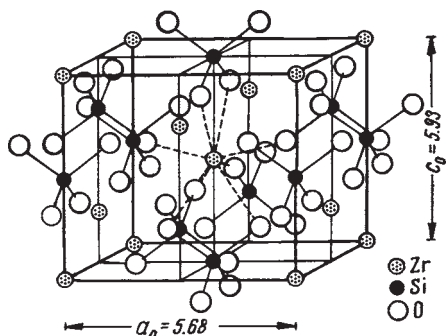


Рис. 275. Кристаллическая структура циркона. В центре показано восемь связей иона Zr^{4+} с кислородными ионами групп $[SiO_4]^{4-}$

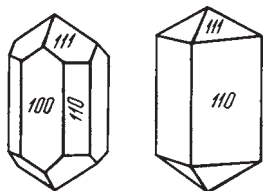


Рис. 276. Наиболее обычные кристаллы циркона

Излом неровный или раковистый (у измененных разностей). **Уд. вес** 4,68–4,70; для измененных разностей — циртолитов — падает до 4,7 и даже до 3,8 (происходит увеличение объема с сохранением несколько искаженной внешней формы кристаллов). **Прочие свойства.** Малаконы и циртолиты, как правило, радиоактивны.

Диагностические признаки. Для кристаллов циркона весьма характерен тетрагональный короткостолбчатый, реже дипирамидальный облик. Можно смешать: 1) с рутилом (отличие по твердости, показателям преломления); 2) с касситеритом (отличие по удельному весу, парагенезису, химическим реакциям и меньшему двупреломлению под микроскопом); 3) с торитом (отличие по твердости, отношению к реактивам, значительно более сильному двупреломлению); 4) с монацитом, встречающимся в аналогичных условиях (отличие по твердости и облику кристаллов — монацит обычно в таблитчатых формах).

П. п. тр. не плавится. В кислотах не растворяется. Разлагается при сплавлении порошка с содой, причем раствор сплава в разбавленной HCl окрашивает куркумовую бумажку в оранжевый цвет (реакция на Zr).

Происхождение и месторождения. Циркон встречается в виде редко вкрапленных кристалликов в магматических интрузивных породах: нефелиновых сиенитах, гранитах, диоритах, гнейсах, а чаще и в более крупных кристаллах — в *пегматитах* сиенитового и гранитного состава. В метаморфизованных осадочных породах (кристаллических сланцах и парагнейсах) встречается в виде реликтовых окатанных зерен.

На основании идиоморфизма кристаллов циркона по отношению ко всем сопровождающим его минералам считают, что из магмы он выделяется одним из первых. Однако ряд наблюдаемых в природе фактов не

увязывается с таким представлением: 1) довольно часто он встречается в тесной ассоциации с более поздними минералами, содержащими летучие компоненты (апатит, флюорит, слюды и др.); 2) согласно данным Лакруа, в нефелиновых породах Мадагаскара, где количество циркона достигает 7 %, он нередко приурочивается к трещинам в уже частично застывшей материнской породе; 3) в эффузивных породах (трахитах, базальтах) он в виде мельчайших кристалликов наблюдался в друзовых пустотах; 4) известны псевдоморфозы циркона по минералам магматического происхождения, в частности по щелочной роговой обманке — рибекиту, и т. д. По всей вероятности, идиоморфизм циркона во многих случаях обусловлен тем, что он подобно метакристаллам (пирит, магнетит, апатит и др.), несмотря на относительно поздний момент возникновения, способен образовывать совершенные кристаллы.

Как химически устойчивый минерал, циркон при выветривании горных пород легко освобождается от своих спутников и механически переходит в россыпи, а отсюда в виде окатанных зерен — в осадочные породы.

Циркон распространен главным образом среди миаскитовых и сиенитовых пегматитов, где он встречается вместе с черной слюдой, нефелином, альбитом, апатитом и различными минералами, содержащими TR, Mb, Ta, Th, U (пирохлором, эшинитом, самарскитом и др.). Кристаллы обычно небольшие — не свыше 1 см в поперечнике, но изредка встречаются и крупные экземпляры. В 1837 г. был найден самый крупный образец весом около 3,5 кг, состоящий из нескольких неделимых. Изучены ориентированные сростания циркона с пирохлором по плоскостям (111), причем грань октаэдра пирохлора совпадает с гранью тетрагональной дипирамиды (111) циркона. Закономерность этих сростаний, как выяснилось, обуславливается соизмеримостью параметров по ребрам [110] циркона и [112] пирохлора. Любопытно, что при разбивании сростков обнаружилось отсутствие идиоморфизма какого-либо из сростающихся минералов по отношению к другому: поверхности раздела между ними являются неровными и неправильными. Это заставляет предполагать об одновременном росте обоих минералов.

В ряде мест циркон довольно широко распространен также в россыпях, из которых легко добывается с помощью простой промывки на вашгердах. Для некоторых районов установлено, что акцессорный циркон гранитов имеет большей частью бочонковидный облик с заостренными вершинами, всегда прозрачен и обычно бесцветен. Циркон гранитоидов, залегающих в виде жил, обладает тетрагонально-призматическим обликом, также прозрачен, но почти всегда окрашен в розовый или фиолетовый цвет. Цирконы пегматитовых жил имеют, как правило, более или менее изометрический, дипирамидально-призматический вид, не прозрачны и в подавляющем большинстве случаев интенсивно окрашены в бурые цвета различных оттенков.

Из местонахождений в России заслуживают внимания пегматиты сиенитов и миаскитовых нефелиновых сиенитов из *Ильменских* и *Вишневых* гор. Встречается циркон и в пегматитах нефелиновых сиенитов *Хибинских* и *Ловозерских* тундр (Кольский полуостров). Из иностранных районов отметим район крупных месторождений циркона в Южной Норвегии в нефелиновых сиенитах, местами в весьма значительных количествах: Гитерё, Крагерё, Телемаркен и др., а также россыпи на о. Цейлон, в Бразилии, Австралии и на о. Мадагаскаре.

Практическое значение. Прозрачные красиво окрашенные разновидности используются в ювелирном деле. Обычно перерабатывается для получения ZrO_2 , обладающей слабой теплопроводностью и малым коэффициентом расширения, идущей на изготовление кислото- и огнеупорных тиглей (температура плавления около $3000\text{ }^\circ\text{C}$). В виде примеси добавляется к кварцевому стеклу (до 2,5 %) с целью получения жаро- и кислотоупорной лабораторной посуды. Используется в виде огнеупорных кирпичей и цемента, применяемых для футеровки электроплавильных печей, а также для изготовления белых эмалей и весьма устойчивых красок.

Металлический цирконий в сплавах с магнием (40 %) употребляется для бездымных вспышек (при световой сигнализации и фотографировании). Чистый цирконий, благодаря ковкости, заменяет платину при производстве приборов для научно-исследовательских работ. Он может быть применен также для свечей в двигателях внутреннего сгорания и для термоэлементов в пирометрах.

Примесь его в определенных количествах в виде ферроциркония или других сплавов к стали, меди, латуни и др. улучшает качество отливок, увеличивает твердость и химическую стойкость сплавов. В металлургии стали цирконий играет роль лучшего раскислителя. Благодаря способности образовывать соединения с азотом, цирконий полностью освобождает сталь от вредных нитридов.

Гафний, извлекаемый из циркона при переработке, применяется в виде окисла, вводимого в сплавы при изготовлении нитей электронных ламп. Благодаря высокой точке плавления и высокой термоэлектронной эмиссии, гафний может найти применение при изготовлении радиоламп, для покрытия поверхностей катодов рентгеновских трубок и других целей.

ТОРИТ — $Th[SiO_4]$. Разновидности: оранжит — прозрачные разновидности оранжевого цвета; ураноторит с UO_2 до 10–16 %, маккинтошит и торогуммит — тоже с UO_2 , но более богатые H_2O ; ауэрлит — фосфорсодержащая разновидность, богатая водой. Содержит также редкие земли, CaO , Fe_2O_3 до 13 % (ферриторит) и др.

Сингония тетрагональная. Кристаллы очень редки; имеют тот же облик, что и кристаллы циркона (рис. 277). Обычно встречается в виде вкрапленных зерен, реже в сплошных массах.

Цвет черный, бурый, желтый, оранжевый. Черта темно-бурая, светло-оранжевая (у оранжита). Блеск стеклянный, жирный. $N = 1,68-1,82$.

Твердость 4,5–5 (у измененных разностей падает). Хрупкий. Спайность отсутствует. Излом раковистый. Уд. вес 5,4 (у измененных разностей падает до 4,8 и даже до 4,0). Все разности сильно радиоактивны.

Диагностические признаки. П. п. тр. не плавится. В стеклянной трубке выделяет воду. Растворяется в HCl с выделением студенистого кремнезема. Из раствора при прибавлении щавелевой кислоты выпадает осадок, растворимый в щавелевокислом аммонии. С бурой дает оранжевое стекло, бледнеющее при охлаждении.

Происхождение и месторождения. Образуется обычно в поздние стадии кристаллизации некоторых кислых и щелочных магматических пород. Чаще распространен в пегматитовых образованиях и ореолах контактового изменения вмещающих интрузивы пород. Наиболее характерен в качестве акцессорного минерала гранитоидов. Изредка наблюдается в высокотемпературных гидротермальных образованиях. Оранжевит и торит встречаются в ряде мест Лангезундфиорда (Норвегия) в гранитах и сиенитах в ассоциации с роговой обманкой, черной слюдой, цирконом; на о. Лёвен, на о. Ланбё (в больших черных кристаллах) и в других пунктах. В небольших количествах известен также в Швеции близ Линденеса, на о. Мадагаскаре (ферриторит) и в других местах.

2. Группа оливина

К этой группе относятся силикаты типа $A_2[SiO_4]$, где $A = Mg, Fe, Mn, Ni, Co, Zn, Ca$ и Pb . Все они, за исключением Ca и Pb , в кристаллических структурах изоморфно замещают друг друга. Последние два элемента вследствие больших размеров их ионных радиусов обуславливают образование двойных соединений.

ФОРСТЕРИТ — $Mg_2[SiO_4]$. Является чистым магниальным членом изоморфного ряда: форстерит $Mg_2[SiO_4]$ — фаялит $Fe_2[SiO_4]$ (рис. 278). **Теоретический состав.** MgO — 57,1 %, SiO_2 — 42,9 %. Примеси: NiO — 0,1–0,3, CoO — до 0,01; часто присутствует марганец, иногда в заметных

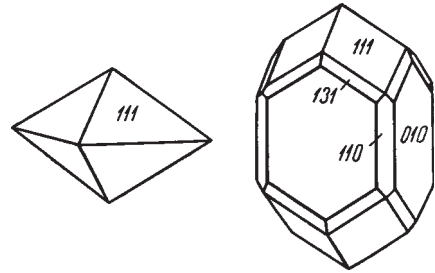


Рис. 277. Кристаллы торита

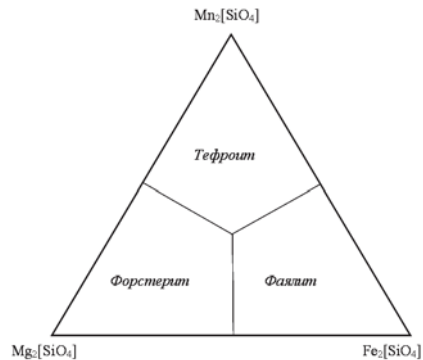


Рис. 278. Поле составов и номенклатура минеральных видов группы оливина

количествах, образуя ряд до тефроита $Mn_2[SiO_4]$. Часть железа устанавливается в окисной форме (в частично серпентинизированных оливинах).

Поскольку форстерит и фаялит являются двумя важнейшими переменными компонентами в группе оливина, через содержание форстерита в процентах можно охарактеризовать состав определенного минерала, записывая его в виде, например Fo_{80} , что означает: в минерале в твердом растворе содержится 80 % мол. форстерита и 20 % фаялита. Синонимы: хризолит, перидот (термин геологов США) — зеленый прозрачный железистый форстерит (а иногда и фаялит).

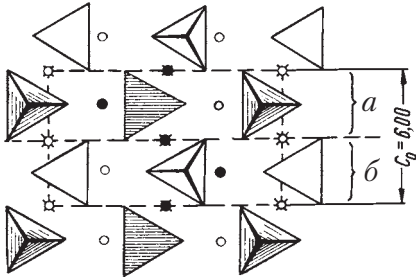


Рис. 279. Кристаллическая структура форстерита в проекции на плоскость (в схематизированном виде). Структура построена из отдельных блоков (а и б). Тетраэдры поочередно вершинами направлены вверх и вниз, причем в разных блоках расположены на разных уровнях (заштрихованные тетраэдры расположены относительно выше). Малыми кружками обозначены ионы магния

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pbnm (D_{2h}^{16})$. $a_0 = 4,77$; $b_0 = 10,28$; $c_0 = 6,00$. **Кристаллическая структура.** Структура оливина, по Брэггу и Брауну, изображена на рис. 279 и 280 в проекции на плоскость (100). Особенности ее сводятся к следующему: 1) все кислородные ионы находятся в упаковке, близкой к гексагональной плотнейшей укладке, и в пределах элементарной ячейки располагаются в двух слоях, параллельных (100); на рис. 279 один слой показан в виде заштрихованных кружков; 2) каждый ион Si окружен четырьмя кислородными ионами (изолированные тетраэдрические группировки на рис. 280 околтурены); 3) каждый ион

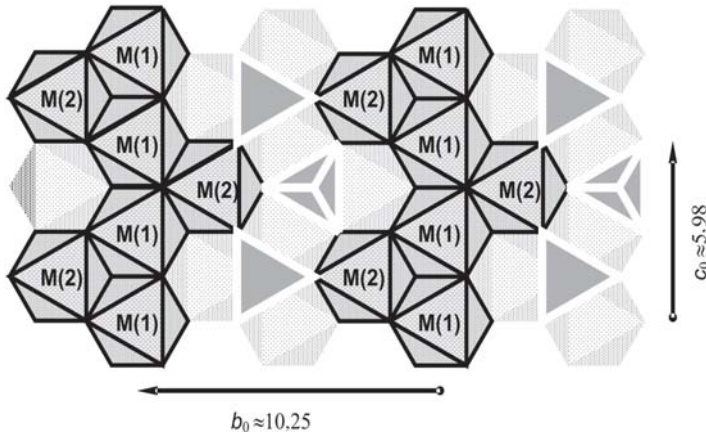


Рис. 280. Полиэдрическое изображение структуры форстерита. Два типа октаэдров, содержащих катионы магния, образуют зигзагообразные цепочки в плоскости слоев плотнейшей упаковки кислорода

Mg находится в шестерном (октаэдрическом) окружении кислородных ионов. Центрированные катионами Mg^{2+} октаэдры через общие ребра связаны в цепочки, вытянутые вдоль оси c , связь между такими цепочками в пределах слоя осуществляется через кремнекислородные тетраэдры (рис. 280), а с цепочками в смежных слоях — также через объединенные вершины октаэдров.

Облик кристаллов. Встречающиеся кристаллы имеют изометрический или слегка уплощенный облик и представляют комбинацию следующих форм (рис. 281): $\{100\}$, $\{110\}$, $\{010\}$, $\{111\}$, $\{001\}$ и др. Двойники редки, большей частью по (011) . Хорошо образованные кристаллы в пустотах (или вросшие в метаморфических породах) встречаются сравнительно редко. Обычно распространен в зернистых агрегатах.

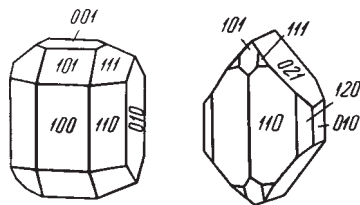


Рис. 281. Кристаллы оливина

Цвет. Чистый форстерит бесцветен; в агрегатах светло-серый до бледно-желтого, по мере возрастания содержания железа делается все более зеленым (он приобретает ложный зеленый оттенок, обязанный серпентину, развивающемуся метасоматическим путем вдоль трещинок в оливине). Прозрачен в невыветренном состоянии. **Блеск** стеклянный, сильный, на выветренной поверхности тусклый, до воскового. Показатели преломления $N_g = 1,670$, $N_m = 1,651$ и $N_p = 1,635$; с ростом содержания фаялитового компонента показатели растут.

Твердость 6–6,5. Хрупок. **Спайность** средняя или несовершенная по $\{010\}$, реже по $\{100\}$. Излом часто раковистый. **Уд. вес** 3,217–3,5 (в изоморфном ряду форстерит–фаялит форстерит обладает наименьшим удельным весом, который возрастает с увеличением содержания FeO).

Диагностические признаки. В оливиновых базальтах крупные вкрапленные зерна оливина на глаз узнаются по темной зеленовато-желтой окраске, стеклянному блеску и неровному излому. В интрузивных оливиновых горных породах характерен парагенезис с магнезиальными силикатами (серпентином, пироксенами) и хромшпинелидами.

Точно определяется в шлифах под микроскопом по оптическим константам (показателям преломления, двупреломлению и углу оптических осей). Несвежие оливины с поверхности и на глубину часто бывают замещены серпентином, что снижает их твердость, блеск и степень прозрачности. При процессах выветривания в оливине происходит окисление закисного железа, что выражается в побурении зерен.

П. п. тр. не плавится. Не растворяется в HCl. Порошок в концентрированной H_2SO_4 дает студень SiO_2 .

Происхождение и месторождения. В главной своей массе оливин имеет *магматическое* происхождение. Магнезиальные оливины не могут сосуществовать с кварцем, так как, реагируя химически, дадут пироксен —

энстатит, поэтому находки форстерита в кислых породах исключены. В горных районах встречаются целые массивы бедных кремнеземом изверженных оливиновых горных пород: 1) дунита, состоящего почти нацело из оливина с незначительной примесью хромшпинелидов; 2) перидотитов, в которых, кроме оливина, присутствуют также пироксены. Правда, в большинстве случаев оливин в них подвергся серпентинизации (последующему гидротермальному процессу изменения). Форстерит составов $Fo_{\leq 80}$ является порообразующим минералом ультраосновных магматических пород: дунитов и базальтов, а также кимберлитов.

Кроме того, нередко оливин, относящийся по видовой принадлежности к форстериту, является составной частью таких горных пород, как габбро, диабаз, базальт и туфы основных эффузивов, а также карбонатитов. Примером месторождений последнего типа является *Ковдорский* щелочно-ультраосновной массив с карбонатитами (Кольский полуостров), где форстерит с кальцитом, диопсидом и флогопитом сопровождает магнетитовые руды. Чистый форстерит чаще встречается в контактово-метасоматических породах — кальцифирах (преобразованных доломитах и известняках), например в районе ст. *Слюдянка* (Прибайкалье) в ассоциации с хондритом — $Mg_5[SiO_4]_2(OH,F)$ и флогопитом, в *Николае-Максимилиановской* копи в Назямских горах (Ю. Урал, Златоустовский район) среди голубоватого грубозернистого мрамора с клиногумитом, бруситом и др. Известны случаи образования форстерита за счет серпентинизированных ультраосновных пород, например в *Снаруме* (Норвегия), в ассоциации с магнезитом, флогопитом, гематитом и шпинелью, очевидно как результат переработки под влиянием флюида в окислительных условиях. Описаны также находки форстерита с оливином в древних вулканических выбросах Везувия на *Монте-Сомма* в сопровождении шпинели и авгита.

Крупные массивы оливиновых и оливиново-пироксеновых пород, правда, большей частью сильно серпентинизированных, распространены в различных местах Урала, Северного Кавказа, Закавказья и вдоль южной окраины Сибири. Ко многим из них приурочены месторождения хромистого железняка, иногда платины (Средний и Северный Урал).

Довольно крупные кристаллы и окатанные гальки прозрачного оливина красивого зеленого или желтовато-зеленого цвета (так называемые хризолиты) встречаются в россыпях Верхнего Египта (к востоку от *Эсне*), Индии, Бразилии и в других местах. Особой известностью пользуются ювелирного качества хризолиты с острова *Зебергед* в Красном море. В России хризолит известен в щелочно-базальтовом массиве *Кудда* (Север Средней Сибири).

Практическое значение. Маложелезистые чисто оливиновые породы, неизмененные или частично серпентинизированные, представляют высококачественное сырье для изготовления огнеупорных форстеритовых кирпичей. Так как при производстве их в условиях окислительного обжига все

железо обособляется в виде магнетита, то очень важно, чтобы в исходном сырье было минимальное количество этого элемента и чтобы отношение $MgO : SiO_2$ было близким к 2 (в молекулярном исчислении). В противном случае при обжиге наряду с форстеритом будет образовываться более богатый кремнеземом пироксен, обладающий меньшей жароупорностью. С целью компенсации закиси железа, уходящей из состава силикатной части, в обжигаемую смесь добавляется соответствующее количество магнезита.

Прозрачные, красиво окрашенные и незатронутые метаморфизмом кристаллы оливина (хризолиты) употребляются как драгоценные камни в ювелирном деле.

ФАЯЛИТ — $Fe_2[SiO_4]$. Фаяль — остров Азорского архипелага, где был впервые найден этот минерал в виде включений в глыбах на берегу моря. Является конечным членом изоморфного ряда форстерит—фаялит, а также ряда *тефроит*—фаялит (см. рис. 278).

Химический состав характеризуется резким преобладанием FeO. В чисто железистом минеральном виде содержание FeO достигает 76 %. Содержание MgO обычно не превышает нескольких процентов. Нередко в более существенных количествах содержит MnO, иногда ZnO. Наряду с FeO иногда содержится Fe_2O_3 , очевидно, как продукт частичного окисления.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. **Облик кристаллов.** Редко встречающиеся кристаллы по своему облику похожи на кристаллы оливина, иногда таблитчатые или короткопризматические.

Цвет фаялита темно-желтый до зеленовато-черного; окисленные разновидности обладают буровато-коричневой окраской. **Блеск** стеклянный, сильный, близкий к алмазному. $Ng = 1,886$, $Nm = 1,877$ и $Np = 1,835$.

Твердость 6–6,5. **Спайность** ясная по (010) и несовершенная по {100}. **Уд. вес** 4,0–4,35.

П. п. тр. сплавляется в черное магнитное стекло. В HCl разлагается с выделением студенистого кремнезема.

Происхождение и месторождения. В виде кристаллов встречается в пустотах в обсидиане (вулканическом стекле) *Йеллоустонского* парка в шт. Вайоминг (США), на Липарских островах и в других местах. Фаялит, в отличие от форстерита, может равновесно сосуществовать со свободным кремнеземом (с кварцем в том числе), потому что *ферросилит*, который должен бы получиться при их реакции, неустойчив. Так, фаялит встречается в качестве второстепенного минерала в гранитах-рапакиви *Выборгского* массива (100 км севернее Санкт-Петербурга). Фаялит (таласкит) — наиболее бедный (в весовом выражении) кремнеземом минерал из группы оливина — был встречен в жиле гранитного пегматита в виде крупных кристаллов, часто в окружении биотита, с микроклин-пертитом, альбитом, кварцем и другими минералами на берегу р. *Джаши* в бассейне р. *Талас* (Киргизский хребет). Крупные кристаллы фаялита отмечены в гранитных пегматитах хребта *Негаях* на северо-востоке России. В виде сплошных

зернистых масс фаялит известен, например, в *Мысовском* месторождении на южном берегу оз. Байкал.

3. Группа виллемита

Группа виллемита включает ортосиликаты Zn, отчасти Mn, кристаллизующиеся в тригональной сингонии. Здесь же рассмотрим и ортосиликат Be (фенакит).

ВИЛЛЕМИТ — $Zn_2[SiO_4]$. Является относительно редким минералом, лишь иногда образующим существенные скопления в зонах окисления свинцово-цинковых месторождений.

Химический состав. ZnO — 73,0 %, SiO_2 — 27,0 %. Обычно содержит также некоторые количества MnO и FeO .

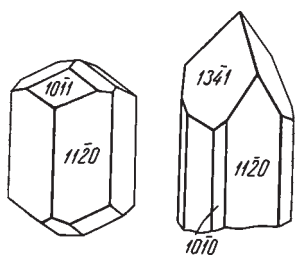


Рис. 282. Кристаллы виллемита

Сингония тригональная; ромбоэдрический в. с. L_6^3C . Пр. гр. $R3 (C_{3i}^2)$. $a_0 = 12,49$; $c_0 = 8,26$. **Кристаллическая структура** совершенно аналогична структуре фенакита. Места ионов Be заняты ионами Zn. **Облик кристаллов.** Кристаллы вообще редки (рис. 282) и образованы обычно гранями призм $\{1120\}$ и ромбоэдра $\{1011\}$. Часто наблюдается в виде щеток игольчатых кристаллов или радиально-лучистых агрегатов, а также в натечных формах в пустотах от выщелачивания.

Цвет. Бесцветный или желтовато-бурый, иногда с зеленоватым или красноватым оттенком (примесь MnO). **Блеск** стеклянный, жирный. $N_g = 1,719-1,723$ и $N_m = 1,691-1,694$.

Твердость 5–6. Хрупок. **Спайность** иногда ясная по $\{0001\}$. Излом раковистый. **Уд. вес** 3,89–4,18. Некоторые разности светятся в ультрафиолетовых лучах зеленым цветом.

Диагностические признаки. Виллемит, в отличие от похожего на него гемиморфита ($Zn_4[Si_2O_7][OH]_2 \cdot H_2O$), встречающегося в подобных же условиях и часто в сходных формах агрегатов, легче всего отличим по оптическим константам и люминесценции, а также по более высокой твердости и большему удельному весу.

П. п. тр. почти не плавится. При продолжительном прокаливании в восстановительном пламени на угле дает налет ZnO , желтый в горячем состоянии, по охлаждении белый, зеленеющий при смачивании раствором азотнокислого кобальта и последующем прокаливании в окислительном пламени. В закрытой стеклянной трубке, в отличие от каламина, не выделяет или почти не выделяет воды. В HCl порошок минерала растворяется с выделением студенистого кремнезема.

Происхождение и месторождения. Главным образом встречается в зонах окисления свинцово-цинковых сульфидных месторождений, иногда в псевдоморфозах по каламину.

Как безводное соединение, весьма вероятно, образуется при выветривании месторождений в условиях жаркого климата.

Следует отметить также как редкий случай *эндогенное* происхождение марганцовистого виллемита в известном контактово-метасоматическом месторождении *Франклин* в Нью-Джерси (США) в ассоциации с цинкитом, франклинитом и другими минералами цинка.

Число известных до сих пор месторождений, в которых был встречен виллемит, очень ограничено (не больше 12–15). В России отмечен в *Кадаинском* руднике под Нерчинском (Восточное Забайкалье). В значительных количествах он был найден в зонах окисления свинцово-цинкового месторождения *Брокен-Хилл* (Австралия), а также в месторождении *Кумьш-Тэг* в Киргизском хребте (Средняя Азия).

Практическое значение. Виллемит в редких случаях приобретает широкое развитие и имеет самостоятельное промышленное значение как цинковая руда. Применяется также для изготовления флюоресцирующих экранов в электроннолучевых трубках и других приборах.

ФЕНАКИТ — $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$. От греч. *фенакис* — обманщик; название это дано в связи с тем, что бесцветные его разности в обломках почти не отличимы от кварца. Принадлежит к числу сравнительно редких минералов.

Химический состав. BeO — 45,5 %, SiO_2 — 54,5 %. Химические анализы показывают присутствие в нем в очень незначительных количествах MgO , CaO , Al_2O_3 и Na_2O .

Сингония тригональная, ромбоэдрический в. с. I_6^3C . Пр. гр. $R3(C_3^2)$. $a_0 = 12,43$; $b_0 = 8,22$. Структура фенакита такова, что кремниевые и бериллиевые тетраэдры связаны вершинно и составляют каркас. Облик кристаллов ромбоэдрический, короткостолбчатый. Обычные формы: призма $\{1120\}$ с ромбоэдрами $\{1011\}$, $\{1341\}$ и др. (рис. 283). Двойники прорастания по $\{1010\}$ встречаются часто. Обычно распространен в виде вросших в породу кристаллов, иногда в виде друз в пустотах.

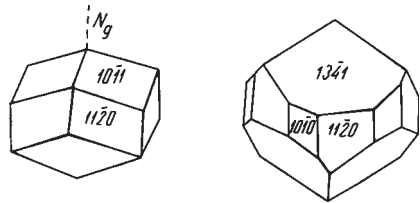


Рис. 283. Кристаллы фенакита

Цвет. Прозрачный, бесцветный или слабо окрашен в винно-желтый, иногда розовый, редко бурый цвет. **Блеск** стеклянный, жирный. $N_g = 1,670$ и $N_m = 1,654$.

Твердость 7,5. **Спайность** несовершенная по $\{1120\}$. Излом раковистый. **Уд. вес** 2,96–3,0.

Диагностические признаки. Для кристаллов фенакита характерен ромбоэдрический или короткостолбчатый облик, отличающий их от призматических кристаллов берилла. По сравнению с последним фенакит обладает также несколько большим удельным весом. От хризоберилла его отличают, наоборот, несколько меньшая твердость, меньший удельный вес,

меньший коэффициент преломления и иная форма кристаллов (у фенакита характерно отсутствие пинакоида).

П. п. тр. не плавится. В кислотах не растворяется. В сплаве фосфорной соли, медленно растворяясь, оставляет скелет кремнезема.

Происхождение и месторождения. Условия нахождения и парагенезис минералов говорят о том, что фенакит образуется при участии флюидов. Большею частью встречается в *пегматитовых* образованиях в генетической связи с кислыми глубинными изверженными породами. В ассоциации с ним наблюдаются: берилл (изумруд), хризоберилл, топаз, полевые шпаты, слюды, кварц и др.

Впервые был найден в начале прошлого столетия на Урале в районе нынешнего поселка *Мальшево*. Кристаллы фенакита нередко являются спутником или «предвестником» изумрудов и встречаются среди слюдяных сланцев, достигая иногда в поперечнике 10 см. Часто ассоциирует с бериллом и распределен очень неравномерно, скопляясь в определенных местах. Затем в виде мелких кристаллов встречается в гранитных пегматитах в ассоциации с амазонитом, топазом и другими минералами. В некоторых грейзеновых месторождениях в ассоциации с кварцем, топазом, флюоритом и иногда берtrandитом дает скопления, могущие служить рудой на бериллий, например: *Ермаковское* (Бурятия) и *Вознесенское* (Приморье).

Из иностранных месторождений отметим месторождения в *Крагерё* в Телемаркене (Норвегия), где встречались крупные призматические кристаллы и двойники вместе с кварцем и альбитом. В пегматитах *Вольни* (Украина) отмечен в виде присыпок на кристаллах калишпата.

Практическое значение невелико ввиду незначительности его скопленений, но вместе с бериллом может добываться как бериллиевая руда. Прозрачные нежноокрашенные разности используются для ювелирных целей. Любопытно, что цвет фенакита весьма неустойчив: часто фенакит красивой окраски (в момент добычи) через несколько месяцев от действия солнечных лучей полностью обесцвечивается.

4. Группа топаза

Топаз среди силикатов является единственным представителем переходной кристаллической структуры между гексагональным типом плотнейшей упаковки (оливин) и кубическим (кианит). Структура его характеризуется четырехслойной плотнейшей упаковкой (по классификации Н. В. Белова).

ТОПАЗ — $\text{Al}_2[\text{SiO}_4][\text{F,OH}]_2$. Название происходит от о. Топазос в Красном море.

Химический состав. Al_2O_3 — 48,2–62,0 %, SiO_2 — 28,2–39 %, F — 13–20,4 %, H_2O — до 2,45 %. Для топаза, не содержащего OH, должно быть (в %): Al_2O_3 — 55,4, SiO_2 — 32,6, F — 20,7; сумма 108,7, а за вычетом O (=F₂) 8,7 равна 100 %. Отношение F : OH в топазах обычно составляет около

3 : 1, обнаружены и экземпляры с преобладанием (ОН) над F, относящиеся к *гидроксилтопазу*. Часто содержит газопоглощающие включения.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pbnm (D_{2h}^{16})$. $a_0 = 4,641$; $b_0 = 8,783$; $c_0 = 8,378$. **Облик кристаллов.** Хорошо образованные кристаллы встречаются исключительно в пустотах. Как правило, они отличаются богатством и совершенством своих граней и иногда своими относительно большими размерами (известны кристаллы до 25–32 кг весом). Преимущественно распространены призматические формы кристаллов с преобладанием форм $\{110\}$; $\{120\}$, $\{021\}$, $\{041\}$, пинакоида $\{001\}$, дипирамид $\{111\}$, $\{223\}$ и др. (рис. 284).

Цвет. Бесцветные, водяно-прозрачные разности сравнительно редки. Большой частью бывает окрашен в светлые оттенки желтого, винно-желтого, соломенно-желтого, голубого, фиолетового, зеленого, розового, изредка красного цвета. При продолжительном действии солнечных лучей окраска часто бледнеет. **Блеск** стеклянный. $Ng = 1,618-1,638$, $Nm = 1,610-1,631$ и $Np = 1,607-1,629$.

Твердость 8. Спайность совершенная по $\{001\}$. Излом не по спайности раковистый. **Уд. вес** 3,52–3,57.

Диагностические признаки. Довольно легко узнается по облику кристаллов, а по высокой твердости отличается от похожих на него минералов. В плотных зернистых массах бывает похож на кварц, от которого отличается наличием спайности и большей твердостью.

П. п. тр. не плавится, но при сильном прокаливании становится мутным. Лишь мутные или непрозрачные разности, содержащие обильные включения жидкостей и газов, при нагревании вспучиваются. Дает реакцию на F с фосфорной солью в закрытой трубке. Порошок предварительно прокаленного топаза, смоченный азотнокислым кобальтом, при последующем сильном прокаливании окрашивается в синий цвет (реакция на Al). Разлагается фосфорной солью с выделением скелета SiO_2 .

Происхождение и месторождения. Встречается в миаролитовых пустотах главным образом среди кислых изверженных горных пород (гранитов, риолитов) и особенно в *пегматитовых* жилах. В виде мельчайших включений обнаруживается в контактовых ореолах вокруг интрузивных массивов, изредка в боковых породах рудных месторождений. В ассоциации с ним часто наблюдаются флюорит, турмалин, дымчатый кварц, берилл, касситерит, полевые шпаты, а в *грейзенах* — такие минералы, как слюды, касситерит, вольфрамит, иногда сульфиды и др. Были установлены

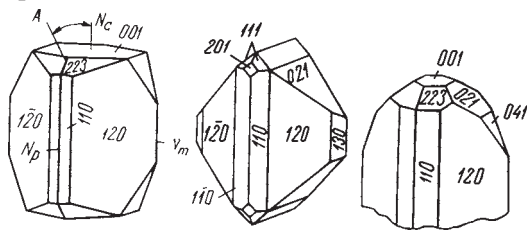


Рис. 284. Кристаллы топаза. Слева — из Алабашки (Урал), посередине — из Адун-Чолона (Забайкалье), справа — из Ильменских гор (Урал)

псевдоморфозы топаза по полевому шпату, кварцу и др. При наложении последующих гидротермальных процессов топаз иногда переходит в тонкочешуйчатый агрегат мусковита. В других случаях наблюдаются лишь фигуры вытравления на гранях.

Иногда наблюдается в *гидротермальных* жилах среди сланцев, гнейсов и других пород. Характерно, что топазы гидротермального происхождения богаче гидроксидом, замещающим фтор. Встречающиеся кристаллы имеют длиннопризматический облик и нередко обладают розовым цветом.

При выветривании месторождений топаз почти не поддается химическим изменениям и потому обычно встречается в хорошо сохранившихся кристаллах вместе с кварцем и бериллом среди полностью разрушенных и превращенных в глинистые продукты сопровождающих его минералов. Этим же объясняются его находки в россыпях в виде окатанных галек (вблизи коренных месторождений).

В России топазы встречаются главным образом в пегматитовых жилах в связи с гранитными интрузивами на Урале, Волыни, в Восточной и Северо-Восточной Сибири.

На Урале в свое время большой известностью пользовался район минеральных копей *Мурзинки, Алабашки, Южаковой* и др. (к северо-востоку от Екатеринбурга), где в «занорышах» (миаролитовых пустотах) пегматитовых жил встречались замечательные друзы кристаллов ортоклаза, мориона, дымчатого горного хрусталя, синеватого и нежно-голубого топаза, лепидолита, альбита и др.

В *Ильменских* горах (Ю. Урал) в XVIII и в начале XIX столетий в пегматитовых жилах гранито-гнейсовой полосы был заложен ряд копей для добычи кристаллов топаза, считавшихся в то время лучшими.

В районе рр. *Каменки* и *Санарки* (Кочкарский район Ю. Урала) в золотоносных россыпях попутно добывались вместе с другими самоцветами гальки топазов розового, фиолетового и винно-желтого цвета.

На Украине в *Волыни* вскрыты пегматитовые жилы с уникальными топазами дымчатого и слегка винно-желтого цвета. Были встречены экземпляры до центнера.

Из иностранных месторождений наибольшей известностью пользуются бразильские: в провинции *Минас-Жерайс* в округе *Минас-Новас*. В зоне выветривания и в россыпях здесь издавна добываются топазы желтовато-красного и винно-желтого цвета, иногда прозрачные бесцветные.

Практическое значение. Прозрачные красиво окрашенные кристаллы или гальки топазов употребляются как драгоценные камни. Высоко ценились желтые, а также синеватые, розоватые и бесцветные уральские и сибирские топазы.

5. Группа кианита

В этой группе объединены три отличающиеся по структурным особенностям модификации одного и того же по составу вещества с одина-

ковой эмпирической формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, или Al_2SiO_5 , носящие названия: кианит (или дистен), андалузит и силлиманит. Фазовая диаграмма для этого состава приведена ранее (см. рис. 7).

Характерной особенностью кристаллических структур этих соединений является то, что среди ионов Al в каждой структуре устанавливаются два сорта: половина их всегда входит в структуру с координационным числом 6, другая же половина имеет разные координационные числа: 6 (для кианита), 5 (для андалузита) и 4 (для силлиманита).

КИАНИТ — $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$, или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. От греч. *кианос* — синий. Синоним: дистен (*ди* — двойко, *стенос* — сопротивляющийся; имеется в виду существенное различие в твердости в двух направлениях). **Химический состав.** Al_2O_3 — 63,1 %, SiO_2 — 36,9 %. В виде изоморфной примеси обычно присутствуют Fe_2O_3 — до 1–2 %, иногда до 7 %, Cr_2O_3 — до 1,8 % и в незначительных количествах CaO, MgO, FeO, TiO_2 . Согласно спектральным анализам присутствуют также Ga, Co, K и некоторые другие элементы. Под микроскопом в тонких шлифах обычно содержит мельчайшие включения посторонних минералов.

Сингония триклинная; пинакоидальный в. с. Пр. гр. $P\bar{1}(C_1)$. $a_0 = 7,09$; $b_0 = 7,72$; $c_0 = 5,56$; $\beta = 90^\circ 05'$, $\beta = 101^\circ 02'$, $\gamma = 106^\circ 44'$. **Облик кристаллов.** Кианит обычно наблюдается в длинных столбчатых по оси *c*, часто уплощенных, досковидных кристаллах (рис. 285). Главнейшими формами являются пинакоиды $\{100\}$, $\{010\}$ и $\{110\}$. Двойники встречаются очень часто. Двойниковой плоскостью служит обычно (100), а двойниковой осью — перпендикуляр к ней. Они легко узнаются по входящим углам. Встречаются также двойники, в которых индивиды пересекаются под углом, близким к 60° . Иногда наблюдаются сростки радиально расходящихся кристаллов.

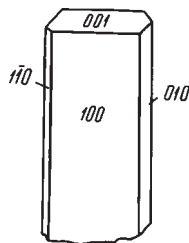


Рис. 285.
Кристалл
кианита

Цвет кианита голубой, синий (различной интенсивности), иногда зеленый, желтый, реже он бесцветный, редко черный. **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности иногда перламутровый. $N_g = 1,728$, $N_m = 1,722$, $N_p = 1,713$.

Твердость в различных направлениях неодинакова, что весьма характерно для кианита (дистена): на грани (100) параллельно удлинению кристалла — 4–4,5, в поперечном направлении — 6; на гранях (010) и (110) — 7. Хрупок. **Спайность** по $\{100\}$ совершенная, по $\{010\}$ менее совершенная; по $\{001\}$ отдельность. **Уд. вес** 3,56–3,68 (колеблется в зависимости от количества включений). Он существенно больше, чем андалузита и силлиманита, что находится в соответствии с плотностью упаковки ионов в кристаллической структуре.

Диагностические признаки. Легко узнается по голубой или синей окраске, неоднородной твердости и нахождению в кристаллических, главным образом слюдистых сланцах.

П. п. тр. не плавится. В HCl не растворяется. С раствором азотнокислого кобальта предварительно прокаленный порошок (белого цвета) после сильного повторного прокаливания приобретает темно-синюю окраску.

Происхождение и месторождения. Кианит, как показывает сравнительное изучение условий его нахождения в кристаллических сланцах, преимущественно образуется в процессе метаморфизма богатых глиноземом пород в обстановке весьма высоких давлений, т. е. на значительных глубинах в земной коре.

В ассоциации с кианитом кроме слюд довольно часто встречаются корунд (иногда в значительных количествах), турмалин, иногда рутил, ставролит, андалузит и другие минералы, образующиеся в метаморфических породах.

Нередко наблюдаются явления замещения кристаллов кианита слюдой, иногда пиррофиллитом, очевидно под действием кремнекислых щелочных растворов. Обнаруживается в параморфозах по андалузиту. Интересно отметить, что кианит со ставролитом образует иногда правильные сростания.

Как химически устойчивый минерал, кианит при выветривании горных пород переходит в россыпи.

Ряд крупных месторождений кианитсодержащих кристаллических сланцев известен в северо-западной части России, например *Шууртское* месторождение в Западных Кейвах (Кольский полуостров). По окраске, морфологическим признакам и ассоциации минералов наблюдается несколько разновидностей кианита. Голубой кианит в виде крупных столбчатых кристаллов (до 20–30 см в длину) рассеян в кианит-ставролитовых сланцах. Местами эти породы обогащены силлиманитом и кордиеритом.

На Ю. Урале известностью пользуется сравнительно небогатое *Борисовское* месторождение (в Кочкарском районе) в парагонитовых сланцах, залегающих среди гранитного массива и прорезанных жилами гранита, аплита и пегматитов. В зонах контакта сланцев с гранитами кианит отсутствует (высокие температуры). Иногда он встречается в ассоциации с шерлом. Линзы кианитсодержащих сланцев образуют постепенные переходы в «пустые», т. е. не содержащие его, сланцы. В районе развиты россыпи с содержанием кианита до 7%; из них он извлекается промывкой.

Из иностранных месторождений отметим крупные залежи почти сплошных кианитовых пород в Северной Индии, особенно *Ланеа-Буру*, затем в Северной Каролине (США), где месторождения кианита приурочены к мощной полосе метаморфических пород; интродуцированных габбро, диоритами, гранитами, пегматитами, кварцевыми жилами. Полагают, что кианит образовался при воздействии на вмещающие породы глубинных флюидов.

Практическое значение. Породы, содержащие кианит, андалузит и силлиманит, являются важным для промышленности высокоглиноземистым

сырьем. Эти минералы обладают свойством разлагаться в процессе обжига при высоких температурах с образованием муллита ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) со спутанно-волоконистой структурой и кристобалитового стекла. Муллиту свойственны высокая огнеупорность, механическая прочность, химическая инертность по отношению к кислотам и щелочам и даже по отношению к HF. Поэтому кианитовые, андалузитовые и силлиманитовые породы или их концентраты применяются при производстве высококачественных фарфороподобных огнеупорных и кислотоупорных изделий (керамики), обладающих существенными преимуществами перед кварцевыми и другими огнеупорными материалами, а также при производстве специальных изоляторов, запальных свечей, тиглей для литья стали, трубок для пирометров и т. д. Вредной примесью является окись железа (выше 2 %). Отметим также, что электрометрическим методом из минералов группы кианита непосредственно получается кремнево-алюминиевый сплав — силумин.

АНДАЛУЗИТ — $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$. Название происходит от провинции Андалузия в Испании.

Химический состав тот же, что и кианита; часто небольшое содержание Fe_2O_3 . *Виридин* — марганецсодержащая разновидность (до 7 % Mn_2O_3).

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pnmm(D_{2h}^{16})$. $a_0 = 7,76$; $b_0 = 7,90$; $c_0 = 5,56$.

Облик кристаллов крупнопризматический с сечением, близким к квадратному, столбчатый.

Главные формы: ромбические призмы $\{110\}$ $\{101\}$, пинакоид $\{001\}$, и др. Типичный кристалл показан на рис. 286. В углисто-глинистых сланцах иногда встречаются индивиды с оригинальным внутренним строением, получившие название хиастолита; они являются параморфозами параллельно-шестоватых агрегатов кианита по секториальным кристаллам андалузита. Захваченное при росте кристаллов углистое или глинистое вещество располагается по определенным кристаллографическим направлениям: в поперечном разрезе в виде черного креста (рис. 287), а в продольных — в виде параллельных длине кристалла полос на белом или сером общем фоне (на рисунке цвета показаны наоборот). Двойники не наблюдались. Встречается также в лучисто-шестоватых и зернистых агрегатах.

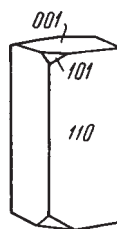


Рис. 286. Кристалл андалузита



Рис. 287. Поперечные сечения хиастолита

Цвет. Редко бесцветный; обычно окрашен в серый, желтый, бурый, розовый, красный и темно-зеленый (марганцовистая разновидность) цвет. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,639-1,647$, $N_m = 1,633-1,644$ и $N_p = 1,629-1,640$.

Твердость 7–7,5. **Спайность** по {110} ясная. Излом неровный, занозистый. **Уд. вес** 3,1–3,2.

Диагностические признаки. Для кристаллов характерны почти прямоугольные призматические формы с призматической спайностью. По высокой твердости отличается от многих других силикатов, похожих на него по цвету, а под микроскопом — по оптическим константам.

П. п. тр. не плавится. Разлагается с образованием муллита при температурах свыше 1380°. В кислотах не разлагается. С азотнокислым кобальтом дает реакцию на Al.

Происхождение и месторождения. Андалузит нередко распространен как контактово-метаморфический минерал в глинистых или углисто-глинистых сланцах, а также в измененных эффузивных породах, особенно в генетической связи с интрузивами гранитов. Реже встречается в гнейсах и слюдяных сланцах в ассоциации с гранатом, корундом, кианитом и др.

Хиастолит красно-бурой окраски, представляющий минералогический интерес, встречается в слюдяном сланце в районе *Александровского* прииска, около д. Манково (Нерчинский округ, Забайкалье), а желто-серого цвета — по берегам р. Аргуни. На гребне горы *Азау-Гетчегет-Карабаши* (Приэльбрусье) в составе кварц-мусковитовых сланцев андалузит образует кристаллы телесного цвета.

На территории Казахстана распространены многочисленные андалузитсодержащие «вторичные кварциты», образовавшиеся в результате контактово-пневматолитического метаморфизма кислых эффузивных горных пород. Наиболее значительным является месторождение *Семиз-Бугу*. Центральные части месторождения сложены чисто корундовыми и мусковито-корундовыми залежами, постепенно переходящими к периферии в андалузитовые породы с рутилом, мусковитом, диаспорой, пирофиллитом, иногда топазом, в свою очередь, сменяющиеся андалузитсодержащими кварцитами. Содержание андалузита вблизи корундовых тел достигает 90–95 %, а в андалузитсодержащих кварцитах — 18 %.

Пользуются известностью замечательные кристаллы хиастолита с горы *Хоуден* (Южная Австралия).

Крупнейшее месторождение андалузита Уайт-Маунтин известно в Калифорнии. Здесь очень богатая андалузитом (85 %) порода залегает в виде линз и гнезд в андалузитсодержащих кварцитах среди кварцево-серицито-турмалиновых сланцев. Образование андалузита связывают с переработкой эффузивных порфиров под влиянием гранитной магмы.

О практическом значении было сказано выше (см. кианит).

СИЛЛИМАНИТ — $Al[AlSiO_5]$. **Химический состав** тот же, что и кианита. Обычно устанавливается содержание Fe_2O_3 до 2–3 %.

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pbnm (D_{2h}^{16})$. $a_0 = 7,43$; $b_0 = 7,58$; $c_0 = 5,74$. **Кристаллическая структура**, по Н. В. Белову, характеризуется тем, что анионный комплекс $[AlSiO_5]$ здесь пред-

ставлен лентой, состоящей из двух рядов тетраэдров, примыкающих вершинами друг к другу, но повернутых друг относительно друга на 180° , причем эти вершины являются общими для каждого двух тетраэдров — AlO_4 и SiO_4 . **Облик кристаллов** игольчатый, без концевых граней. Грани призм пояса $[001]$ сильно исштрихованы. Наблюдается в плотных лучистых массах, волокнистых агрегатах и в виде микроскопических волосовидных, часто изогнутых включений в других минералах (в кварце и полевых шпатах).

Цвет силлиманита серый, светло-бурый, бледно-зеленый. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,677$, $N_m = 1,658$ и $N_p = 1,657$.

Твердость 7. Спайность по пинакоиду $\{010\}$ совершенная. **Уд. вес** 3,23–3,25.

Диагностические признаки. Характерны игольчатые, шестоватые и волосовидные формы кристаллов. От андалузита, с которым он нередко встречается совместно, отличается по оптическим свойствам.

П. п. тр. не плавится. При температуре около $1545^\circ C$ разлагается с образованием муллита. В кислотах не растворяется. Реакция на Al.

Происхождение и месторождения. Как высокотемпературный контактово-метаморфический минерал встречается часто непосредственно на контакте с изверженными породами и даже в самих изверженных породах в качестве продукта реакции с обломками богатых глиноземом пород, захваченными при внедрении. Встречается также в кристаллических сланцах как более ранний минерал, иногда совместно с андалузитом, шпинелью, кордиеритом, корундом и др.

Большие месторождения сплошных масс силлиманита (до 85 %) в виде крупных линз и гнезд в кристаллических сланцах известны в Индии: *Хазу-Хиллс* и *Пипра*. Образовались они в результате воздействия на сланцы пневматолитовых агентов, генетически связанных с интрузией турмалино-мусковитового гранита. На территории России силлиманит известен в *Кяхтинском* месторождении (Зап. Забайкалье).

О практическом значении см. *кианит*.

6. Группа ставролита

Из минералов, относящихся к этой группе, рассмотрим минералы, ныне объединяемые в отдельную группу хлоритоида, а ранее рассматривавшиеся среди хрупких слюд благодаря внешнему сходству, и ставролит, который по своим свойствам и условиям нахождения близок к минералам предыдущей группы.

ХЛОРИТОИД — $(Fe, Mg, Mn)_2Al_4[SiO_4]_2O_2[OH]_4$. Назван по внешнему сходству с минералами группы хлорита. Выявлены Mg-доминантный аналог хлоритоида *магнезиохлоритоид* и Mn-доминантный *оттрелит*.

Химический состав. Данные анализов показывают следующие колебания: FeO — 26–28 %, MgO — 2–4 % (до 12 % в магнезиохлоритоиде), Al_2O_3 — 39–41 %, SiO_2 — 24–26 %, H_2O — 7–8 % Примеси: CaO (до 1,38 %), MnO (обычно до 9 %, до 12,6 % в оттрелите).

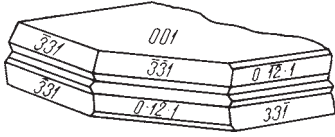


Рис. 288. Двойник хлоритоида

Облик кристаллов пластинчато-гексагональный. Хорошо образованные кристаллы редки. Двойники довольно часты (рис. 288). Обычно распространен в листоватых и кривоскорлуповатых агрегатах.

Цвет хлоритоида желтый с зеленоватым оттенком, иногда черновато-зеленый до черного. Просвечивает только в тонких пластинках. **Черта** зеленовато-белая, серая. **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности иногда слабый перламутровый. $Nm = 1,72-1,77$.

Твердость 5–6. Хрупок. **Спайность** совершенная по $\{001\}$. Фигуры удара и давления как у маргарита (т. е. обратные фигурам для слюд). **Уд. вес** 3,4–3,6.

Диагностические признаки. От похожих на него хлоритов и хрупких слюд отличается высокой твердостью, хрупкостью и оптическими константами.

П. п. тр. с трудом сплавляется в черновато-серое слабомагнитное стекло. HCl не действует; концентрированная H_2SO_4 вполне разлагает.

Происхождение и месторождения. В ассоциации с корундом, диаспормом, хлоритами, кварцем и другими минералами встречается в некоторых контактово-матасоматических месторождениях среди мраморов, но чаще в слюдяных и глинистых сланцах, иногда в столь существенных количествах, что сланцы называются хлоритоидными. Под названием баритофиллит первоначально был описан в местности *Косой Брод* (Мраморский завод в Екатеринбургской области, Ср. Урал). Магнезиохлоритоид обнаружен в кварцевых жилах с тальком, хлоритом и кианитом в массиве *Гран-Парадизо* в Западных Альпах (Италия). Оттрелит с кварцем, хлоритом, пирофиллитом, рутилом и гематитом найден в *Отмпре* (Бельгия). Хлоритоидные сланцы имеют широкое распространение среди кристаллических сланцев. Хлоритоид образуется в ранних стадиях регионального метаморфизма пород, до появления ставролита: в более сильно метаморфизованных породах не наблюдается.

СТАВРОЛИТ — $(Fe^{2+}, Mg, Zn)_2Al_9[(Si, Al)O_4]_4O_4[OH]_2$ или упрощенно $Fe[OH]_2 \cdot 2Al_2SiO_5$. Назван по форме часто встречающихся крестообразных двойников (от греч. *ставрос* — крест).

Химический состав. FeO — 15,8 %, Al_2O_3 — 55,9 %, SiO_2 — 26,3 %, H_2O — 2,0 %. Fe^{2+} замещается Mn^{2+} , иногда в значительных количествах.

Сингония ромбическая: ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $C_{2v}(D_{2h}^{17})$. $a_0 = 7,81$; $b_0 = 16,59$; $c_0 = 5,64$. **Кристаллическая структура** координационная с чертами слоистой. Двухвалентное железо и магний,

как и кремний, находятся в тетраэдрах. **Облик кристаллов.** Кристаллы обычно имеют вид коротких и толстых призм. Наблюдаются преимущественно следующие формы: призмы $\{110\}$, иногда $\{101\}$ и пинакоиды $\{001\}$ и $\{010\}$ (рис. 289). Двойники очень характерны (рис. 289) и напоминают прямоугольный — по (032) или косо́й — по (232) крест. Изредка встречается в виде неправильных зерен.

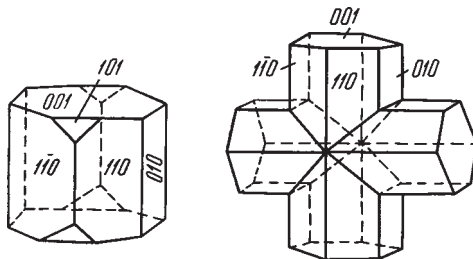


Рис. 289. Кристалл и двойник ставролита по (032)

Цвет ставролита красно-бурый до буровато-черного. Редко прозрачен. **Блеск** стеклянный. $Ng = 1,746$, $Nm = 1,741$ и $Np = 1,736$.

Твердость 7–7,5. **Спайность** по $\{010\}$ ясная. Излом неровный. **Уд. вес** 3,65–3,77 (колеблется в зависимости от включений посторонних минералов).

Диагностические признаки. Легко узнается по цвету и характерным формам кристаллов, особенно двойников.

П. п. тр. не плавится, за исключением разностей, богатых марганцем, легко сплавляющихся в черное магнитное стекло. В кислотах не растворяется. Лишь H_2SO_4 частично разлагает его.

Происхождение и месторождения. Ставролит, как относительно высокотемпературный минерал, является весьма характерным минералом некоторых кристаллических сланцев, образовавшихся в результате регионального, реже контактового метаморфизма. Часто встречается в породах, богатых кремнеземом и железом, в ассоциации с гранатами, андалузитом, кордиеритом, слюдами, магнетитом, брукитом и др.

Химически довольно стойкий минерал. Наблюдались превращения в зеленую слюду и хлориты, очевидно в результате наложения последующих гидротермальных процессов. Встречается в россыпях.

На перечислении многочисленных мест нахождения останавливаться не будем. Укажем лишь, что в пределах России встречается в сланцах горы *Таганай* (Ю. Урал), а также в россыпях по рр. *Санарке* и *Каменке* (Кочкарский район), в *Кейвах* (Кольский полуостров) в кианит-мусковит-ставролитовых сланцах, в районе оз. Байкал и в других местах. **Практическое значение** приобрел в последнее время, обнаружены хорошие показатели этого минерала при употреблении его в качестве флюса для плавки железных руд.

7. Группа граната

Сюда относится обширная группа минералов с общей формулой $A_3B_2[SiO_4]_3$, где $A = Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca$ и $B = Al, Fe^{3+}, Cr$ и Ti^{4+} . Среди них особенно многочисленны минеральные виды двух подгрупп.

Альмандиновый ряд (пиральситы) — $(Mg, Fe, Mn)_3Al_2[SiO_4]_3$:

- пироп — $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$;
- альмандин — $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$;
- спессартин — $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$.

Андрадитовый ряд (уграндиты) — $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$:

- гроссуляр — $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$;
- андрадит — $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$;
- уваровит — $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$.

Так как все они кристаллизуются в одном структурном типе и имеют много общих свойств, мы дадим общее их описание.

ГРАНАТЫ (формулы см. выше). *Granatus* по-латыни — подобный зернам. Название дано по сходству цвета первоначально изученных кристалликов граната с цветом зернышек в плодах гранатового дерева. «Вениса» — старое русское название гранатов. Происхождение названий отдельных минеральных видов различно.

Пироп — от греч. *пиропос* — подобный огню; назван за его темно-красный цвет.

Альмандин — искаженное название местности Алабанда (Испания), где в старые времена гранили камни («алабандская вениса» Плиния).

Спессартин — по местности Спессарт в Баварии.

Гроссуляр — так была названа бледно-зеленая разность (по ботаническому названию крыжовника); в 1790 г. она была открыта акад. Э. Лаксманом по р. Вилуй (Восточная Сибирь).

Андрадит — по имени португальского минералога д'Андрада, описавшего в 1800 г. марганцево-железистый гранат. *Демантоид* — прозрачная зеленая разность андрадита (в россыпях р. Бобровки на Урале).

Уваровит — в честь министра Уварова; открыт на Урале (анализ был произведен акад. Г. И. Гессом в 1832 г.).

Шорломит является богатой титаном разновидностью андрадита, а гессонит — железистая разновидность гроссуляра коричневого цвета из Цейлона.

Химический состав. Теоретический состав главных минеральных видов приведен в табл. 16.

Mg и Fe²⁺, а также Fe³⁺ и Mn²⁺ в рассматриваемой группе минералов неограниченно заменяют друг друга, давая любые соотношения, но магнизиально-марганцовистый гранат редок. Что касается трехвалентных элементов, то они могут широко заменять один другой. Правда, хромсодержащие гранаты в природе встречаются очень редко.

Из примесей в незначительных количествах иногда присутствуют K₂O, Na₂O, а также P₂O₅, V₂O₅, ZrO₂, BeO и др.

Сингония кубическая, гексооктаэдрический в. с. $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$. Пр. гр. $Ia\bar{3}d(O_h^{10})$. $a_0 = 11,51$ (для альмандина); 11,59 (для гроссуляра); 11,83 (для андрадита). Кристаллы вообще чрезвычайно характерны для гранатов.

Облик кристаллов. Наиболее распространенной является форма ромби-

Таблица 16

Химический состав гранатов (в вес. %)

Минералы	MgO	FeO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
Пироп	29,8	—	—	—	25,4	—	—	44,8
Альмандин	—	43,3	—	—	20,5	—	—	36,2
Спессартин	—	—	43,0	—	20,6	—	—	36,4
Гроссуляр	—	—	—	37,3	22,7	—	—	40,0
Андрадит	—	—	—	33,0	—	31,5	—	36,5
Уваровит	—	—	—	33,5	—	—	30,6	35,9

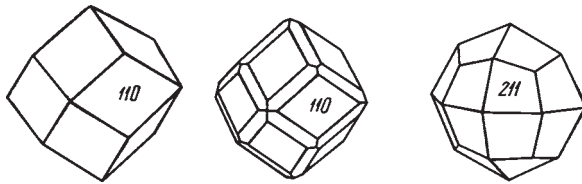


Рис. 290. Кристаллы граната (обычно распространенные)

ческого додекаэдра {110} (рис. 290), реже в комбинации с тетрагон-триоктаэдром {211}. Последняя форма может быть представлена и самостоятельно, причем грани бывают покрыты штрихами, параллельными длинной диагонали. Крайне редко встречаются грани куба или октаэдра. Двойники срастания по (210) представляют также большую редкость. **Агрегаты.** Часто встречаются в виде сплошных зернистых масс.

Цвет гранатов варьирует весьма широко. Бесцветные прозрачные разновидности (свободный от примесей железа и хрома *пироп* или совершенно безжелезистый *гроссуляр*) — редки. Наиболее обычные цвета различных минералов приведены в табл. 17. Гранаты синего цвета не встречаются.

Хромсодержащие гранаты обычно окрашены в ярко-зеленый цвет, а иногда, при малом содержании хрома, — в красный. В зеленый цвет иногда окрашены и некоторые прозрачные разновидности андрадита (демантоид). **Блеск** жирный, стеклянный, иногда близкий к алмазному (андрадит) или алмазный до смоляного (шорломит). Показатели преломления главных минеральных видов приведены в табл. 15. Они увеличиваются по мере увеличения содержания FeO, Fe₂O₃ и TiO₂.

Твердость 6,5–7,5. Более высокой твердостью обладают альмандин, пироп и спессартин (7–7,5). **Спайность** несовершенная по (110), обычно отсутствует. Излом неровный. **Уд. вес** 3,5–4,2 (см. табл. 17).

Диагностические признаки. Макроскопически легко узнаются по характерному облику кристаллов, жирному блеску, высокой твердости и сравнительно большому удельному весу.

П. п. тр., за исключением хромовых гранатов, более или менее легко плавятся, особенно андрадит и близкие по составу к нему разновидности.

Физические свойства гранатов

Минерал и состав	Уд. вес	Цвет	N
Пироп – $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$	3,51	Темно-красный, фиолетово-красный, зеленый	1,705
Альмандин – $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$	4,25	Красный, розовый, буро-красный, черный	1,830
Спессартин – $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$	4,18	Темно-красный, оранжево-желтый, бурый	1,800
Гроссуляр – $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$	3,53	Медово-желтый, бледно-зеленый, бурый, красный	1,735
Андрадит – $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$	3,75	Зеленоватый, буро-красный, черный	1,895
Уваровит – $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$	3,52	Изумрудно-зеленый	1,870
Шорломит – $Ca_3(Al,Fe,Ti)_2[(Si,Al)O_4]_3$	3,88	Черный, буровато-черный	2,0

При сплавлении дают шарики, окрашенные в различные цвета. Железистые разновидности при этом становятся магнитными. С бурой и фосфорной солью многие из них реагируют на Fe, Mn и Cr. В HCl лишь андрадит растворяется с большим трудом, выделяя студенистый кремнезем. Остальные разлагаются только после сплавления.

Происхождение и месторождения. Из уграндитов наибольшим распространением пользуются гранаты *контактово-метасоматического* происхождения, возникающие в результате реакций преимущественно кислых магм с карбонатными породами (известняками и доломитами) в условиях сравнительно высоких температур. Нередко встречаются в виде сплошных масс (гроссуляр и андрадит) или входят в состав скарнов, состоящих главным образом из известковистых силикатов: диопсида, геденбергита, эпидота, везувиана, иногда волластонита, актинолита, хлоритов и др. Андрадитовые скарны обычно сопровождают магнетитовые месторождения контактового происхождения: гора *Магнитная*, гора *Высокая*, гора *Благодать* (Урал), *Дашкесан* (Азербайджан) и др. Гроссуляр преобладает в маложелезистых известковых скарнах, как, например, *Синереченское* месторождение (Приморье), а также в скарноподобных кислых метасоматитах по ультраосновным породам (в родингитах), совместно со светлоокрашенными диопсидом и везувианом. Примером проявлений подобного типа являются родингитовые жилы в *Баженовском* месторождении хризотил-асбеста (Ср. Урал). С гранатовыми скарнами в ряде случаев связаны также

месторождения шеелита, например *Майхура* и *Чорух-Дайрон* в Таджикистане. Уваровит и другие богатые хромом гранаты довольно часто наблюдаются в виде хорошо образованных кристаллов в ассоциации с хромшпинелидами и хромовыми хлоритами в пустотах (главным образом в минерализованных трещинах альпийского типа) среди месторождений хромистых железняков и ультраосновных изверженных горных породах (*Сарановское* месторождение на Урале и *Оутокумпу* — в Финляндии).

Пиральспиты распространены шире. Пироп наблюдается как акцессорный минерал в алмазонасных кимберлитах. Намного чаще встречаются месторождения гранатов (главным образом альмандина), возникшие под воздействием кислых магм на основные метаморфические породы (амфиболиты и роговообманково-хлоритовые породы и др.), особенно если последние наблюдаются в виде ксенолитов. Альмандин может также быть акцессорным минералом гранитов. Спессартин часто встречается в редкометалльных гранитных пегматитах. Иногда он содержит иттрий, что может служить указателем на возможное нахождение в ассоциации с ним иттриевых минералов — ксенотима, *фергюсонита* ($YNbO_4$) и др.

Как новообразования, достигающие значительных содержаний, пиральспиты широко распространены в *кристаллических сланцах*: слюдяных, хлоритовых, тальковых, амфиболовых и др. Состав образующихся гранатов зависит от состава исходных горных пород и от давления, действующего при метаморфизме (при высоких давлениях возникают высокомагнезиальные альмандины, вплоть до пироба в гроспидитах и эклогитах). В кристаллах гранатов, достигающих иногда значительных размеров (до 20 см и больше), нередко устанавливаются включения посторонних минералов, образующихся в сланцах. В парагенезисе с ними довольно часто наблюдаются мусковит, биотит, кварц, кианит, силлиманит, графит, рутил, магнетит и др. Альмандины метаморфического происхождения в мусковитовых сланцах, нередко с кианитом и ставролитом, известны во многих местах: в *Кейвской* гряде (Кольский полуостров) и в *Мамско-Чуйском* слюдоносном районе (Восточная Сибирь)

Большой известностью пользуются месторождения густо-красного граната (пироба) из *Богемского* серпентинизированного перидотитового в Чехии, широко используемого в ювелирном деле. Пироп — один из минералов-спутников алмаза в кимберлитах.

В процессе выветривания гранаты, как относительно стойкие в химическом отношении минералы, переходят в россыпи. Однако железистые гранаты при интенсивных процессах выветривания разлагаются, образуя бурые железняки в виде железных шляп. Еще легче разрушаются марганцовистые гранаты с образованием гидроокислов марганца.

Практическое значение. Прозрачные, красиво окрашенные разновидности гранатов применяются в ювелирном деле. Альмандин является недорогим камнем и весьма широко используется в доступных изделиях. Наиболее

ценным считается демантоид (зеленый андрадит), обладающий сильным алмазоподобным блеском.

Гранаты, обладающие высокой твердостью (альмандин, пироп, спескартин), применяются в качестве абразивного материала. Для этой цели более пригодны гранаты, образовавшиеся в виде изолированных сравнительно крупных кристаллов, нежели гранаты из сплошных зернистых масс. До начала широкого использования карборунда и алунда около 90 % гранатов шло на изготовление так называемой гранатовой бумаги или полотна, употребляемых преимущественно для полирования твердых пород дерева (дуба, ореха, клена, красного дерева и др.), шлифования зеркальных стекол, полирования кожи, твердого каучука, целлулоидных и других изделий. Теперь доля гранатов в этом виде материалов заметно уменьшилась. Для получения абразивных материалов гранатосодержащие породы подвергаются специальному обогащению. Промышленными считаются породы, содержащие более 10 % хорошо образованных крупных кристаллов (более 1 см в поперечнике).

8. Группа титанита

ТИТАНИТ — $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$. Назван по составу. Синоним: сфен (от греч. *сфенос* — клин), по характерной клиновидной форме кристаллов. Впервые у нас он был описан Г. Розе в 1842 г. в Ильменских горах. Как акцессорный минерал он довольно часто встречается, преимущественно в кислых и щелочных интрузивных изверженных горных породах (гранитах, сиенитах, нефелиновых сиенитах, диоритах и др.).

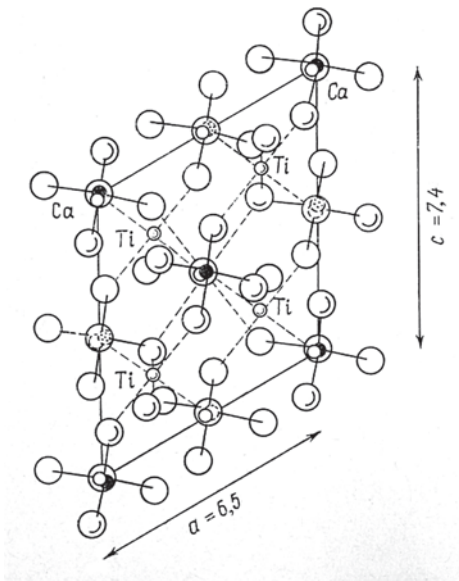


Рис. 291. Структура титанита

Химический состав. CaO — 28,6 %, TiO_2 — 40,8 %, SiO_2 — 30,6 % Нередко устанавливаются примеси: FeO (до 6 %), иногда MnO (до 3 %), MgO , Fe_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Y, Ce})_9\text{O}_3$ (до 12 %) (Y-титанит), изредка Cr_2O_3 , ZrO_2 (до 0,18 %), Nb_2O_5 , F, OH, Th и др.

Сингония моноклинная; ромбопризматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/c(C_{2h}^6)$. $a_0 = 6,55$; $b_0 = 8,70$; $c_0 = 7,43$; $\beta = 119^\circ 43'$. Структура титанита изображена на рис. 291.

Облик кристаллов. Одиночные кристаллы вообще характерны для этого минерала; внешний вид их весьма разнообразен по комбинациям форм. Чаще всего они представляют собой уплощенные конвертообразные призмы, имеющие

в поперечном разрезе клиновидную форму (рис. 292). При преимущественном развитии граней $\{001\}$ принимают таблицеобразную форму. Гораздо реже, при развитии граней призмы $\{110\}$ и пинакоида, образуют кристаллы призматического облика (рис. 293). Двойники срастания наблюдаются довольно часто по (100) , реже по (001) .

Цвет титанита желтый, бурый, зеленый, серый, иногда черный, розовый или красный. **Блеск** близкий к алмазному или алмазный, жирный. $N_g = 1,979-2,054$, $N_m = 1,894-1,935$ и $N_p = 1,888-1,918$.

Твердость 5–6. **Спайность** по $\{110\}$ ясная или несовершенная. **Уд. вес** 3,29–3,56.

Диагностические признаки. Для титанита часто весьма характерны клиновидные формы кристаллов с острыми и тупыми углами между гранями, отличающие его от ряда минералов, похожих на него по желтовато-бурому цвету.

П. п. тр. сплавляется по краям в темное стекло. С фосфорной солью в восстановительном пламени после присадки олова дает реакцию на титан (фиолетовый перл). В горячей HCl разлагается частично, в H_2SO_4 — полностью с образованием сульфата Са. Концентрированный солянокислый раствор при кипячении с металлическим оловом принимает фиолетовую окраску вследствие образования TiCl_3 .

Происхождение и месторождения. В небольших количествах в виде аксессуарной примеси титанит встречается довольно часто в *магматических* горных породах (гранитах, сиенитах, трахитах, андезитах и пр.) в ассоциации с полевыми шпатами, нефелином, эгирином, цирконом, апатитом и другими минералами. В более крупных кристаллах распространен также в *пегматитах* преимущественно сиенитового состава. Реже встречается в контактово-метасоматических образованиях при воздействии менее кислых магм на известняки и наблюдается в парагенезисе с диопсидом, гранатом, эпидотом, хлоритами, магнетитом и др.

Иногда он довольно характерен для некоторых *метаморфических* пород (гнейсов, слюдяных и хлоритовых сланцев, амфиболитов и др.). В хорошо образованных кристаллах наблюдается также в жилах альпийского типа с кальцитом, хлоритом, эпидотом, альбитом, адуляром и др.

При воздействии последующих гидротермальных углекислых растворов разлагается с образованием кальцита, кварца и скрытокристаллических рутила или анатаза; иногда переходит в брукит или перовскит. Известны также псевдоморфозы граната по титаниту.

В зоне выветривания, как химически устойчивый минерал, накапливается в россыпях, хотя установлены продукты изменения его в так называемой

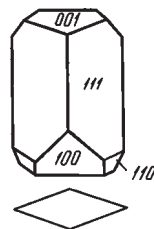


Рис. 292. Кристалл титанита

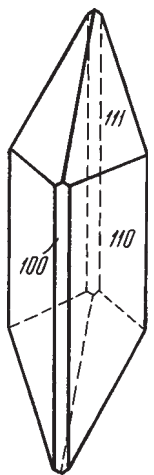


Рис. 293. Призматический кристалл титанита

ксантитан в виде бледно-желтых пленок или порошкового тонкодисперсного вещества, по-видимому, рутила или анатаза с гидроокислами других элементов.

Встречается в апатитовых месторождениях среди нефелино-апатит-титанитовых пород на Кольском полуострове. Наблюдается как в виде неправильных зерен до 1 см в поперечнике, так и в виде призматических, вытянутых по оси c кристаллов с преимущественным развитием призмы $\{110\}$ (рис. см. 294). Очень оригинальны также игольчатые, радиально-лучистые или волокнистые агрегаты титанита с розоватым или желтоватым оттенком, располагающиеся как более поздние образования между зернами других минералов.

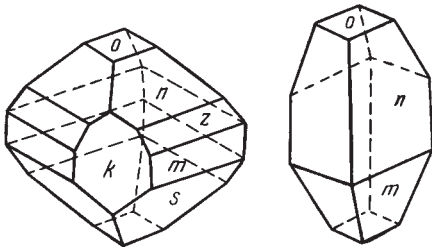


Рис. 294. Кристаллы титанита из Ильменских гор: o $\{001\}$, n $\{111\}$, m $\{110\}$, s $\{021\}$, k $\{100\}$

рошо образованных кристаллов (рис. 294), достигающих иногда величины 10–15 см. Некоторые разновидности его содержат примеси Sr и V.

В *Наязмских* и *Шишимских* горах (Златоустовский район на Ю. Урале) титанит встречается в контактовых образованиях на границе габбро и амфиболитов с известняками. Он наблюдается в бледно-желтых, буровато-желтых, изредка прозрачных бесцветных кристаллах в мраморизованном известняке. Встречаются кристаллы до 300 г весом (музей Горного института в Санкт-Петербурге) как простые, так и богатые комбинации. Описаны оригинальные двойники сростания по (100) таблицеобразной формы. Спутниками титанита являются разнообразные (главным образом кальций- и магнийсодержащие) минералы: диопсид, гранат, эпидот, везувиан, перовскит, хлориты, апатит, кальцит, шпинель, форстерит и др.

Из месторождений зарубежных стран пользуются известностью жилы альпийского типа в ряде мест Швейцарии (*Сен-Готтард*, *Бинненталь*, *Церматт* и др.), где встречаются замечательно образованные прозрачные богатые гранями кристаллы, бледно-зеленого цвета, а также в Пьемонте (Италия) — широкие красноватые или желтоватые кристаллы, в Сен-Марчеле — марганцовистая разновидность (гриновит) и др.

Практическое значение. Титанит, если содержится в значительных массах, может являться сырьем для получения при переработке окиси титана и других соединений.

В *Ильменских* горах (Урал) титанит различных генераций встречается главным образом в сиенитовых и нефелиново-сиенитовых пегматитах в ассоциации с апатитом, иногда эгирином, магнетитом, ильменитом, за счет которого он нередко образуется, черной слюдой, роговой обманкой, эгиринавтитом и другими минералами. Часто содержит в себе включения этих минералов. Наблюдается в форме хо-

Подкласс Б. Силикаты с изолированными группами тетраэдров SiO_4 в кристаллических структурах

а. Силикаты с изолированными группами Si_2O_7

С химической точки зрения сюда относятся так называемые пиросиликаты. Согласно рентгеноструктурным исследованиям, в их кристаллических структурах принимают участие изолированные группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, образованные двумя кремнекислородными тетраэдрами с общим ионом кислорода (см. рис. 271).

Характерной особенностью соединений этого типа является то, что в числе катионов мы встречаем ионы преимущественно с большими ионными радиусами: Y, Ce, La, Sc, Pb, Ba, K, Ca, Na, а в двойных соединениях — в комбинации с Al, Mg, Be, Zn. Правда, среди основных солей мы имеем простые силикаты Zn и Be (гемиморфит и берtrandит).

Кроме минералов группы аксинита, гемиморфита, лапрофиллита, мозандрита и ильваита, мы здесь рассмотрим группу эпидота (цоизит, эпидот, алланит) и группу везувиана, в кристаллических структурах которых наряду с $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -группами присутствуют радикалы $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$.

ФЕРРОАКСИНИТ — $\text{Ca}_4(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Al}_4[\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{30}][\text{OH}]_2$ и

МАНГНАКСИНИТ — $\text{Ca}_4(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{Al}_4[\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{30}][\text{OH}]_2$. От греч. *аксине* — топор. Кристаллы нередко обладают клиновидными сильно уплощенными формами с острыми двугранными углами.

Химический состав непостоянен. Содержание CaO более или менее выдерживается. Существенно колеблется содержание MnO (достигающее иногда значительных количеств), FeO (до 8 %) и MgO. Присутствуют также Fe_2O_3 (до нескольких процентов), иногда K_2O и Na_2O .

Сингония триклинная; пинакоидальный в. с. Пр. гр. $P1(C'_1)$. $a_0 = 7,15$;

$b_0 = 9,16$; $c_0 = 8,96$; $\beta = 88^\circ 04'$; $\gamma = 91^\circ 36'$; $\alpha = 77^\circ 42'$.

В структуре аксинита установлены сложнопостроенные изолированные островные группировки из борокислородных и кремнекислородных тетраэдров. В этих группировках участвуют диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. **Облик кристаллов** определяется главным образом формами $\{110\}$, $\{111\}$ и др. (рис. 295). Кристаллы вообще богаты гранями. На указанных выше гранях обычно наблюдается штриховка. **Агрегаты.** В пустотах часто встречается в виде друз.

Образует также прожилки и сплошные массы в виде листоватых или пластинчатых агрегатов.

Цвет аксинита коричнево-бурый, лиловый, красный, розовый, фиолетово-синий, белый, серый, желтый (манганаксинит). От включений хлорита иногда принимает зеленовато-серый цвет. **Блеск** стеклянный.

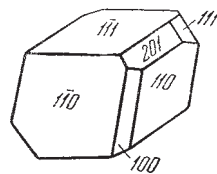


Рис. 295. Кристалл аксинита

Твердость 6,5–7. **Спайность** средняя по {010}, по другим направлениям несовершенная. **Уд. вес** 3,25–3,30.

Диагностические признаки. По клиновидным формам можно спутать с титанитом, от которого отличается более высокой твердостью. Кристаллы аксинита встречаются главным образом в пустотах.

П. п. тр. вспучивается и легко плавится первоначально в зеленое стекло, которое в окислительном пламени чернеет (окисление марганца). С содой дает реакцию на марганец. При сплавлении в ушке платиновой проволоки со смесью 3 ч. KHSO_4 и 1 ч. CaF_2 окрашивает пламя в зеленый цвет (бор). В HCl не разлагается, но после предварительного прокалывания растворяется с выделением студенистого кремнезема.

Происхождение и месторождения. Как гидротермальный минерал иногда наблюдается в пустотах среди гранита или диорита, в контактовых зонах, в качестве редкого спутника в жильных гидротермальных рудных месторождениях. Довольно часто встречается среди метаморфических горных пород в трещинах в виде жилок, выросших кристаллов, особенно в жилах альпийского типа среди сланцев, обогащенных глиноземом. В ассоциации с ним наблюдаются: кварц, полевые шпаты, эпидот, хлорит, асбест (амфиболовый), а в рудных месторождениях — магнетит, сульфиды (сфалерит, халькопирит, арсенопирит и др.).

Отдельные пункты находок аксинита, иногда в существенных количествах, известны во многих местах России: на Урале — в известной *Евгение-Максимилиановской* копи (в Златоустовском районе), у д. *Палкиной* (близ Екатеринбурга), в жилах альпийского типа (*Хусь-Ойка*) на Приполярном Урале, в *Каральвеевском* месторождении (Чукотка), в бороносных скарнах *Дальнегорского* месторождения (Приморье) и др.

В Средней Азии — в ряде пунктов Гиссарского и Алайского хребтов на Тянь-Шане.

Из иностранных месторождений отметим лишь *Бург д'Уазан* в Дофинэ (Франция), где встречаются крупные кристаллы аксинита на стенках трещин в диорите, и жилы в кристаллических сланцах в Швейцарии.

ГЕМИМОРФИТ — $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{OH}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Назван по причине гемиморфизма его кристаллов в сравнении с голоэдрическим видом симметрии $3L^23PC$. Синоним: каламин. Название «каламин» Агрикола производит от латинского слова *каламус* — тростник (по сходству длинных сталактитовых образований). В нашей литературе употребляется также название *галмей*.

Химический состав. ZnO — 67,5 %, SiO_2 — 25,0 %, H_2O — 7,5 %. Половина H_2O при нагревании до 500° непрерывно удаляется без потери кристаллами прозрачности, а остальная часть, представленная гидроксидом, уходит при более высокой температуре, причем кристаллическая структура разрушается.

Сингония ромбическая; ромбо-пирамидальный в. с. L^22P . Пр. гр. $Imm2$ (C_{2v}^{20}). $a_0 = 8,38$; $b_0 = 10,70$; $c_0 = 5,11$. **Облик кристаллов.** Кристаллы обычно

мелкие и встречаются только в пустотах. Обладают таблитчатым обликом (рис. 296). Они явно гемиморфны в направлении вертикальной оси, т. е. показывают отсутствие плоскости симметрии параллельно (001): верхний и нижний концы образованы разными гранями, причем на нижнем конце устанавливаются только грани {121}, а на верхнем — многие другие. **Агрегаты.** Чаще наблюдается в виде кристаллических корок с радиально-лучистым строением, а также в почковидных или сталактитовых массах, реже в сплошных зернистых агрегатах или в землистом виде.

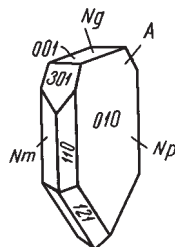


Рис. 296.
Кристалл
гемиморфита

Цвет. Кристаллы, как правило, бесцветны. Плотные массы имеют белый или серый цвет, но чаще обладают желтой, бурой, зеленой и голубой окраской. **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый. $Ng = 1,636$, $Nm = 1,617$ и $Np = 1,614$.

Твердость 4—5. **Спайность** совершенная по {110} и несовершенная по {101}. **Уд. вес** 3,40—3,50. **Прочие свойства.** При нагревании верхний и нижний концы кристаллов электрически разноименно заряжаются.

Диагностические признаки. От смитсонита, с которым часто встречается совместно, отличается тем, что не выделяет CO_2 при растворении в кислотах.

П. п. тр. почти не плавится. С содой на угле дает желтый налет (в горячем состоянии), белеющий при остывании (ZnO). В кислотах растворяется с выделением студенистого кремнезема (отличие от смитсонита). В закрытой трубке растрескивается, белеет и выделяет воду.

Происхождение и месторождения. Вместе со смитсонитом, церусситом, лимонитом и другими минералами образуется в зонах окисления при выветривании свинцово-цинковых сульфидных месторождений. Кремнезем в растворы, по-видимому, переходит при разрушении силикатов, содержащих Fe^{2+} , способное окисляться до Fe^{3+} . Не исключена возможность нахождения гемиморфита как первичного минерала и в гидротермальных месторождениях, образующихся вблизи поверхности. Известны псевдоморфозы гемиморфита по смитсониту, кальциту, доломиту, флюориту, пироморфиту, галениту и другим минералам. Наблюдались псевдоморфозы по гемиморфиту: виллемита, малахита, кварца и др.

Месторождения, в которых был установлен гемиморфит, весьма многочисленны. Богатые его скопления известны в *Олькуше* в Верхней Силезии (Польша). В России гемиморфит описан в ряде месторождений Восточного Забайкалья: *Кличкинском*, *Тайнинском*, *Трехсвятительском* и др. Здесь находили и довольно крупные кристаллы гемиморфита. Обнаружен также в месторождениях Центрального Казахстана: *Акджал*, *Кызыл-Эспе*, *Гульшад*. В месторождениях *Райбл* и *Блейберг* в Каринтии (Восточные Альпы) он, возможно, как эндогенный минерал, встречается в ассоциации со смитсонитом, сфалеритом, галенитом, кальцитом, доломитом и другими минералами.

Практическое значение. Вместе со смитсонитом является важной цинковой рудой. В зонах окисления многих месторождений гемиморфит встречался в значительных массах.

Группа лампрофиллита–сейдозерита

Сюда включены минералы родственных групп: лампрофиллита и сейдозерита. Из первой будет рассмотрен собственно лампрофиллит, из второй — мозандрит (ринкит). Подчеркнем общую для семейства, дополнительную по отношению к кремнекислородным группировкам $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ анионную роль 6-координированного по кислороду титана (и ниобия). TiO_6 -октаэдры, конденсируясь между собой и с группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, создают слоистые полианионные радикалы, придающие структурам и свойствам минералов семейства (а также группам *бафертусита* и *ломоносовита*) слюдоподобный характер. Академик Н. В. Белов резонно выделял эти и подобные им минералы в своеобразный отдел титановых слюд, однако формально, при классификации силикатов на основании различий в форме кремнекислородных радикалов, многие из таких минералов описываются среди диортосиликатов с дополнительными анионами, различаясь при этом с близкородственным *астрофиллитом*, удаляющимся в число цепочечных силикатов (см. ниже).

МОЗАНДРИТ — $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce})_3(\text{Ti}, \text{Nb})[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{F}, \text{OH}, \text{O}]_2$. Синоним: ринкит, ринколит.

Химический состав (в %): CaO — 24,7–27,3, Na_2O — 6,3–9,2, TiO_2 — 8,4–10,7, Nb_2O_5 – Ta_2O_5 — 2,2–2,6, Ce_2O_3 — 5,4–8,8, La_2O_3 — 5,4–7,3, Y_2O_3 — 1,3–3,1, SiO_2 — 27,3–29,8, F — 5,1–6, H_2O — 0,5–2,4 и др.

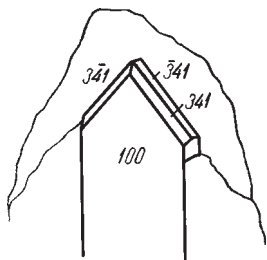


Рис. 297. Кристалл мозандрита

Сингония моноклинная; псевдоромбический аксиальный в. с. Пр. гр. $P2_1 (C^2_2)$. **Облик кристаллов** призматический. Кристаллы обычно плохо образованы, вытянуты по оси c и, кроме того, уплощены (рис. 297); достигают в длину 7–8 см. Распространен также в виде сплошных зернистых или сноповидных агрегатов. Стекловатая или скрытокристаллическая разность, напоминающая по внешнему виду столярный клей, названа ловчорритом. Ловчоррит встречается в плотных массах, заполняющих промежутки между другими минералами.

Цвет темно-желтый, буровато-желтый или зеленовато-желтый. **Черта** бледно-желтая. **Блеск** на плоскостях спайности стеклянный, в изломах по другим направлениям жирный или восковой (у ловчоррита). $N_g = 1,651$ – $1,681$, $N_m = 1,645$ – $1,667$ и $N_p = 1,643$ – $1,663$.

Твердость 5. Хрупок. **Спайность** по $\{100\}$ совершенная, по $\{010\}$ средняя. Излом неровный, у ловчоррита мелкокораконный. **Уд. вес** 3,40, у ловчоррита 3,2–3,36.

Диагностические признаки. Для мозандрита характерны цвет, плохо образованные вытянутые кристаллы, сноповидные агрегаты. Ловчоррит узнается по внешнему виду.

П. п. тр. плавится с трудом. В кислотах разлагается. При нагревании до 750° аморфный ловчоррит раскристаллизовывается в мозандрит. Температура плавления $1200\text{--}1400^\circ$. Часто радиоактивен.

Происхождение и месторождения. Как редкий магматогенный минерал встречается главным образом в пегматитах среди очень богатых щелочами интрузивных изверженных пород: нефелиновых сиенитов и других родственных им по составу пород. В ассоциации с ним наблюдаются полевые шпаты, нефелин, эгирин, щелочная роговая обманка, эвдиалит, астрофиллит и др.

При выветривании становится матовым, рассыпчатым. Ловчоррит бурее и превращается в землистую массу белого цвета, при этом в весьма значительных количествах выносятся CaO, SrO, щелочи, фтор, несколько уменьшается количество SiO_2 и происходит обогащение H_2O и CO_2 .

Встречается в *Хибинах* (Кольский полуостров), в *Лангезундфиорде* в Норвегии и в *Иллимаусаке* (Гренландия).

Практическое значение. Мозандрит и ловчоррит, как минералы, богатые редкими землями, могут служить источником для их получения. О применении редких земель см. монацит.

ЛАМПРОФИЛЛИТ — $\text{Na}_2(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{Ti}_3[\text{SiO}_4]_4[\text{F},\text{O},\text{OH}]_2$. Название от греч. *лампрос* — блестящий и *филлон* — лист, по внешнему виду. **Химический состав.** Содержит, кроме отраженных в формуле, K_2O (до 2,3%), MnO (до 5,2%), F (до 1,8%) и др.

Сингония моноклинная; псевдоромбический планксияльный в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/m (C_{2h}^3)$. **Облик кристаллов.** Кристаллы таблитчатые по $\{100\}$, вытянутые по оси c (рис. 298), нередко очень крупные (до 20 см в длину). Встречен также в виде розеток удлинённых кристаллов, похожих на астрофиллит, и звездчатых агрегатов.

Цвет золотисто-бурый, на плоскостях спайности темно-бурый. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,779$ и $N_p = 1,747$.

Твердость 2—3. **Хрупкий** **Спайность** по $\{100\}$ весьма совершенная, легко расщепляется на ломкие пластинки, по $\{001\}$ средняя до ясной. **Уд. вес** 3,44—3,53.

П. п. тр. легко плавится в темно-серую непрозрачную массу, немагнитную (отличие от астрофиллита). В кислотах разлагается. От астрофиллита отличается также по наличию второй спайности, что приводит к образованию на поверхности расколотых кристаллов лампрофиллита характерных редких ступеней.

Происхождение и месторождения. Как аксессуарный минерал распространён в нефелиновых сиенитах, но главным образом встречается в пегматитовых обособлениях. В ассоциации с ним наблюдаются эгирин,

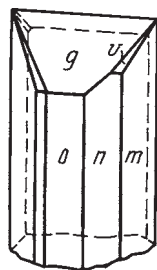


Рис. 298. Кристалл лампрофиллита: $c \{100\}$, $n \{530\}$, $m \{110\}$, $g \{301\}$, $v \{851\}$

нефелин, эвдиалит и др. Является характерным минералом луювритов (щелочных пород *Ловозерского* массива на Кольском полуострове), в которых, наряду с их пегматитами, содержится нередко в значительном количестве в парагенезисе с полевым шпатом, нефелином, содалитом, эгирином, эвдиалитом, мурманитом и др. В *Хибинском* массиве присутствует лишь в пегматитах и гораздо реже по сравнению с астрофиллитом.

Группа ильваита

В группу входят диортосиликаты с гидроксилем дополнительного аниона: *ильваит*, *лавсонит* ($\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и *хенномартинит* ($\text{SrMn}^{3+}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), из которых будет рассмотрен только первый.

ИЛЬВАИТ — $\text{CaFe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{O},\text{OH}]$. Название происходит от латинского названия о. Эльбы (Италия). Синоним: лиеврит.

Химический состав непостоянен. Значительнее других варьируют содержания FeO и MnO. Для чисто железистой разновидности, согласно приведенной формуле, будем иметь (в %): CaO — 13,7, FeO — 35,2, Fe_2O_3 — 19,6, SiO_2 — 29,3, H_2O — 2,2. Содержание MnO достигает 9 %.

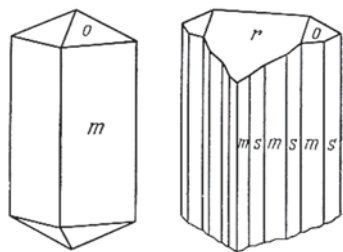


Рис. 299. Кристаллы ильваита: $m \{110\}$, $s \{120\}$, $o \{111\}$, $r \{101\}$

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pc2n(D_{2h}^{16})$. $a_0 = 8,82$; $b_0 = 5,86$; $c_0 = 13,07$. **Облик кристаллов** большей частью призматический. Грани призм покрыты вертикальными штрихами. Кристаллы (рис. 299) встречаются лишь в пустотах. Обычно наблюдается в зернах неправильной формы или в сплошных зернистых массах, иногда в лучисто-шестоватых или жилковатых агрегатах.

Цвет ильваита черный с буроватым или зеленоватым оттенком. **Блеск** сильный алмазный, на изломе смоляной до жирного. В тонких шлифах слабо прозрачен. $Ng = 1,91$ и $Nm = 1,89$.

Твердость 5,5–6. Хрупок. **Спайность** ясная по $\{010\}$ и средняя по $\{001\}$. Излом неровный, отчасти раковистый. **Уд. вес** 3,8–4,1.

Диагностические признаки. Характерны черный цвет, неровный или раковистый излом и относительно высокая твердость, а также поведение п. п. тр.

П. п. тр. спокойно сплавляется в черный королек, сильно магнитный. С фосфорной солью реагирует на железо. В ряде случаев положительна также реакция на марганец. В HCl легко растворяется с выделением студенистого кремнезема.

Происхождение и месторождения. Обычно встречается в контактово-метасоматических месторождениях железа, главным образом в зоне скарнов в ассоциации с гранатами (андрадитом), геденбергитом, магне-

титом, сульфидами железа, меди и др. Известны случаи находок в богатых щелочами изверженных породах (нефелиновых сиенитах).

При выветривании разлагается с образованием лимонита (иногда гидроокислов марганца).

Первоначально был найден на о. *Эльбе*, на р. *Марина*, в виде крупных кристаллов и сплошных выделений на контакте пироксеновых масс (очевидно, геденбергита) с мрамором.

В России ильваит встречается в *Турьинских* медных рудниках (Северный Урал), главным образом на контактах геденбергитовых скарнов и мраморизованных известняков, а также в некоторых свинцово-цинковых месторождениях в ассоциации с силикатами Fe и Ca, например, в *Дальнегорском месторождении* (Приморье), пирротиновых залежах, связанных с основными породами, и в других местах.

Группа везувиана

В группу входят изоструктурные везувиан и вилуит, являющиеся ортодиортосиликатами с дополнительными анионами гидроксила и иногда фтора.

ВЕЗУВИАН — $\text{Ca}_{10}(\text{Mg,Al,Fe}^{2+})_2(\text{Al,Fe}^{3+})_2[\text{SiO}_4]_5[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH,F})_4$. Формула приблизительная. Впервые был встречен на Везувии, но неправильно определен. **Химический состав** непостоянен. Содержание (в %): CaO — 33–37, Al_2O_3 — 13–16, SiO_2 — 35–39, H_2O — 2–3. Кроме того, присутствуют щелочи K_2O , Na_2O , Li_2O (до 1,5), MgO, FeO, MnO, иногда ZnO (до нескольких процентов), SrO, Fe_2O_3 (до 4–9), Cr_2O_3 (до 4,3), TiO_2 (до 4,7), изредка BeO (до 9,2) (бериллиевый везувиан). В *вилуите* бор доминирует в позиции трехвалентных катионов. Часто OH замещается F (до 2 %).

Сингония тетрагональная; дитетрагонально-дипирамидальный в с. $L4L^25PC$. Пр. гр. $P4/nnc$ (D_{4h}^4). $a_0 = 15,63$; $c_0 = 11,83$. **Кристаллическая структура** чрезвычайно сложна и не может быть здесь описана. **Облик кристаллов.** Характерны призматические (рис. 300), реже пирамидальные кристаллы, наблюдаемые обычно в пустотах. Встречаются и таблитчатые формы. Наиболее обычны комбинации граней призм $\{110\}$, $\{100\}$, дипирамиды $\{111\}$ и пинакоида $\{001\}$. Грани призм часто бывают покрыты вертикальными прерывающимися штрихами, а грани пинакоида — выпуклыми квадратными фигурами. Двойники неизвестны. **Агрегаты.** Сплошные везувиановые массы обладают зернистым или шестоватым строением.

Цвет везувиана желтый, серый, зеленый, бурый различных оттенков, иногда черный, редко голубой, красный и розовый. Для хромвезувиана характерна интенсивная изумрудно-зеленая окраска. **Блеск** стеклянный, жирный. $Nm = 1,705$ – $1,732$ и $Np = 1,701$ – $1,726$.

Твердость 6,5. Хрупкий. **Спайность** несовершенная по $\{100\}$ и $\{110\}$. Наблюдается хорошая отдельность по (100) у Be-везувиана и по (101)

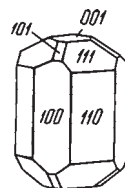


Рис. 300. Кристалл везувиана. Везувий

у вилуита, вероятно, как следствие напряжений, обусловленных зональностью. Излом неровный или раковистый. **Уд. вес** 3,34—3,44.

Диагностические признаки. В кристаллах довольно легко определяется по их формам. В сплошных массах по внешним признакам почти не отличим от агрегатов граната и эпидота, зато довольно просто определяется в тонких шлифах под микроскопом по оптическим константам и ассоциации с кальцийсодержащими минералами.

П. п. тр. легко сплавляется, вспучиваясь вследствие выделения летучих компонентов; получается зеленоватое или бурое стекло. В HCl разлагается частично, а после предварительного прокаливания — полностью, причем выделяется SiO_2 в виде студня.

Происхождение и месторождения. Везувиан хотя встречается и не так часто, как гранаты, но все же является типичным минералом в некоторых *контактово-метасоматических* образованиях, возникших за счет известняков или доломитов. В ассоциации с ним встречаются гранаты (гроссуляр), диопсид, эпидот, кальцит, хлориты, скаполиты и др.

Реже он наблюдается в *метаморфических* породах: серпентинитах, хлоритовых сланцах, гнейсах и др., образуясь в результате воздействия летучих компонентов на какие-либо первичные богатые кальцием минералы: основные полевые шпаты, диопсид, роговые обманки и др.

В процессе наложения гидротермальной деятельности везувиан, так же как и гранаты, замещается вторичными минералами (хлоритами, слюдой, тальком и др.). Известны псевдоморфозы эпидота по везувиану.

Из многочисленных пунктов нахождения везувиана отметим лишь некоторые. На *Монте-Сомма* (Везувий) он встречается в вулканических выбросах среди кристаллического известняка в сопровождении слюды, авгита, хлорита, скаполита, магнетита и др. На Урале хорошо образованные кристаллы и зернистые массы находят среди хлоритовых сланцев в *Назямских* горах (Златоустовский район), в *Ахматовской*, *Николае-Максимилиановской* и *Еремеевской* копиях в *Шишимских* горах (там же), в окрестностях ст. Медведевки, у с. *Поляковки* (Ю. Урал), в серпентинитах, по берегам р. *Борзовки* (Ср. Урал, Кыштымский район) в виде валунов сплошного везувиана яблочно-зеленого цвета в ассоциации с корундом. Крупные кристаллы известны в медном руднике *Юлия* в Хакасии. Бериллистый везувиан находится в известково-магнезиально-железистых грейзенизированных скарнах *Люптикко* в Северном Приладожье. Титанистый везувиан присутствует в якупирангитах массива *Африканда* на Кольском полуострове.

Вилуит, открытый акад. Э. Лаксманом в 1790 г. и лишь недавно приобретший статус минерального вида, встречается с гроссуляром в Якутии по берегам р. Виллой близ впадения р. *Ахтарагды* в виде прекрасно образованных крупных (до 2 см в длину) кристаллов (рис. 301) темно-зеленого или зелено-бурого цвета среди полуразрушенной метасоматической породы. Ин-

интересно строение граней на кристаллах. В одних случаях (рис. 301, слева), когда сильно развита грань (001), грани призмы бывают как бы покрыты горизонтально ориентированными пластинками наподобие сложенных кирпичей, а в других — конвертоподобными возвышениями (рис. 301, справа). Грани пирамиды покрыты более тонкими и сложными рисунками. Практического значения не имеет, за исключением плотных скрытокристаллических разновидностей (калифорнийский жад), используемых в качестве поделочного камня.

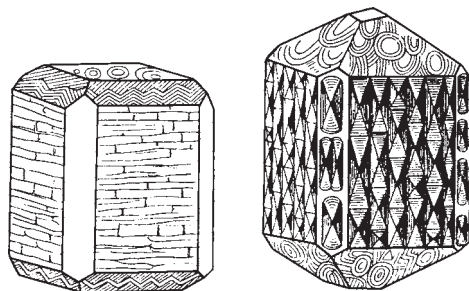


Рис. 301. Кристаллы вилуита. Ахтарагда

Группа эпидота

Здесь описываются ортодиортосиликаты с дополнительными анионами (кислородом и гидроксилем), цоизит, эпидот и алланит (более известный под названием его метамиктной разновидности — ортита), описание изоструктурного с эпидотом *клиноцоизита* опущено.

ЦОИЗИТ — $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}[\text{OH}]$. Синоним: сосюрит — скрытокристаллическая разновидность в смеси с актинолитом, хлоритом и другими минералами, возникающими за счет основных, богатых кальцием плагиоклазов при процессах гидротермального их изменения.

Химический состав. CaO — 24,6 %, Al_2O_3 — 33,9 %, SiO_3 — 39,5 %, H_2O — 2,0%. Изредка часть Al_2O_3 замещена Fe_2O_3 (до 2–5 %).

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pnma(D_{2h}^{16})$. $a_0 = 16,20$; $b_0 = 5,50$; $c_0 = 10,14$. **Облик кристаллов** призматический (рис. 302). Грани призмы обычно сильно иштрихованы. Кристаллы с яснообразованными концами встречаются очень редко. Обычно они являются вросшими в те или иные измененные породы. **Агрегаты** чаще всего имеют шестоватое или зернистое строение.

Цвет цоизита серый, зеленый, иногда розовый, красный, бурый. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,702$, $N_m = 1,696$ и $N_p = 1,696$.

Твердость 6. **Спайность** по {010} совершенная и по {100} несовершенная. Излом неровный. **Уд. вес** 3,25–3,36.

Диагностические признаки. С уверенностью устанавливается лишь по оптическим константам в тонких шлифах. От эпидота отличается гораздо более слабым двупреломлением и отсутствием окраски.

П. п. тр. вздувается у плавится в белую пузырчатую массу. Кислотами не разлагается. После предварительного прокалывания и сплавления дает с HCl студень кремнезема.

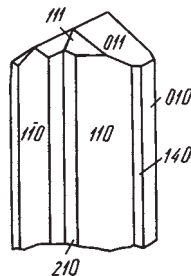


Рис. 302. Кристалл цоизита

Происхождение и месторождения. Обычно наблюдается как продукт гидротермального изменения основных плагиоклазов в ассоциации с амфиболами в метаморфических породах, кристаллических сланцах, амфиболитах и др. Встречается также в гидротермальных месторождениях в парагенезисе с сульфидами (пирротинном, халькопиритом и др.) в виде прозрачных или полупрозрачных, часто зеленоватых кристаллов.

В России отмечен на горе *Юрма* (Урал), в Карелии, на Алтае и в других местах. Впервые был найден в *Зау-Альпах* (Каринтия).

ЭПИДОТ — $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}[\text{OH}]$. «Эпидозис» по-гречески — приращение. Название дано по форме поперечного сечения призматических кристаллов: эпидот, в отличие от амфибола, с которым его смешивают, имеет форму не ромба, а параллелограмма (одна сторона длиннее другой). Эпидот пользуется широким распространением в природе, особенно в метаморфических, гидротермально измененных богатых кальцием породах.

Химический состав. В отличие от цоизита, эпидот богат железом. Содержание Fe_2O_3 достигает 17 %. Разность с отношением $\text{Al} : \text{Fe} = 3 : 1$ имеет следующий состав (в %): $\text{CaO} - 23,5$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 24,1$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 12,6$, $\text{SiO}_2 - 37,9$, $\text{H}_2\text{O} - 1,9$.

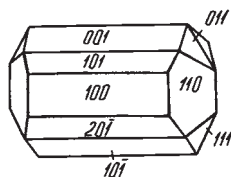
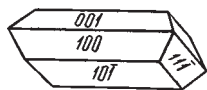


Рис. 303. Кристаллы эпидота (верхний из Поляковки, нижний — из Ахматовской копи)

Сингония моноклинная; ромбопризматический в. с L^2PC . Пр. гр. $P2_1/m (C_{2h}^2)$. $a_0 = 8,89$, $b_0 = 5,62$, $c_0 = 10,23$, $\beta = 115^\circ 24'$. **Облик кристаллов** призматический, причем кристаллы вытянуты вдоль оси b (рис. 303), иногда шестоватый, редко изометрический. Хорошо образованные кристаллы часто характеризуются необыкновенным богатством граней (свыше 290). Грани пояса оси b бывают покрыты резкими штрихами. Двойники встречаются часто; плоскостью срастания служит (100), изредка (001). **Агрегаты.** Помимо друз кристаллов, в пустотах эпидот часто образует сплошные зернистые, радиально-лучистые или параллельно-шестоватые агрегаты.

Цвет эпидота обычно зеленый различных оттенков, желтый, черный, серый. Чем больше содержание Fe_2O_3 , тем окраска темнее. **Блеск** стеклянный, сильный. Бездефектные кристаллы (пушкинит) могут просвечивать, при этом наблюдается невооруженным взглядом сильный гранный плеохроизм (в одном направлении кристалл совершенно не прозрачен, в другом — хорошо пропускает свет). $N_g = 1,74$, $N_m = 1,73$ и $N_p = 1,72$.

Твердость 6,5. **Спайность** совершенная по {001} и несовершенная по {100}. **Уд. вес** 3,35—3,45.

Диагностические признаки. Наиболее распространенные в природе разности макроскопически довольно легко узнаются по фиштакково-зеленому цвету, а в кристаллах, кроме того, по их облику.

П. п. тр. вспучивается и плавится; при этом богатые железом разности дают магнитный шлак. В HCl разлагается только после предварительного сплавления или сильного прокалывания с выделением студенистого кремнезема.

Происхождение и месторождения. Условия нахождения и парагенезис минералов, сопровождающих эпидот, позволяют считать, что он образуется в связи с гидротермальными процессами. Довольно часто он встречается (иногда в значительных массах) в контактово-метасоматических месторождениях в ассоциации с кварцем, хлоритами, андрадитом, кальцитом, сульфидами и другими минералами. Нередко устанавливаются замещения эпидотом гранатов, пироксенов, амфиболов и других более ранних железосодержащих кальциевых силикатов. В случае привноса железа он развивается метасоматическим путем и по основным плагиоклазам.

Как породообразующий минерал широко распространен в гидротермально измененных основных изверженных породах. Особенно характерен для так называемых зеленых сланцев, содержащих также хлорит и альбит.

В России хорошо образованные кристаллы встречаются в *Ахматовской* копи (рис. 303) в *Назямских* горах (Златоустовский район на Ю. Урале), в *Поляковском* руднике в Кумачинских горах (Ю. Урал) и др. Под названием *пушкинит* описаны кристаллы эпидота зеленого, желтого и даже красного цвета с содержанием около 2 % Na₂O и 1,5 % Li₂O из окрестностей *Верх-Нейвинского* и *Кыштымского* заводов (Урал). Кроме того, как породообразующий минерал эпидот широко распространен в метаморфических породах в многочисленных горных районах.

АЛЛАНИТ — (TR,Ca)₂(Al,Fe)₃[Si₂O₇][SiO₄]O[O,OH]. В русскоязычной литературе за этим минералом прочно закрепился синоним *ортит*, первоначально применявшийся лишь к метамиктным разностям алланита, которые пользуются гораздо более широким распространением. Алланит в настоящее время является групповым названием, минеральные виды выделяются по доминирующему редкоземельному элементу.

Химический состав обнаруживает большие колебания в содержании отдельных окислов. Ce₂O₃ — до 6 %, (La...) ₂O₃ — до 7 % (алланит-(Ce)). Кроме компонентов, приведенных в химической формуле, устанавливаются также Na₂O, FeO, иногда MgO, MnO, Y₂O₃ — до 8 % (алланит-(Y), *иттроортит*), Sc₂O₃, ThO₂, иногда BeO — до 3,8 %.

Сингония моноклинная; ромбопризматический в. с. *L²PC*. **Облик кристаллов** толстотаблитчатый (рис. 304), иногда шестоватый. Часто встречается в виде вкрапленных зерен, реже в сплошном виде.

Цвет ортита бурый, смоляно-черный, изредка желтый. Просвечивает или непрозрачный. **Блеск** стеклянный (смолистый), жирный. $N_g = 1,66-1,80$; $N_m = 1,65-1,78$; $N_p = 1,64-1,77$.

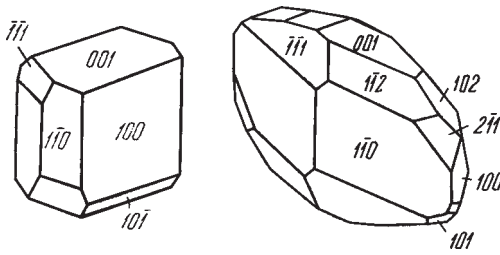


Рис. 304. Кристаллы алланита

му блеску и неровному или раковистому излому. От других похожих на него радиоактивных минералов отличается сравнительно низким удельным весом.

П. п. тр. вспучивается и легко плавится в бурое или черное пузыристое стекло. Сильно измененные разности выделяют довольно много воды. Обычно разлагается HCl с выделением студня кремнезема, но после прокаливания нерастворим в кислотах.

Происхождение и месторождения. Ортит в виде вкраплений встречается главным образом в кислых интрузивных изверженных породах: гранитах, сиенитах, также пегматитах, иногда гнейсах, реже в кристаллических сланцах. Был обнаружен также в эффузивных изверженных породах и в контактово-метасоматических месторождениях (среди кристаллических известняков).

Как большинство радиоактивных минералов способен подвергаться изменениям с превращением в изотропное или почти изотропное вещество, обогащенное водой.

Под названием уралортита он был описан в пегматитовых жилах *Ильменских* гор в виде зерен неправильной формы и кристаллов среди красноватого полевого шпата в ассоциации с цирконом, иногда корундом, черной слюдой и др. Акад. Н. И. Кокшаровым он был описан под названием багратионита в виде кристаллов, богатых гранями (см. рис. 304, справа). На территории России широко распространен в *Чупино-Лоухском* слюдоносном районе Северной Карелии в гранитных пегматитах керамического типа. Известен с титанитом, эпидотом и калишпатом в десилицированных пегматитах *Зильберминцевской* копи в районе Слюдянки (Прибайкалье).

Из иностранных пунктов наибольшей известностью пользуются месторождения Скандинавии, где он встречается в магнетитовом месторождении близ Арендаля, в *Крагерё* (Норвегия), близ *Фалуна* (Швеция) и в других местах.

б. Силикаты с кольцевыми анионными радикалами

Как было указано во введении к силикатам, этот тип кристаллических структур отличается особыми чертами: кристаллические структуры со-

Твердость 6. Хрупок. **Спайность** практически отсутствует. Излом близкий к раковистому. **Уд. вес 4,1** (у измененных разностей падает до 2,7). Обладает радиоактивностью.

Диагностические признаки.

Можно предположить по черному или бурому цвету, смолисто-

держат изолированные группы тетраэдров SiO_4 , связанных в кольца, т. е. характеризуются комплексными радикалами $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{-12}$ и др.

Здесь, кроме минералов, для которых установлены шестерные кольцевые радикалы, описан также эвдиалит, содержащий тройные и девяттерные кольца. После силиката меди — диоптаза здесь же опишем коллоидную разность силиката меди — хризоколлу.

БЕРИЛЛ — $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Из числа бериллийсодержащих минералов является наиболее распространенным в земной коре. **Химический состав.** BeO — 14,1 %, Al_2O_3 — 19,0 %, SiO_2 — 66,9 %. В виде примесей устанавливаются щелочи (до 7 %): Na_2O , K_2O , Li_2O , иногда Rb_2O , Cs_2O (в *воробьевите* до 3 %)¹. Иногда присутствуют также гелий и H_2O (до 3 %). Алюминий способен замещаться скандием вплоть до появления скандий-доминантных аналогов берилла, которым соответствует минеральный вид *баицит*.

Сингония гексагональная; дигексагонально-дипирамидальный в. с. L^6L^27PC . Пр. гр. $P6/mcc(D_{6d}^2)$. $a_0 = 9,21$; $c_0 = 9,17$. **Кристаллическая структура** представля-

ет исключительный интерес. Она изображена на рис. 305 в проекции на плоскость (0001). Здесь по углам ромба показано по два кольцевых радикала (один под другим), несколько повернутых друг относительно друга. Ионы Al и Be в плане располагаются между кольцевыми радикалами, однако не на одном уровне с ними, а, как показано в вертикальной проекции (рис. 306),

между слоями колец. Таким образом, кристаллическая постройка в целом связана как боковыми, так и вертикальными связями. Ионы Al находятся в шестерном, а ионы Be — в четверном окружении ионов кислорода. Ионы Be^{2+} тесно связывают кольцевые радикалы в общий прочный остов. Характерно, что в каждом звене располагающиеся друг под другом кольца радикалов внутри имеют большие свободные пустоты. Такие крупные по размерам ионы, как Na^+ , K^+ и Cs^+ , а также H_2O , присутствующие иногда в бериллах, располагаются именно в этих пустотах. **Облик кристаллов.** Кристаллы берилла имеют столбчатый или призматический облик и обычно хорошо образованы (рис. 307). Как правило, развиты призма

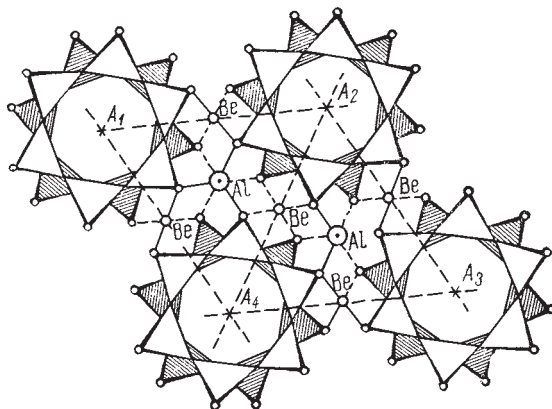


Рис. 305. Проекция кристаллической структуры берилла на плоскость (0001)

¹ Формула воробьевита, содержащего крупный катион цезия, могла быть написана так: $\text{Cs}(\text{Be}_2\text{Li})\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$.

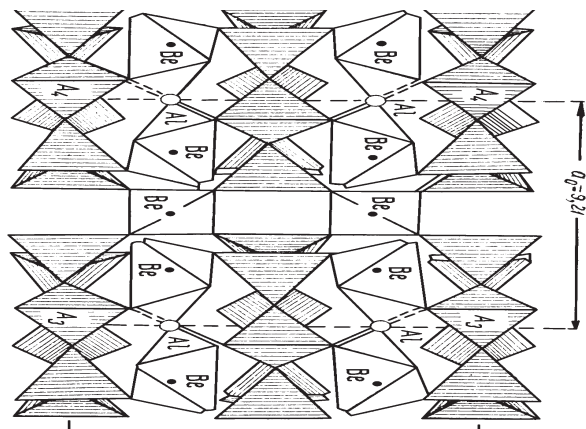


Рис. 306. Вертикальная проекция кристаллической структуры берилла

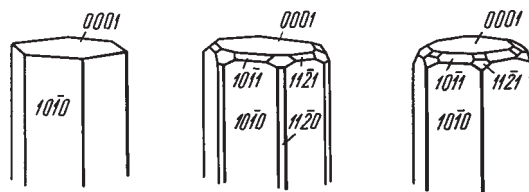


Рис. 307. Кристаллы берилла

$\{10\bar{1}0\}$ и пинакоид $\{0001\}$. В гораздо меньшей степени представлены грани дипирамид $(11\bar{2}1)$, $(10\bar{1}1)$ и призмы $(11\bar{2}0)$. Грани призм часто покрыты вертикальными штрихами. Двойники не установлены; вернее, закономерности наблюдающихся иногда сростаний индивидов не изучены. **Агрегаты.** Обычно встречается в виде одиночных вкрапленных кристаллов, иногда соединенных в друзы. Изредка устанавливаются шестоватые агрегаты сплошных масс.

Цвет. Чаще всего берилл окрашен в зеленовато-белый, желтый, желтовато-зеленый, голубой, ярко-зеленый, иногда розовый цвет. Причины окраски изучены недостаточно. Встречаются и бесцветные, прозрачные разновидности. По окраске различают следующие разновидности: 1) *изумруд* — густо окрашенная в приятный ярко-зеленый цвет (отсюда обычно употребляющееся название цвета: изумрудно-зеленый); прозрачные экземпляры, не содержащие трещин, высоко ценятся как драгоценный камень; окраска обусловлена ничтожным содержанием хрома и иногда — ванадия; 2) *аквамарин* — прозрачная разновидность синевато-голубой окраски; название происходит от лат. *aqua* — вода и *mare* — море; 3) *воробьевит* — разновидность розового цвета (содержит цезий); названа в честь русского минералога В. И. Воробьева; 4) *гелиодор* — желтая прозрачная разновидность (содержит небольшое количество окиси железа). **Блеск** стеклянный. $Nm = 1,568-1,602$ и $Np = 1,564-1,595$.

Твердость 7,5–8. Хрупок. **Спайность** несовершенная по призме $\{10\bar{1}0\}$ и пинакоиду $\{0001\}$. Излом неровный, часто раковистый **Уд. вес** 2,63–2,91.

Диагностические признаки. Берилл узнается сравнительно легко по облику кристаллов и высокой твердости, отличающей его от похожих по форме других столбчатых минералов гексагональной сингонии. По сравнению с хризобериллом и фенакитом он обладает меньшим удельным весом и иными оптическими свойствами.

П. п. тр. не плавится, лишь края осколков закругляются. Прозрачные разности становятся мутными (при высокой температуре). Стекло с бурой прозрачное и бесцветное; лишь изумруд дает бледноокрашенный в зеленый цвет перл. В кислотах не растворяется.

Происхождение и месторождения. Чаще всего берилл встречается в *пегматитовых* жилах среди кислых интрузивных пород или в боковых породах среди реакционно-метасоматических образований в генетической связи с пегматитами. Наблюдается также в измененных пневматолитовыми процессами гранитах — *грейзенах*, реже в пустотах среди самих гранитов в парагенезисе с минералами, содержащими летучие компоненты.

В ассоциации с ним, кроме полевых шпатов, слюд и кварца, часто наблюдаются: топаз, турмалин, флюорит, иногда фенакит, хризоберилл, вольфрамит, касситерит, сульфиды (арсенопирит, молибденит) и др.

Как химически устойчивый минерал, при выветривании и размыве коренных месторождений переходит в россыпи, где встречается в виде окатанных кристаллов или галек. Следует упомянуть о том, что изредка наблюдались фигуры вытравления на гранях кристаллов. Известны также случаи замещения берилла каолинитом (очевидно, при гидротермальном процессе).

В нашей стране издавна широкой известностью пользуются *Изумрудные копи* (Ср. Урал), *Тигерецкие белки* (Алтай) и др. Из месторождений аквамарина упомянем забайкальские: *Шерловая гора*, *Адун-чилон*, *Борщовочный кряж* и др.

Месторождения берилла находятся также в США, Колумбии, Бразилии, Индии и в Южной Африке (Трансвааль).

В США следует отметить месторождение берилла в *Олбани* (штат Мен), где были обнаружены гигантских размеров кристаллы (до 5 м в длину и 1,5 м в поперечнике) весом до 16 т, в *Брэнчвилл* (Коннектикут) и в других местах. На севере Афганистана в *Куламе* из полостей пегматитовых жил известны высококачественные аквамарины. В Колумбии (Южная Америка) в окрестностях *Мусо* разрабатывается крупное месторождение изумрудов, где они встречаются в богатых углистым и битуминозным веществом известняках и сланцах и связаны с пегматитовыми жилами. В ассоциации с ними здесь наблюдаются кварц, кальцит, пирит, паризит и ряд других минералов. В пегматитах изумруды обнаружены на месторождении *Мингора* в Пакистане.

Практическое значение. Красиво окрашенные прозрачные разновидности изумруда и аквамарина издавна имеют применение в ювелирном деле.

Берилловые руды интересуют промышленность как источник бериллия — одного из легчайших металлов (уд. вес в 1,5 раза меньше алюминия). Он образует легкие прочные сплавы с алюминием и магнием, особенно важные для самолетостроения. Кроме того, получены очень важные в практическом отношении сплавы бериллия и с другими металлами (бериллиевые бронзы). Бериллиевые соли находят применение в различных отраслях промышленности и в медицине.

КОРДИЕРИТ — $\text{Al}_3(\text{Mg,Fe})_2[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$. Синонимы: иолит («иол» по-гречески — фиалка), дихроит («дихрос» по-гречески — двухцветный; имеется в виду его дихроизм). Впервые был открыт акад. Н. И. Кокшаровым в 1856 г. на Урале.

Химический состав. Содержит около 50 % SiO_2 . Количества MgO и FeO колеблются в широких пределах. Встречаются разновидности, в которых преобладает FeO — они относятся к минеральному виду *индиалиту*. Устанавливаются также примеси CaO , Na_2O и H_2O . Fe_2O_3 в неизменных разностях не обнаруживается.

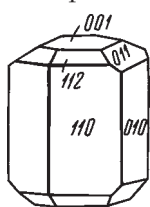


Рис. 308.
Кристалл
кордиерита

Сингония ромбическая, ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Sссm(D_{2h}^{20})$. $a_0 = 17,03$; $b_0 = 9,67$, $c_0 = 9,35$. **Кристаллическая структура** похожа на структуру берилла, с той лишь разницей, что здесь места ионов бериллия заняты ионами алюминия. В анионном радикале один ион Si^{4+} заменен Al^{3+} в связи с необходимостью компенсировать лишний заряд среди катионов (см. формулу). Таким образом, кордиерит является кольцевым алюмосиликатом. Элементарная ячейка имеет псевдогексагональную форму. **Облик**

кристаллов. Кристаллы наблюдаются редко и большей частью в неясно-образованных призматических формах (рис. 308), имеющих псевдогексагональный облик вследствие двойникования (аналогично арагониту). Гораздо шире распространен в сплошных массах или в виде вкрапленных зерен неправильной формы.

Цвет. Бесцветный или чаще окрашен в различные оттенки синего и фиолетового, реже желтовато-белого или бурого цвета (очевидно, у окисленных разностей). **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,541$, $N_m = 1,539$ и $N_p = 1,534$.

Твердость 7—7,5. Хрупкий. **Спайность** по {010} средняя и по {100} и {001} несовершенная. Излом раковистый. **Уд. вес** 2,60—2,66.

Диагностические признаки. Для кордиерита, по внешнему виду очень похожего на кварц, характерны раковистый излом, синеватые оттенки окраски, стеклянный блеск. От сапфира его отличает меньшая твердость. От кварца с достоверностью отличим по оптическим свойствам (двуосность, наличие лимонно-желтых плеохроичных дворинок вокруг включений).

П. п. тр. не плавится или плавится с трудом. В кислотах не разлагается. С азотнокислым кобальтом дает реакцию на Al.

Происхождение и месторождения. Кордиерит чаще всего встречается в гнейсах, кристаллических сланцах и измененных изверженных горных породах в ассоциации с магнезиальными и глиноземистыми минералами (энстатитом, ромбическими амфиболами, альмандином, биотитом, силлиманитом, основными плагиоклазами, тальком и др.). Кроме того, кордиерит встречается в лавах, причем содержит включения вулканического стекла. Это обстоятельство указывает на высокотемпературные условия его образования. Тем более это характерно, в сочетании с высокими давлениями, для его нахождения в тагамитах — расплавленных продуктах импактного метаморфизма (при падении крупных метеоритов). Встречается в виде галек в россыпях.

Очень часто кордиерит находят полуразложженным; при этом в нем проявляются листовое строение параллельно основанию и перламутровый отлив. При наложении гидротермальных процессов за счет кордиерита довольно легко образуются тальк, тонколистовые агрегаты слюды, хлоритов и др.

В России описан в окрестностях *Мурзинки* (д. *Маслянка*), в Забайкалье (*Ципиканский* район) и в ряде других мест.

ДИОПТАЗ — $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, или $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Диоптаз («диа» по-гречески — сквозь, *оптазия* — видение; так был назван вследствие того, что спайность минерала часто бывает видна сквозь кристалл). Синоним: аширит. Сравнительно редкий минерал, встречающийся в медных месторождениях.

Химический состав. CuO — 50,5 %, SiO_2 — 38,1 %. H_2O — 11,4 %. Примеси обычно отсутствуют. В небольших количествах (до 0,2 %) устанавливается Fe_2O_3 .

Сингония тригональная; ромбоэдрический в. с. L_6^3C . Пр. гр. $R\bar{3}(C_{3i}^2)$. $a_0 = 14,61$; $c_0 = 7,80$. **Кристаллическая структура**, детально изученная Н. В. Беловым, обнаруживает кольцевое строение комплексного аниона в виде шестичленных колец $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$. Молекулы воды располагаются в каналах колец.

Облик кристаллов. Кристаллы обычно имеют вид коротких заостренных столбиков (рис. 309). Реже встречаются кристаллы ромбоэдрического облика. Нередки друзы кристаллов в трещинах и неправильной формы пустотах.

Цвет диоптаза изумрудно-зеленый. **Черта** зеленая. **Блеск** стеклянный. Прозрачен или просвечивает. $N_g = 1,697$ и $N_m = 1,644$.

Твердость 5. Хрупок. **Спайность** совершенная по ромбоэдру $\{1011\}$. **Уд. вес** 3,28—3,35.

Диагностические признаки. Характерны облик кристаллов, изумрудно-зеленый цвет и относительно высокая твердость.

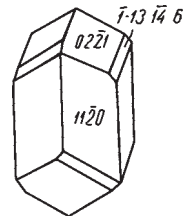


Рис. 309.
Кристалл
диоптаза

П. п. тр. не плавится. При сильном накаливании в окислительном пламени чернеет, а в восстановительном — краснеет, причем пламя окрашивается в зеленый цвет. С содой дает королек меди. В HCl и HNO₃ разлагается с выделением студенистого кремнезема.

Происхождение и месторождения. Диоптаз, судя по парагенезису минералов, по-видимому, образуется при процессах выветривания медных месторождений. В ассоциации с ним встречаются такие минералы, как малахит, кальцит, иногда вульфенит, гемиморфит и др.

Как химически устойчивый и твердый минерал, встречался в золотоносных россыпях.

В Советском Союзе большой известностью пользовалось месторождение *Алтын-Тюбе* (Центральный Казахстан), где встречались довольно крупные кристаллы аширита в трещинах среди известняков. Отсюда в 1780 г. казахским купцом Аширом были доставлены кристаллы, долгое время принимавшиеся за изумруд, позднее названные аширитом, затем диоптазом.

Из иностранных месторождений упомянем находки диоптаза в бассейне р. *Ниари*, в районе *Шабы* (Народная Республика Конго), в *Цумебе* (Намибия), в *Копиапо* в Атакаме (Чили) и в других местах.

ХРИЗОКОЛЛА — (Cu,Al)₂H₂Si₂O₅(OH)₄ · nH₂O; n около 4. «Хризос» по-гречески — золото, *колла* — клей.

Химический состав переменный. Часто содержит примеси: до 17 % Al₂O₃ (пиларит), до 7 % Fe₂O₃, 7–9 % P₂O₃ (демидовит).

Сингония моноклинная. Обычно хризоколла представлена типичным коллоидом. Встречается в опаловидных массах в виде корочек с натечной, иногда пузырчатой поверхностью, а также в землистых массах.

Цвет хризоколлы голубой, голубовато-зеленый или синий, бурый (от примесей гидроокислов железа) и даже черный. **Черта** у более чистых разновидностей зеленовато-белая. **Блеск** у опаловидных разновидностей стеклянный глянцевый, восковой, матовый.

Твердость около 2, иногда 4. Хрупкая. Излом неровный, раковистый. **Уд. вес** 2,0–2,3. Часть воды удаляется при нагревании до 110°, другая часть — при более высоких температурах.

Диагностические признаки. Узнается по колломорфным массам, голубовато-зеленым оттенкам и сравнительно невысокой твердости.

П. п. тр. не плавится, пламя окрашивает в зеленый цвет. В колбе легко выделяет воду, чернеет. В кислотах разлагается и выделяет кремнезем в порошковидном состоянии.

Происхождение и месторождения. Хризоколла является типичным минералом зон окисления медных месторождений и преимущественно распространена в районах с сухим жарким климатом.

В ассоциации с ней встречаются самые различные кислородные соединения меди. Наблюдались псевдоморфозы хризоколлы по малахиту, азу-

риту, атакамит, либетенит, церуссит, кальцит и т. д. Установлены также постепенные переходы к менее водным силикатам меди (планшеиту).

В старых заброшенных рудниках образуется на стенках выработок из растворов с нейтральной реакцией.

Месторождения, в которых встречается хризоколл, весьма многочисленны. На Урале она была описана в *Турьинских рудниках*, в *Меднорудянке* (демидовит). В Центральном Казахстане она встречается в *Джезказганском* медном месторождении, а также в *Коктас-Джартас*, *Успенском* руднике и в других местах.

Из иностранных месторождений наиболее интересные образования встречаются в Чили, в западных штатах США, в Африке (Конго) и др.

ЭВДИАЛИТ — $\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Y})(\text{Zr}, \text{Nb})[\text{Si}_3\text{O}_9][\text{Si}_9(\text{O}, \text{OH})_{27}][\text{Cl}]$. Формула приближенная. Название от: «Эв» по-гречески — легко, *диалитос* — разлагаемый (имеется в виду поведение перед паяльной трубкой и в кислотах). *Эвоколит* — разновидность, обогащенная FeO.

Химический состав (в %): Na_2O — 11,6–17,3, CaO — 8,9–11,3, ZrO_2 — 12,0–14,5, $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y})_2\text{O}_3$ — 0,3–2,9, FeO — 3,1–7,1, MnO — 0,3–3,1, SiO_2 — 47,2–51,2, H_2O — 0,03–2,9, Cl — 0,7–1,6.

Сингония тригональная; дитригонально-скаленоэдрический в. с. $L_6^3ZL^2ZPC$. Пр. гр. $R\bar{3}m(D_{3d}^5)$. $a_0 = 13,01$ (для ромбоэдрической ячейки). **Кристаллическая структура** является чрезвычайно сложной, однако уже из формулы легко видеть, что в структуре имеется два типа колец из кремнекислородных тетраэдров: тройное и девятёрное. **Облик кристаллов** толстотаблитчатый, пластинчатый, реже призматический (рис. 310). Главнейшие формы: пинакоид $\{0001\}$, ромбоэдры $\{10\bar{1}1\}$, $\{11\bar{2}0\}$, призмы $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ и др. Наблюдается также в виде неправильной формы зерен, реже сплошных жилообразных масс.

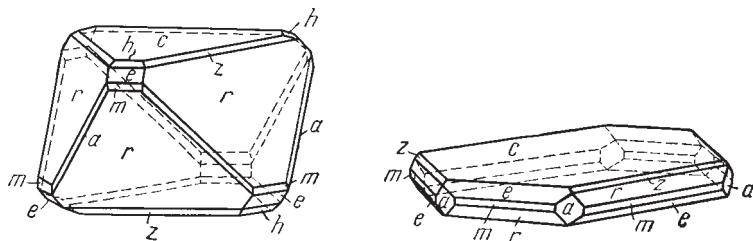


Рис. 310. Кристаллы эвоколита и эвдиалита; $r \{10\bar{1}1\}$, $c \{0001\}$, $m \{1010\}$, $a \{11\bar{2}0\}$, $z \{10\bar{1}4\}$, $e \{00\bar{1}2\}$

Цвет эвдиалита розовый, розовато-красный различных оттенков, красновато-бурый, бурый, желто-бурый и светло-желтый. **Блеск** стеклянный. Для эвдиалита: $N_g = 1,610$ и $N_m = 1,608$. Для эвоколита: $N_m = 1,620$ и $N_p = 1,618$.

Твердость 5–5,5. Хрупок. **Спайность** по {0001} несовершенная. **Уд. вес** 2,84–2,98 (увеличивается от эвдиалита к звколиту).

Диагностические признаки. Для эвдиалита обычно характерен розовый или красный (малиновый) цвет различных оттенков, по которому его легко заподозрить среди щелочных изверженных пород, особенно в ассоциации с цирконийсодержащими силикатами. В прозрачных шлифах он сразу узнается по оптическим свойствам: плеохроизму и очень низкому двупреломлению.

П. п. тр. легко сплавляется в зеленое пузырчатое стекло; пламя окрашивает в желтый цвет. В закрытой трубке устанавливается выделение воды. В кислотах быстро разлагается. Раствор в HCl дает реакцию на Zr (оранжевая окраска куркумовой бумажки).

Происхождение и месторождения. Встречается исключительно среди *магматических* щелочных пород (нефелиновых сиенитов) и в *пегматитовых* обособлениях среди них в парагенезисе с нефелином, полевыми шпатами, эгирином и др. Известны породы (например, эвдиалитовый луюврит), где эвдиалит столь широко распространен, что является породообразующим минералом. В России широко распространен в *Хибинском* и *Ловозерском (ранее Луявр-Урт)* (Кольский полуостров) щелочных массивах, а также в щелочно-ультраосновных массивах *Инаглинском* (Алдан) и *Гулинском* (Анабарское плато, на севере Центральной Сибири), в щелочном массиве *Коргередаба* (Тува).

При наложении гидротермальных процессов эвдиалит, очевидно, легко подвергается изменениям, так как наблюдались образования на его месте катаплеита, а иногда мелких пирамидальных кристалликов циркона среди полуразрушенной его массы в ассоциации с цеолитами, флюоритом и другими минералами гидротермального происхождения.

При выветривании из эвдиалита выносятся щелочи и кремнезем, а на месте их в виде бурой пористой массы накапливаются ZrO_2 и Fe_2O_3 (по-видимому, в форме гидроокислов).

Практическое значение. Значительно обогащенные эвдиалитом разновидности щелочных изверженных пород могут служить сырьем для получения эвдиалитовых концентратов как источника циркония. Среднее содержание эвдиалита в таких породах (эвдиалитовых луювритах) достигает 6–8 %, иногда (в жильных разностях, какортокитах) до 30 % и больше, однако так и не решена пока проблема с поиском технологии обогащения.

ГРУППА ТУРМАЛИНА — $XY_3Z_6(BO_3)_3[Si_6O_{18}]_4(O, OH, F)_4$, где X = Na, Ca, K и ?; Y = Li, Mg, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al, , Ti и Z = Mg, Fe^{2+} , Al, Fe^{3+} , Cr, V^{3+} . Формула относится к группе в целом. Название происходит от сингалезского слова *турмали*. Под этим названием он был привезен в Голландию в 1703 г. вместе с другими драгоценными камнями с о. Цейлона.

Химический состав непостоянен вследствие широкого проявления изоморфных замещений. Наблюдаются следующие пределы содержания

главных компонентов (в %): SiO_2 — 30–44, B_2O_3 — 8–12, Al_2O_3 — 18–44. $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ — 0–38, MgO — 0–25, Na_2O — 0–6, CaO — 0–4, H_2O — 1–4. Кроме того, в виде изоморфных примесей устанавливаются следующие элементы: K (до 2,5 % K_2O), Li (до 1,3 % Li_2O), Mn^{2+} (до 3,5 % MnO), Sr (до 10,7 % Sr_2O_3), а также F (до 1,2 %) и Cl.

Основные (по распространенности) минеральные виды характеризуются тем, что $X = \text{Na}$, а в остальных катионах происходят изоморфные замещения:

ДРАВИТ — $Y = \text{Mg}$, $Z = \text{Al}$;

ШЕРЛ — $Y = \text{Fe}^{2+}$, $Z = \text{Al}$;

ЭЛЬБАИТ — $Y_3 = \text{Al}_{1,5}\text{Li}_{1,5}$, $Z = \text{Al}$.

В позиции Y и Z этих трех минеральных видов входят атомы большинства из перечисленных после общей формулы элементов, обычно в количествах, малых, чтобы изменить минеральный вид, но достаточных для того, чтобы вызвать интенсивную разнообразную окраску. Между дравитом и эльбаитом имеется разрыв смесимости, между остальными двумя парами из перечисленных видов имеется неограниченный изоморфизм.

Сингония тригональная; дитригонально-пирамидальный в. с. L^33P . Пр. гр. $R3m(C_{3v}^5)$. $a_0 = 15,51 - 16,01$; $c_0 = 7,10 - 7,22$. **Кристаллическая структура** турмалина изучена в подробностях и основные ее детали хорошо видны из рис. 311, на котором лишь не показаны VO_3 -треугольники. Учитывая, что здесь бор не имитирует кремний в тетраэдре, а выполняет собственную функцию в присущей ему индивидуальной координации, можно утверждать, что группа турмалина должна быть отнесена не к боросиликатам (по аналогии с алюмосиликатами), а к борато-силикатам. Структура с большим числом степеней свободы обеспечивает высокую изоморфную емкость группы турмалина, в которой выделено более 15 мине-

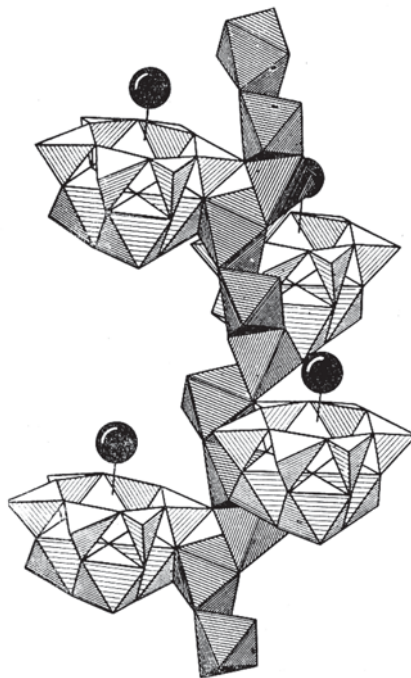


Рис. 311. Кристаллическая структура

минералов группы турмалина $XY_3Z_6(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4$; вокруг вертикальной винтовой оси из Z -октаэдров навиваются плоские тройки Y -октаэдров, увенчанные кремнекислородными кольцами, над которыми «висят» X -катионы, сверху координируемые нижними кислородами вышележащей тройки Y -октаэдров.

Для удобства тройки Y -октаэдров показаны через один (по вертикали)

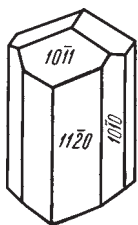


Рис. 312.
Призматический
кристалл
турмалина



Рис. 313. Штри-
ховка и форма
поперечного
сечения кристал-
лов турмалина

ральных видов¹. **Облик кристаллов.** Кристаллы турмалина обычно имеют столбчатый облик и вытянуты вдоль тройной оси симметрии. Изредка встречаются короткопризматические кристаллы. Как правило, кристаллы небольшие, часто микроскопически мелкие, но иногда попадаются и крупные экземпляры, до 20 см и более в длину при нескольких сантиметрах в поперечнике. Из форм наиболее часто встречаются призмы $\{10\bar{1}0\}$ и $\{11\bar{2}0\}$, тригональные пирамиды $\{10\bar{1}1\}$, $\{02\bar{2}1\}$ и др. (рис. 312). Всего установлено около 180 простых форм. Нередко концы кристаллов развиты неодинаково. Очень часто наблюдаются на гранях призм весьма характерная для турмалинов вертикальная штриховка и не менее характерная форма сферических треугольников в поперечном разрезе (рис. 313), обусловленная комбинацией многочисленных граней призматического пояса. Двойники очень редки по $(10\bar{1}1)$. **Агрегаты.** Нередко турмалины наблюдаются в шестоватых, радиально-лучистых (в виде так называемого турмалинового солнца), спутанно-игольчатых или волокнистых агрегатов. Реже встречается в сплошных зернистых, иногда скрытокристаллических массах.

Цвет минералов группы турмалина зависит от его химического состава. Эльбаиты, не содержащие железа или бедные им, окрашены в различные оттенки зеленого, розового, красного цвета. Они обычно бедны MgO и FeO , но часто богаты Li_2O и Al_2O_3 . Розовый цвет обязан присутствию Mn , Li и Cs . Темно-красные эльбаиты носят название *рубеллита*. Дравиты чаще всего обладают бурой и желтой окраской. Шерл практически всегда черный, но по мере продвижения по изморфному ряду к эльбаиту делается слегка просвечивающим и синеватым (индиголит). Реже наблюдаются совершенно бесцветные, прозрачные разновидности эльбаита. Иногда концы кристаллов окрашены в какой-либо другой цвет; например, бесцветные кристаллы с о. Эльбы на конце обладают густой черной окраской. Кроме того, встречаются разновидности с кристаллически-зональной окраской. Например, в поперечном изломе ядро имеет красный цвет, а с периферии одна или несколько резко очерченных полигональных зон окрашены в различные оттенки зеленого или какого-либо другого цвета. **Блеск** стеклянный. Для дравита: $Nm = 1,635$ и $Np = 1,614$. Для шерла: $Nm = 1,698$ и $Np = 1,658$.

Твердость 7–7,5. В направлении, перпендикулярном к оси c , больше, чем в параллельном. **Спайность** практически отсутствует или весьма не-

¹ Следует аккуратно применять видовые названия и не смешивать их с названиями цветовых разновидностей, так как зеленый верделит, например, может быть как эльбаитом, так и хромдравитом.

совершенная по призме $\{11\bar{2}0\}$ и пирамиде $\{10\bar{1}1\}$, обычна отдельность по $\{0001\}$. Излом неровный. Уд. вес 2,90–3,25.

Прочие свойства. Электризуется при нагревании, трении, давлении, причем один конец кристалла заряжается положительно, другой — отрицательно.

Диагностические признаки. Кристаллы турмалина легко узнаются по характерному поперечному сечению (в виде сферического треугольника), часто сильно проявленной вертикальной штриховке и высокой твердости. От внешне похожих на него некоторых пироксенов и амфиболов, а также эпидота отличается по отсутствию спайности и по высокой твердости. От рутила отличается по твердости, черте и форме поперечного сечения.

П. п. тр. турмалин в зависимости от состава ведет себя неодинаково. Бесцветные или бледноокрашенные разновидности, особенно богатые литием, вообще не плавятся, но становятся мутными, иногда несколько вспучиваются. Более богатые железом плавятся с трудом, а железисто-магнезиальные сплавляются довольно легко в пузыристое стекло. Все турмалины в смеси с CaF_2 и KHSO_4 дают реакцию на бор (зеленое окрашивание пламени). В кислотах не разлагаются.

Происхождение и месторождения. Турмалины довольно часто встречаются в ассоциации с другими минералами, содержащими летучие и редкие компоненты. В *пегматитах* в ассоциации с минералами, содержащими литий, цезий, рубидий и другие редкие элементы, обычно находки розовых, красных (рубеллит) и полихромных тальбайтов. Шерл-эльбайты синего цвета (индиголит) и эльбайты зеленой окраски (верделит), по А. И. Гинзбургу, широко распространены в пегматитах, подвергшихся альбитизации, в связи с танталониобиевым и оловянным оруденением.

Нередко они наблюдаются в *гидротермальных* рудных месторождениях, а также в различных измененных породах, в том числе кристаллических сланцах, гнейсах, филлитах, подвергшихся воздействию пневматолитовых агентов.

В виде микроскопических кристалликов наблюдается также в некоторых гранитах и в их контактовых ореолах, преимущественно в ассоциации с кварцем, иногда с топазом, касситеритом и другими минералами, особенно в *грейзенах*.

При выветривании пород он ведет себя как химически стойкий минерал и, как остаточный продукт, попадает в россыпи. Устанавливается также во многих осадочных породах. Наблюдающиеся иногда на кристаллах турмалина фигуры разъедания, вероятно, обязаны своим происхождением гидротермальным процессам.

Месторождения, в которых встречается в том или ином количестве турмалин, весьма многочисленны, причем наибольшим распространением пользуются черные турмалины. Отметим лишь некоторые, наиболее интересные с минералогической точки зрения месторождения.

Заслуженной славой пользуются месторождения пегматитовых жил *Шайтанки*, *Мурзинки*, *Южаковой*, *Сарапулки* и *Липовки* (на Урале, к северо-востоку от Екатеринбурга), где встречаются различных цветов полихромные турмалины, нередко в лучисто-шестоватых сростках. Особенно замечательны карминно-красные турмалины Сарапулки. Прекрасные кристаллы малинового и полихромного эльбаита вместе с лепидолитом были найдены на северном склоне *Борщовочного* кряжа (Забайкалье). В *Нижне-Исетском* районе Урала, близ дер. Шабры, в трещинах среди залежей хромистого железняка и на границах их с тальковыми сланцами были обнаружены довольно крупные (до нескольких сантиметров в длину и до 1 см в поперечнике) кристаллы хромовых турмалинов темно-зеленого или почти черного цвета.

Из иностранных месторождений упомянем лишь некоторые. Большой известностью пользуются замечательные по окраске и размерам турмалины из пегматитовых жил о. *Мадагаскара*. Красиво окрашенные в различные цвета (красный, розовый, зеленый, синий, фиолетовый и др.) турмалины встречаются среди пегматитов *Сан-Диего* и в других местах Калифорнии. Коричневые, прекрасно образованные кристаллы дравита в слюдяном сланце встречаются в районе *Йиннитара* (Западная Австралия). Из россыпей о. *Цейлона* издавна добывались интенсивно окрашенные прозрачные образцы турмалина и вывозились как драгоценные камни в Европу. Частью отсюда происходят редко встречающиеся синие турмалины (индиголит). Месторождения штата *Минас-Жерайс* (Бразилия) богаты высококачественными эльбаитами любых окрасок, в том числе полихромными.

Практическое значение. Красиво окрашенные прозрачные разновидности эльбаита и хромдравита применяются в ювелирном деле на мелкие поделки. Крупные кристаллы, обладающие пьезоэлектрическими свойствами, имеют применение в радиотехнике для изготовления пластинок, служащих для стабилизации длин волн передатчиков.

Подкласс В. Силикаты с непрерывными цепочками или лентами тетраэдров SiO_4 в кристаллических структурах

Главнейшими представителями силикатов данного подкласса являются пироксены и амфиболы, считающиеся типичными метасиликатами. Несмотря на существенное различие в количественных соотношениях составляющих компонентов, эти минералы имеют ряд общих характерных внешних черт: аналогичный облик кристаллов, близкие кристаллические структуры, одинаковую степень проявления спайности, много общего в оптических свойствах, близкие удельные веса, близкую твердость и т. д. Среди катионов в пироксенах и амфиболах представлены главным образом следующие элементы: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Na^{1+} , иногда Li^{1+} , а также Al^{3+} , Fe^{3+} , а среди анионов: $[\text{SiO}]^{4-}$, иногда $[\text{AlO}_4]^{5-}$, а также $[\text{OH}]^{1-}$, F^{-1} и Cl^{-1} (в амфиболах).

Наибольшим распространением в природе пользуются железомagneзиальные пироксены и амфиболы, являющиеся важнейшими породообразующими минералами во многих изверженных горных породах. Общее их количество по весу в земной коре достигает 16 %.

От железомagneзиальных породообразующих ортосиликатов (минералов группы оливина) пироксены и амфиболы отличаются следующими химическими особенностями:

1) содержат больше SiO_2 (при недостатке SiO_2 в расплавах образуются оливины);

2) кроме Mg и Fe, в них весьма существенную роль играет Ca (в ортосиликатах его роль совершенно ничтожна), в соответствии с чем в них широко представлены двойные соединения (диопсид, тремолит и др.);

3) многие пироксены и амфиболы, особенно те, что представлены двойными соединениями, часто содержат примеси Al_2O_3 , Na_2O , иногда Fe_2O_3 и др. (ортосиликаты характеризуются сравнительной чистотой состава).

Физические свойства описываемых здесь минералов находятся в полном соответствии с их кристаллической структурой, отличающейся уже весьма существенно от структур ортосиликатов тем, что здесь принимают участие вытянутые в одном направлении (вдоль оси *c*) анионные комплексы непрерывно связанных друг с другом кремнекислородных тетраэдров. Главнейшие особенности минералов этого подкласса сводятся к следующему.

1. Кристаллические индивиды обычно вытянуты в одном направлении (минералы группы оливина обладают изометрическим обликом). Это обусловлено тем обстоятельством, что связь Si—O—Si, вследствие более неполярного характера, прочнее, чем существенно ионная связь кислорода и металлических катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , располагающихся между цепочками и несущих небольшой заряд; именно поэтому расщепление кристалла вдоль оси *c* происходит несравненно легче, чем разрыв самих цепочек.

2. По сравнению с ортосиликатами здесь резче проявлена спайность, причем характерно, что она устанавливается по призме согласно вытянутости индивидов.

3. Показатели преломления и двупреломление по сравнению с минералами группы оливина, как правило, ниже.

4. Удельные веса пироксенов и амфиболов, благодаря относительно менее плотной упаковке ионов, несколько меньше, чем у соответствующих минералов группы оливина.

Пироксены и амфиболы, наряду со сходством, существенно *отличаются друг от друга* некоторыми особенностями. Отметим наиболее важные из них.

А. Было указано, что, согласно рентгенометрическим исследованиям, в кристаллических структурах пироксенов анионные радикалы представлены простыми одинарными цепочками кремнекислородных тетраэдров с формулой $[\text{SiO}_3]_\infty$, а в структурах амфиболов — сдвоенными цепочками

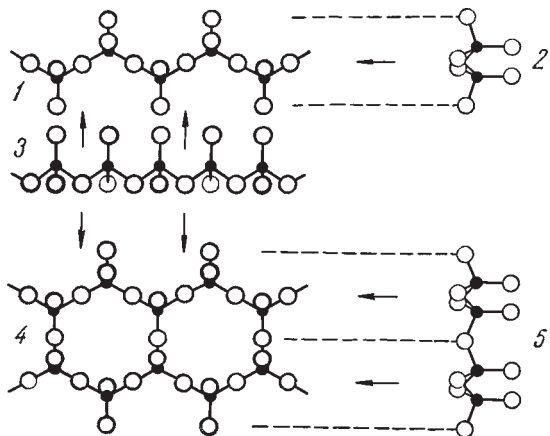


Рис. 314. Кремнекислородные цепочки в трех проекциях (1, 2, 3 — в пироксенах; 4, 5 и 3 — в амфиболах)

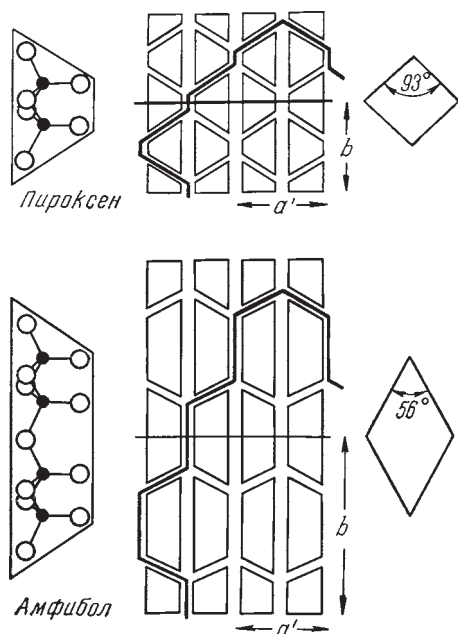


Рис. 315. Проекция схематически изображенных кристаллических структур пироксена и амфибола вдоль оси c . Слева показаны в той же проекции кремнекислородные цепочки

сталлы амфибола — псевдогексагональные формы.

В последнее время для минералов группы *воластонита*, как уже указывалось, был установлен новый тип анионного радикала, выражающе-

с формулой $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$ (см. рис. 272). Для дальнейшего важно обратить внимание на проекции 2 и 5 вдоль оси c (рис. 314).

Б. Как следствие, отсюда вытекает различие в углах призматической спайности у пироксенов и амфиболов, параллельной вытянутости цепочек. На рисунке 315 схематически изображены структуры диопсида и тремолита, состоящие из четырех элементарных ячеек, в проекции на (001). Цепочки кремнекислородных тетраэдров очерчены линиями в виде трапеций — блоков. Из рисунков видно, что подобные блоки у амфиболов имеют вдвое больший размер по оси b , чем у пироксенов. Плоскости спайности, как показывают жирные линии, не разрывая цепочек, в обоих случаях проходят в диагональных направлениях между ними, т. е. параллельно призме {110}. Нетрудно видеть, что в целом направления ломаных линий для пироксенов будут иметь фигуру, приближающуюся к квадрату, с углом 87° , а для амфиболов — фигуру ромба с углом 124° .

В. В полном соответствии с этим находится и облик кристаллов. При этом в поперечном разрезе (рис. 316) кристаллы пироксена имеют псевдотетрагональные, а кри-

гося формулой $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$, представляющий естественный очередной член в ряду силикатов данного подкласса.

В данном подклассе, согласно сказанному, выделяются следующие типы.

1. Силикаты с одинарными цепочками — $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ (группа пироксенов).

2. Силикаты со двоярными цепочками (лентами) — $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$ (группа амфиболов).

3. Силикаты с одинарными цепочками — $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]_\infty$ при $n \geq 3$ (группа волластонита).

4. Силикаты с разветвленными цепочками — $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$ (группа астрофиллита).

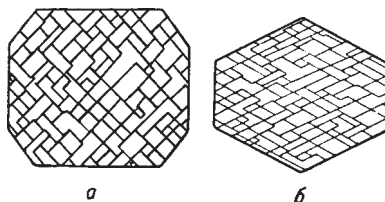


Рис. 316. Поперечные разрезы кристаллов пироксена (а) и амфибола (б) с направлениями следов спайности (под разными углами в каждом из них)

1. Силикаты с одинарными анионными цепочками

Группа пироксенов

По кристаллографическим признакам среди этой сравнительно большой группы минералов давно различались две подгруппы: моноклинных и ромбических пироксенов.

Мы опишем следующие минеральные виды, относящиеся к этой группе.

Моноклинные пироксены:

- диопсид — $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$;
- геденбергит — $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$;
- авгит — $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$;
- жадеит — $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$;
- эгирин — $\text{NaFe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$;
- сподумен — $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

Ромбические пироксены:

- энстатит — $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$;
- ферросилит — $\text{Fe}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

Моноклинные пироксены в главной своей массе представлены двойными и более сложными соединениями, в кристаллических структурах которых в качестве катионов участвуют в одних случаях Mg^{2+} и Fe^{2+} , замещающие друг друга, а также Ca^{2+} , в других — Na^{1+} (Li^{1+}) с Fe^{3+} и Al^{3+} . Кроме того, известен пироксен, получивший название авгита, в котором, кроме (Mg, Fe) и Ca , присутствуют Al , Fe^{3+} иногда Ti^{4+} , причем часть Al , очевидно, замещает Si в кремнекислородных цепочках (т. е. по существу мы имеем здесь дело уже с алюмосиликатом). Так как при замене части ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} общий отрицательный заряд цепочек соответственно возрастает, то он, естественно, должен компенсироваться путем вхождения в кристаллическую структуру минерала более высоковалентных катионов.

Ромбические пироксены представляют собой метасиликаты Mg и Fe и так же, как это мы имели в группе оливина, образуют непрерывный ряд изоморфных смесей: $Mg_2[Si_2O_6]-Fe_2[Si_2O_6]$. В природных условиях весьма широко распространены магнезиальные и магнезиально-железистые разновидности пироксенов этого ряда.

ДИОПСИД — $CaMg[Si_2O_6]$. Название происходит от греч. *дис* — дважды и *опсис* — появление. Диопсид представляет собой типичное двойное соединение и является крайним членом важного изоморфного ряда $CaMg[Si_2O_6]-CaFe[Si_2O_6]$ (диопсид—геденбергит); промежуточные по составу разновидности имеют название *салита*. Диопсид широко распространен как породообразующий минерал во многих изверженных породах, а также в контактово-метасоматических образованиях.

Химический состав. CaO — 25,9 %, MgO — 18,5 %, SiO_2 — 55,6 %. В виде примесей содержит FeO, MnO, иногда Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 до нескольких процентов (*хромдиопсид*), V_2O_5 — до 2–4 % (*лавровит*), иногда Na_2O , нередко TiO_2 .

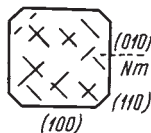
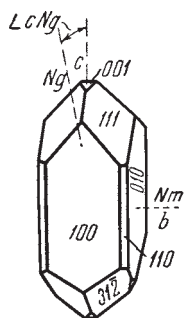


Рис. 317. Кристалл диопсида. Справа — форма поперечного разреза и спайность

Сингония моноклинная; призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/c(C_{2h}^6)$. $a_0 = 9,71$; $b_0 = 8,89$; $c_0 = 5,24$; $\beta = 105^\circ 51'$. **Облик кристаллов.** Хорошо образованные кристаллы встречаются сравнительно редко. Обычно они имеют короткостолбчатый облик (рис. 317) с преимущественным развитием пинакоидов $\{101\}$ и $\{010\}$. Двойники по (100) и (102) нередки. **Агрегаты.** Сплошные массы диопсида чаще всего представлены зернистыми агрегатами, но в контактово-метасоматических образованиях встречаются шестоватые или радиально-лучистые агрегаты индивидов.

Цвет. Редко бывает бесцветный. Обычно окрашен в различные, преимущественно бледные оттенки грязно-зеленого или серого цвета. Блеск стеклянный. Показатели преломления меняются в зависимости от содержания геденбергитовой молекулы. Для чистого диопсида: $N_g = 1,694$, $N_m = 1,671$ и $N_p = 1,664$.

Твердость 5,5–6. Хрупок. **Спайность** по призме $\{110\}$ средняя с углом 87° . Нередко наблюдается также отдельность по $\{010\}$. **Уд. вес** 3,27–3,38.

Диагностические признаки. Хорошо образованные кристаллы диопсида отличаются от кристаллов авгита по своему облику (преимущественным развитием вертикальных пинакоидов) и серыми или светло-зеленоватыми оттенками окраски. Но, так как диопсид способен образовывать изоморфные смеси с различными другими пироксенами, то точная диагностика его может быть произведена только путем определения оптических констант, а в ряде случаев — с помощью химического анализа.

П. п. тр. плавится с трудом. В кислотах почти не разлагается.

Происхождение и месторождения. Диопсид как минерал *магматического* происхождения широко распространен в основных и ультраосновных изверженных породах (пироксенитах, перидотитах, габбро, диабазах), иногда в пироксеновых диоритах, сиенитах, а также в базальтах, долеритах и др. Крупные выделения, а также и хорошо образованные кристаллы наблюдаются в пироксенитах и карбонатитах Ковдорского щелочно-ультраосновного массива (Кольский п-ов).

В *контактово-метасоматических* образованиях диопсид очень часто принимает существенное участие, входя в состав скарнов и контактовых роговиков вместе с волластонитом, гранатами и другими минералами в многочисленных месторождениях магнитных железняков и других полезных ископаемых на Урале, в Средней Азии, Сибири, в Закавказье и других местах.

Подобного же происхождения диопсид в хороших кристаллах встречается в *Наязмских* горах (Златоустовский район, Урал) в *Ахматовской* копи среди хлоритовых сланцев с гранатом, клинохлором и др. Крупные кристаллы диопсида известны из мраморизованных известняков на *Монте-Сомма* (Везувий). Очень крупные, хорошо образованные кристаллы под названием «байкалит» были описаны еще акад. В. М. Севергиным в *Слюдянском* районе (Юго-Западное Прибайкалье) в флогопитовых месторождениях.

ГЕДЕНБЕРГИТ — $\text{CaFe}^{2+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Название дано по фамилии Л. Геденберга — шведского химика, впервые анализировавшего этот минерал.

Химический состав. CaO — 22,2 %, FeO — 29,4 %, SiO_2 — 48,4 %. Богатая магниезией разность называется *салитом*. В небольших количествах устанавливаются очень незначительные содержания щелочей и глинозема. Возможны повышенные содержания Mn^{2+} , вплоть до манган-доминантного **ЙОХАНСЕНИТА**.

Сингония моноклинная; призматический в. с. Встречается преимущественно в радиально-лучистых или крупношестоватых агрегатах.

Цвет геденбергита темно-зеленый до черно-зеленого. **Черта** светло-серая с зеленоватым оттенком. **Блеск** стеклянный. Для чистого геденбергита: $N_g = 1,757$, $N_m = 1,745$ и $N_p = 1,739$.

Твердость 5,5–6. **Спайность** по призме {110} с углом 87°. **Уд. вес** 3,5–3,6.

Диагностические признаки. Довольно легко узнается по шестоватым агрегатам, темно-зеленому или зеленовато-черному цвету. Так же как и салит, обычно располагается по контакту интрузивных пород с мраморизованными известняками.

П. п. тр. плавится в черное магнитное стекло.

Происхождение и месторождения. Наряду с салитом является характерным минералом многих *контактово-метасоматических* месторождений магнетита, иногда медных сульфидных руд, а также некоторых высокотемпературных гидротермальных месторождений метасоматического

происхождения в известняках. В парагенезисе с геденбергитом встречаются такие минералы, как ильваит, магнетит, железистые гранаты, сульфиды, (пирротин, халькопирит, черный сфалерит), кальцит, эпидот и др.

Геденбергит в этих месторождениях развивается явно путем замещения известняка или мрамора. В свою очередь по геденбергиту, как и по салиту, метасоматически образуются сульфиды железа и меди, ильваит, иногда эпидот, хлориты и другие минералы.

В России известен в *Турьинских медных* рудниках (в зоне скарнов), в скарновом Pb-Zn месторождении *Дальнегорское* (Приморье), в *Троицком руднике* (Алтай) и в других местах.

АВГИТ — $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)[(Si,Al)_2O_6]$. Глиноземистый пироксен. Название происходит от греч. *авге* — блеск (кристаллы его имеют нередко блестящие грани). Авгит является важным породообразующим минералом некоторых изверженных пород.

Химический состав авгита гораздо сложнее, чем других пироксенов. Почти постоянно устанавливаются избыток MgO, FeO и, что особенно важно, обогащение Al_2O_3 (до 4–9 %) и Fe_2O_3 , а также Na_2O . Часть MgO замещается FeO и MnO. Статус авгита как минерального вида не вполне ясен.

Эгирин-авгит — разность, богатая Na_2O и Fe_2O_3 , — отличается от обыкновенного авгита по оптическим свойствам. Распространен в щелочных изверженных породах. Разность, промежуточная по составу между авгитом и эгирин-авгитом, названа федоровитом (в честь русского кристаллографа Е. С. Федорова).

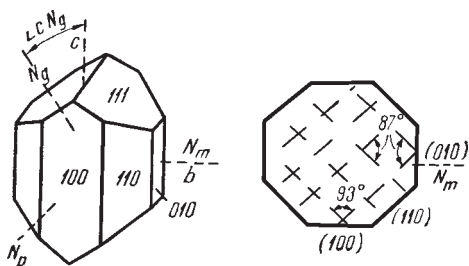


Рис. 318. Кристалл авгита. Справа — форма поперечного разреза и спайность

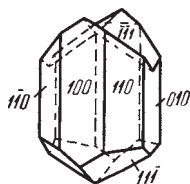


Рис. 319. Двойник авгита по (100)

Титан-авгит (правильнее было бы: титанистый авгит) — разность, обогащенная TiO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 (TiO_2 — до 8–9 %, в обыкновенном авгите — 0,1–0,7 %).

Сингония моноклинная; призматический в. с. **Облик кристаллов** короткостолбчатый, таблитчатый, реже изометрический. В отличие от диопсида, грани призмы $\{110\}$, как правило, развиты больше, чем пинакоиды. Наиболее обычная форма кристаллов и поперечный разрез приведены на рис. 318. Для разрезов характерны очертания восьмиугольника с более или менее одинаково развитыми сторонами. Двойники часты по (100) (рис. 319). **Агрегаты** сплошных масс зернистые.

Цвет черный, зеленовато- и буровато-черный, реже темно-зеленый или бурый. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,710–1,724$, $N_m = 1,692–1,706$, $N_p = 1,685–1,700$.

Твердость 5–6. **Спайность** по призме {110} средняя. Нередко бывает развита отдельность по {100}. Те авгиты, а также другие моноклинные пироксены, у которых чрезвычайно резко проявлена эта отдельность, носят название *диаллага*. **Уд. вес** 3,2–3,6.

Диагностические признаки. Отдельные кристаллы авгита, легко освобождающиеся из вулканических туфов и пеплов основных пород, довольно просто определяются по своим характерным формам (см. рис. 318) и черному цвету. В других случаях точная диагностика его без тщательных микроскопических исследований и химических анализов невозможна.

П. п. тр. плавится с трудом. В кислотах не растворяется. Титанавгит разлагается в горячей HCl полностью.

Происхождение и месторождения. Авгит чаще всего встречается в некоторых *магматических* эффузивных породах основного состава: андезитах, фонолитах, базальтах, в их туфах и вулканических пеплах. В этих породах иногда можно встретить довольно крупные кристаллы характерной формы (см. рис. 318 и 319). В ассоциации с ним наблюдаются обычно основные плагиоклазы, магнетит, иногда оливин и др.

Эгирин-авгит встречается в щелочных изверженных породах, например, в нефелиновых сиенитах в *Ильменских горах* (Ю. Урал), а также в эффузивных их аналогах — фонолитах, лейцитофирах и др.

В постмагматическую стадию для авгита, как и для других моноклинных пироксенов, устанавливаются явления замещения его минералами группы амфибола. Под микроскопом нередко удается наблюдать, что роговая обманка в этих случаях развивается как единое целое с сохранением формы пироксена. Подобные псевдоморфозы носят название *уралита* (впервые были установлены на Урале).

При гидротермальном изменении изверженных горных пород авгит, разлагаясь, часто подвергается замещению эпидотом, хлоритами, кальцитом и другими минералами.

ЖАДЕИТ — $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Жадеитовая молекула входит в состав диопсида и эгирина, обуславливая в них повышенное содержание Na_2O и Al_2O_3 .

Сингония моноклинная. Кристаллы редки; чаще наблюдается в плотных зернистых агрегатах яблочно-зеленого, зеленовато-голубого и белого цвета. **Блеск** стеклянный. $Ng = 1,667$, $Nm = 1,659$ и $Np = 1,654$.

Твердость 6,5–7. Необычайно вязкий. **Спайность** по призме {110} средняя, по {010} и {100} несовершенная. Излом скрытокристаллических разностей неровный, занозистый. Очень похож на нефрит (из группы амфибола). **Уд. вес** 3,3–3,4. П. п. тр. легко плавится в полупрозрачное стекло. Кислоты действуют только после сплавления.

Жадеит — минерал высоких давлений, образование которого может быть связано с разложением альбитовой составляющей полевых шпатов с выделением кварца. Высокобарические пироксены с заметной примесью жадеитовой молекулы называются омфацитами. Собственно жадеит

встречается в метаморфических щелочных породах, реже в контактово-метасоматических образованиях. В России известны месторождения *Левочепельское* (Полярный Урал) и *Борусское* (Западный Саян).

В Казахстане имеется *Итмурундинское* месторождение жадеита, отвечающего требованиям к декоративно-поделочным камням, а в Юго-Восточной Азии (Таиланд) этот минерал на месторождении *Таумау* встречается в виде разностей, достигающих иногда столь высокого качества, что используется как ювелирный камень.

ЭГИРИН — $\text{NaFe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Название происходит от имени исландского бога моря — Эгир. Синоним: акмит. Важнейший породообразующий минерал многих богатых щелочами изверженных пород.

Химический состав. Na_2O — 13,4 %, Fe_2O_3 — 34,6 %, SiO_2 — 52 %. Примеси: K_2O , нередко CaO , FeO , MnO , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , иногда V_2O_5 , изредка в очень небольшом количестве редкие земли, BeO , ZrO_2 и ThO_2 . Между эгирином и авгитом, эгирином и диопсидом, а также эгирином и геденбергитом существуют изоморфные смеси. Промежуточные по составу разности носят названия: эгирин-авгит, эгирин-диопсид и эгирин-геденбергит.

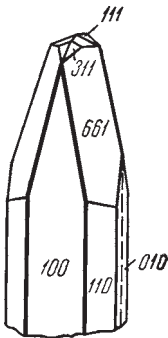


Рис. 320.
Кристалл
эгирина

Сингония моноклинная; призматический в. с. **Облик кристаллов.** Обычно длиннопризматические столбчатые или игольчатые (рис. 320). На гранях наблюдается вертикальная штриховка или борозды. Грань (100) почти всегда хорошо развита. Двойники довольно часты по (100); нередко полисинтетические двойники. **Агрегаты.** В сплошных массах наблюдаются шестоватые, радиально-лучистые, а также звездчатые агрегаты.

Цвет обычно зеленовато-черный, темно-зеленый, иногда бурый или красновато-бурый (акмит). **Черта** светло-зеленая. **Блеск** стеклянный. $n_g = 1,787$, $n_m = 1,768$ и $n_p = 1,742$.

Твердость 5,5–6. **Спайность** по призме ясная с углом 87° ; по {010} и {001} устанавливается отдельность. **Уд. вес** 3,43–3,60.

Диагностические признаки. Узнается довольно легко по столбчатому облику кристаллов, темно-зеленому или зеленовато-черному цвету и ассоциации с щелочными силикатами (нефелином, полевыми шпатами, щелочными амфиболами). От похожего на него темно-зеленого турмалина отличается более низкой твердостью и наличием ясной спайности.

П. п. тр. легко плавится в черный блестящий магнитный королек и окрашивает пламя в желтый цвет. Кислоты действуют слабо.

Происхождение и месторождения. Эгирин является типичным породообразующим минералом богатых щелочами изверженных интрузивных и эффузивных горных пород (нефелиновых сиенитов, фонолитов, лейцитогфиров и др.). Широко распространен в *Хибинском* и *Ловозерском* массивах. Изредка наблюдается в контактово-метасоматических образованиях как продуктах реакций щелочных магм с окружающими породами.

В крупных кристаллах он встречается в пегматитах нефелиновых сиенитов в *Вишневых* и *Ильменских* горах на Урале. В ассоциации с ним, кроме нефелина, полевых шпатов и роговых обманок, наблюдаются черные слюды, иногда замещающие кристаллы эгирина, содалит, канкринит и другие редкие силикаты.

СПОДУМЕН — $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Занимает несколько особое положение среди группы пироксенов. Не образует с другими пироксенами изоморфных смесей.

Химический состав. Li_2O — 8,1 %, Al_2O_3 — 27,4 %, SiO_2 — 64,5 %. В виде примесей присутствуют Na_2O , в незначительных количествах CaO , MgO , изредка Sr_2O_3 . Некоторые разновидности содержат также редкие земли, иногда цезий.

Сингония моноклинная; призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/c(C_{2h}^6)$ $a_0 = 9,50$; $b_0 = 8,30$; $c_0 = 5,24$; $\beta = 110^\circ 20'$. Облик кристаллов призматический. Вертикальные грани имеют штриховку. Нередко встречаются очень крупные кристаллы (иногда длиной до 16 м). Двойники по (100). **Агрегаты** пластинчато-шестоватые. Наблюдается также в плотных скрытокристаллических массах.

Цвет серовато-белый, нередко с зеленоватым оттенком, желтовато-зеленый, розово-фиолетовый (кунцит), зеленый (гидденит). **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности со слабым перламутровым отливом. $Ng = 1,675$, $Nm = 1,66$ и $Np = 1,65$.

Твердость 6,5–7 (у измененных разновидностей ниже). **Спайность** по призме совершенная или средняя; по {100} отдельность. **Уд. вес** 3,13–3,20.

Диагностические признаки. С полной уверенностью может быть установлен под микроскопом по оптическим константам. Для сподумена характерен наименьший из моноклинных пироксенов угол угасания.

П. п. гр. вспучивается, временами окрашивая пламя в слабый красный цвет (Li). Сплавляется в прозрачное стекло. После сплавления с CaF_2 + KHSO_4 окрашивает пламя в яркий красный цвет (Li). В HCl не растворяется.

Происхождение и месторождения. Встречается в гранитных пегматитах в ассоциации с кварцем, полевыми шпатами, литиевыми слюдами, турмалином и др.

Легко подвергается позднейшим изменениям. Под действием растворов, содержащих Na_2O , разлагается с образованием эвкриптита (LiAlSiO_4), альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) и серицита (калиевой слюды).

В России встречается в гранитных пегматитах *Вороньих* тундр (Кольский полуостров), в *Енашино* (Красноярский край), в *Завитинском* (Восточное Забайкалье) и в месторождении *Кара-Адыр* (Тува), где его кристаллы достигают метровых размеров.

Из довольно многочисленных зарубежных месторождений сподумена на отметим лишь некоторые. *Бакенное* месторождение близ пос. Огневка в Восточном Казахстане славится крупными кристаллами сподумена

и других литиевых минералов. Ювелирные разности сподумена находили в *Куламе* (Афганистан) и в многочисленных пегматитовых месторождениях штатата *Минас-Жерайс* (Бразилия). Большой известностью пользуется крупное месторождение *Кийстон* в Южной Дакоте (США), где встречаются гигантские кристаллы измененного сподумена до 16 м в длину и около 1 м в поперечнике (весом до 90 т). Пегматитовые месторождения о. *Мадагаскара* интересны тем, что там встречаются неизменные прозрачные разности различной окраски: желтовато-зеленой, желтой, розовой. В *Брэнчвилле* в Коннектикуте (США) измененные крупные кристаллы сподумена наблюдаются в ассоциации с литиофиллитом, уранинитом, различными фосфатами марганца и другими минералами.

Практическое значение. Вместе с литиевыми слюдами служит источником для получения препаратов лития, употребляемых в медицине, пиротехнике, фотографии, стеклоделии, рентгенографии и для других целей. Прозрачные, красиво окрашенные разности сподумена употреблялись как драгоценные камни. В последнее время литий как металл нашел применение в термоядерных реакциях.

ЭНСТАТИТ — $Mg_2[Si_2O_6]$. Название произошло от греч. *энстатес* — противный (из-за его тугоплавкости). Обычно к энстатиту условно относят разности с содержанием FeO — до 5%; разности с содержанием FeO от 5 до 14% ($25\% FeSiO_3$) называют *бронзитом* (бронзовый отлив, однако, наблюдается у выветрелых разностей или содержащих ориентированные включения). По современным правилам выделения минеральных видов следует считать энстатитом такие ортопироксены, в которых магний преобладает над железом. Является важным пороодообразующим минералом в магнезиальных изверженных породах.

Химический состав. По сравнению с оливином более богат SiO_2 , содержание которого для чисто магнезиальной разности равно 60,0%; MgO — 40,0%. Нередко содержит также NiO (обычно до 0,2%). Иногда устанавливаются примеси CaO , MnO , Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

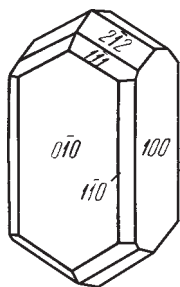


Рис. 321.
Кристалл
энстатита

Сингония ромбическая; ромбо-дипирамидальный в. с. $3L^23PC$. Пр. гр. $Pbca(D_{2h}^{15})$. $a_0 = 18,2$; $b_0 = 8,86$; $c_0 = 5,20$. **Облик кристаллов.** Редко наблюдающиеся кристаллы энстатита обладают призматическим (рис. 321), реже таблитчатым обликом. Широко распространенные в горных породах неправильной формы зерна часто имеют удлинённый облик. Наблюдались закономерные сростания с моноклинными пироксенами.

Цвет. Бесцветный, серовато-белый с зеленоватым оттенком, реже буровато-зеленый. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,665$, $N_m = 1,659$ и $N_p = 1,656$.

Твердость 5,5. **Спайность** по призме $\{110\}$ средняя; угол между плоскостями спайности 85° . **Уд. вес** 3,1–3,3 (повышается с увеличением содержания FeO).

Диагностические признаки. В неправильных зернах с уверенностью может быть определен лишь в тонких шлифах под микроскопом по оптическим константам. От моноклинных пироксенов отличается по прямому углу погасания, иногда по слабому плеохроизму, а от гиперстена — по оптическому знаку и углу оптических осей.

П. п. тр. почти не плавится. В кислотах не растворяется.

Происхождение и месторождения. Типичный минерал многих богатых магнезией *магматических* горных пород. В ассоциации с оливином часто слагает так называемые перидотиты, в частности гарцбургиты, а также является существенной составной частью габбро-норитов, иногда диоритов. Наблюдается и в эффузивных породах (базальтах, андезитах). Гораздо реже встречается в контактово-метасоматических образованиях, но зато нередко в больших хорошо образованных кристаллах: совершенно белые кристаллы с флогопитом, форстеритом и тальком в районе *Мульводжа*, Юго-Западный Памир (Таджикистан).

При наложении в постмагматическую стадию гидротермальных процессов легче, чем оливин и моноклинные пироксены, превращается в серпентин — *бастит*, псевдоморфозы которого по зернам энстатита представляют целые кристаллические индивиды с характерной прекрасно выраженной отдельностью (спайностью) в определенной кристаллографической ориентировке по отношению к замещенному пироксену. Бастит обладает золотисто-желтым или бронзовым отливом по спайности, благодаря чему легко узнается в измененных энстатитсодержащих породах.

Как пороодообразующий минерал часто встречается во многих богатых магнезией, но бедных окисью кальция изверженных горных породах, особенно интрузивных (гарцбургитах, лерцолитах и др.), широко распространенных на Урале, Северном Кавказе, в Закавказье, в ряде мест Сибири и в других районах.

ФЕРРОСИЛИТ — $(\text{Fe, Mg})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Чистый ферросилит неустойчив, обычно встречаются средние члены энстатит—ферросилитового ряда, называемые *гиперстенами*. Название произошло от греч. *ипер* и *стенос* — очень крепкий. К гиперстену обычно относят те разновидности ромбических пироксенов, которые содержат больше 14 % FeO.

Многие физические свойства гиперстена аналогичны энстатиту. Вследствие большого содержания FeO показатели преломления выше, чем у энстатита: $N_g = 1,69-1,73$ и $N_p = 1,68-1,71$.

Цвет зеленый до зеленовато- или буровато-черного. **Уд. вес** 3,3–3,5. П. п. тр. плавится в зеленовато-черную эмаль, магнитную у более железистых разновидностей. В HCl частично разлагается.

Встречается в обогащенных железом основных изверженных породах (габбро-норитах, некоторых разновидностях трахита и андезита).

В *Слюдянском* районе (Юго-Западное Прибайкалье) сильножелезистые гиперстены в значительных количествах иногда встречаются в пироксен-

амфиболовых, а также в биотитовых и гранатовых гнейсах. Найден, кроме того, в метеоритах.

2. Силикаты со двоянными анионными цепочками

Группа амфиболов

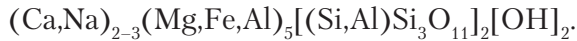
Конституция амфиболов по сравнению с пироксенами является более сложной, хотя с точки зрения качественного состава между теми и другими много общего.

Согласно рентгенометрическим исследованиям, характерной особенностью амфиболов, как уже указывалось, является то, что в их кристаллических структурах принимают участие двоянные цепочки (ленты) кремнекислородных тетраэдров состава $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ (вместо Si_4O_{12} , как полагалось бы с химической точки зрения для метасиликата). Остающийся ион кислорода входит в состав самостоятельного одновалентного аниона $[\text{OH}]^{1-}$. Таким образом, общий отрицательный заряд анионного комплекса равен 7. Отсюда становится понятной химическая формула, например, такого простого по составу амфибола, как антофиллит: $\text{Mg}_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}]_2$. Замена двух не связанных с Si ионов кислорода двумя одновалентными ионами $[\text{OH}]^{1-}$ обуславливает снижение количества катионов: число ионов Mg для антифиллита не восемь, как это принималось раньше, исходя из формулы MgSiO_3 , а семь.

Точно так же в двойных соединениях группы амфиболов, например для тремолита, мы имеем формулу $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}]_2$, тогда как раньше, до рентгенометрических исследований, она писалась в следующем виде: $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{24}$. То же самое подтверждается и при пересчетах данных химических анализов с введением в формулу аниона $[\text{OH}]^{1-}$. Отношение $\text{Ca} : \text{Mg}(\text{Fe}) = 2 : 5$, тогда как в пироксенах соответствующего состава, например в диопсиде, как мы знаем, это отношение равно 1 : 1. В этом также заключается существенное отличие амфиболов от пироксенов.

Наконец, в тех двойных соединениях, которые богаты трехвалентными (Al и Fe^{3+}) и одновалентными (Na и K) металлами устанавливается следующая картина отношений отдельных групп металлов: $(\text{Ca}, \text{Na}) : (\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Fe}^{2+}) = 3 : 5$. Объясняется это тем, что в этих случаях существенная часть ионов Al^{3+} заменяет ионы Si^{4+} в цепочках кремнекислородных тетраэдров. Вследствие этого общий отрицательный заряд цепочки соответственно повышается и, следовательно, должен нейтрализоваться дополнительными катионами (преимущественно Na^{1+} и K^{1+}). В кристаллической структуре амфиболов (в отличие от пироксенов) имеются соответствующие места для становления дополнительных ионов щелочных металлов, необходимость введения которых возникает при замене кремния на алюминий по схеме $\text{Si}^{4+} > \text{Al}^{3+}\text{Na}^{1+}$. Поэтому общее число положительно заряженных ионов в структуре повышается с семи до вось-

ми (примерно). Отношение Al : Si в кремнекислородных цепочках, согласно расчетам данных химических анализов, обычно не превышает 1 : 3. Такова общая формула роговой обманки:



При полной замене в радикале одного иона Si ионом Al число (Ca, Na) было бы равно трем, что в действительности и устанавливается (при условии, если, согласно расчету, остаточное количество ионов Al^{3+} или Fe^{3+} , присоединяемое к Mg и Fe, оказывается незначительным). В противном случае может иметь место также дополнительная компенсация отрицательного заряда путем замены магния алюминием. Судя по данным химических анализов, такие случаи все же встречаются редко (кокшаровит, гастингсит).

К сказанному о химической характеристике амфиболов следует добавить, что OH часто замещается F и Cl. Общее количество этих ионов, согласно химической формуле, должно быть равно двум, но бывает меньше (очевидно, они частично замещаются ионами кислорода).

Несмотря на сравнительно широкое разнообразие химического состава, все амфиболы по многим физическим и химическим свойствам сходны между собой. Условия образования амфиболов в природе несколько иные, чем пироксенов. Наличие в амфиболах гидроксила, фтора и хлора свидетельствует о том, что образование их в изверженных и метаморфических породах связано с участием минерализаторов, обуславливающих кристаллизацию при относительно пониженных температурах. Часто наблюдаемые замещения амфиболами пироксенов также говорят о сравнительно более позднем их образовании. Д. П. Григорьеву удалось искусственно получить амфиболы лишь при кристаллизации фторсодержащего силикатного расплава. Амфиболы, отвечающие природным соединениям, т. е. содержащие OH, искусственно получены И. А. Островским.

Из группы амфиболов опишем следующие минеральные виды.

Моноклинные амфиболы:

- тремолит — $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}]_2$;
- актинолит — $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}]_2$;
- роговая обманка — $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg,Fe})_4(\text{Al,Fe})[\text{Si,Al})_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}]_2$;
- глаукофан — $\text{Na}_2(\text{Mg,Fe})_3\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH,F}]_2$;
- арфведсонит — $\text{Na}_3(\text{Fe,Mg})_4(\text{Fe,Al})[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH,F}]_2$.

Ромбические амфиболы:

- антофиллит — $(\text{Mg,Fe})_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}]_2$.

ТРЕМОЛИТ — $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}]_2$. Название дано по месту открытия — долине Тремоль (на южной стороне Сен-Готтарда). Тремолит является одним из наиболее распространенных амфиболов в природе.

Химический состав. CaO — 13,8 %, MgO — 24,6 %, SiO₂ — 58,8 %, H₂O — 2,8 %. В виде изоморфной примеси к MgO присутствуют иногда

в незначительном количестве (до 3 %) FeO (в переходных разностях к актинолиту), MnO, также Al_2O_3 , щелочи и др.

Сингония моноклинная; призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/m (C^3_{2h})$. $a_0 = 9,78$; $b_0 = 17,8$; $c_0 = 5,26$; $\beta = 106^{\circ}02'$. **Облик кристаллов.** Наблюдались довольно простые по форме длиннопризматические, игольчатые, иногда волосовидные кристаллы, вытянутые вдоль оси c . Чаше встречается в виде тонколучистых, шестоватых или волокнистых, иногда войлокоподобных агрегатов. Реже попадает в виде плотных, скрытокристаллических, необычайно вязких с занозистым изломом масс светлой окраски, носящих название *нефрита* (см. также актинолит), и в виде асбеста, имеющего важное практическое значение.

Цвет белый или светлоокрашенный, преимущественно в сероватые оттенки. **Блеск** стеклянный. $Ng = 1,624$, $Nm = 1,613$ и $Np = 1,599$.

Твердость 5,5–6. Хрупок. Игольчатые и волосовидные кристаллы ломки. **Спайность** по призме {110} совершенная с углом 124° , по (010) несовершенная. **Уд. вес** 2,9–3,0.

Диагностические признаки. От актинолита, чрезвычайно близкого по физическим свойствам, тремолит отличается главным образом светлой окраской (белой или серовато-белой).

П. п. тр. плавится с трудом в прозрачное бесцветное стекло (отличие от актинолита). Кислоты на него почти не действуют.

Происхождение и месторождения. Как и все другие амфиболы, тремолит, встречающийся в изверженных горных породах, является типичным эпимагматическим, сравнительно низкотемпературным минералом, нередко образующимся по кальциево-магнезиальным пироксенам. Часто его находят в метаморфизованных кристаллических известняках и доломитах, а также в кристаллических сланцах и роговиках.

Хорошо образованные кристаллы наблюдаются в жилах альпийского типа в ряде мест Швейцарии, в Восточных Альпах, Богемии и в других районах. В СССР тремолит описан в доломитах по рр. *Санарке* и *Каменке* в Кочкарском районе (Ю. Урал), в *Слюдянском* районе (Юго-Западное Прибайкалье) и во многих других местах.

АКТИНОЛИТ — $Ca_2(Mg,Fe^{2+})_5[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$. Собственно железистый конечный член ряда называется *ферроактинолитом* и имеет статус минерального вида, но пока этот термин не прижился в отечественной литературе. Название составлено из греческих слов: *актис* — луч и *литос* — камень. Оно связано с часто наблюдаемыми игольчато-лучистыми агрегатами этого широко распространенного в природе минерала. Отсюда синоним: лучистый камень.

По многим физическим свойствам актинолит совершенно аналогичен описанному выше тремолиту, отличаясь от него главным образом зеленой окраской (вследствие содержания железа) и оптическими свойствами. Отметим отличительные особенности актинолита.

Химический состав. С точки зрения химического состава актинолит по существу представляет железистую разновидность тремолита. Содержание FeO обычно колеблется в пределах 6–13 %. Нередко содержит также Al_2O_3 , а в связи с этим и некоторое количество щелочей (Na_2O).

Цвет актинолита бутылочно-зеленый разных оттенков: от светлых зеленовато-серых до темно-зеленых. **Уд. вес** 3,1–3,3 (увеличивается с возрастанием содержания FeO).

П. п. тр. с трудом сплавляется в серовато-зеленое или зеленовато-черное стекло.

Разновидности. По морфологическим признакам и строению агрегатов различают следующие главные разновидности.

1. *Нефрит* (жад) — скрытокристаллические, плотные, необычайно вязкие, различных зеленых оттенков, с занозистым изломом и иногда мерцающим блеском (от греч. *нефрос* — почка).

2. *Амиант* — амфиболовый асбест (тремолит-асбест, актинолит-асбест и др.). Для этой разновидности амфиболов весьма характерно то, что она наблюдается в виде прожилков (до нескольких сантиметров мощностью), обладающих строго параллельно-волокнистым строением, причем волокна расположены перпендикулярно стенкам прожилков. Замечательной и очень важной особенностью типичных амфибол-асбестов является их способность механическим путем расщепляться на тончайшие *эластичные* и прочные волокна, поперечный размер которых близок к размерам дисперсных фаз в коллоидах. Кроме того, они обладают огнеупорностью и кислотоупорностью, что и обуславливает их применение в ряде отраслей промышленности.

Происхождение и месторождения. Актинолит, как и все другие амфиболы, устойчив при относительно более низких температурах. Чаще встречается в кристаллических сланцах, образовавшихся на небольших глубинах (иногда в весьма значительных количествах). Под микроскопом он наряду с тремолитом устанавливается во многих изверженных, преимущественно основных горных породах, подвергшихся гидротермальному метаморфизму. В ассоциации с ним наблюдаются эпидот, хлорит, кварц, цоизит, тальк и другие минералы.

Актинолит-асбест в виде прожилков известен в колчеданных (пирито-халькопиритовых залежах) *Белореченского* и *Калатинского* месторождений на Урале (к северу от Екатеринбурга). Характерно, что по соседству с прожилками асбеста наблюдаются длинные игольчатые кристаллы актинолита как более ранние образования среди пирито-халькопиритовой массы, характеризующейся типичным метаколлоидным строением.

Нефрит в виде хорошо окатанных гладких валунов травяно-зеленого цвета встречается по рр. *Онон*, *Чикой* и в коренном залегании среди актинолитовых сланцев у ручья *Хара-Желга* (к западу от оз. Байкал), а также в Средней Азии по р. *Раском-Дарья* (восточный Памир), и в других местах. Из зарубежных месторождений отметим следующие: в *Новой Зеландии*,

Тасмании, Новой Каледонии и на других островах Полинезии, где туземцы до недавнего времени из него изготовляли топоры, наконечники копий и другие предметы; в хребте *Кунь-Лунь* (Западный Китай) и далее к востоку до провинции *Гань-су*, где он с древнейших времен из россыпей и коренных пород добывался в больших количествах как сравнительно легко поддающийся обработке, необычайно прочный поделочный камень для изготовления священных предметов (божков), амулетов, ваз, тарелок и самых различных предметов, хранящихся во многих музеях.

РОГОВАЯ ОБМАНКА — $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_4(\text{Al},\text{Fe}^{3+})[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}]_2$. Нередко термин роговая обманка неправильно отождествляют с термином *амфибол*. Важно подчеркнуть, что название «амфибол» является собирательным для всех минеральных видов рассматриваемой группы, а роговой обманкой называют определенный минеральный вид.

Химический состав непостоянен. Широко меняются отношения магния к двухвалентному железу и алюминия к трехвалентному железу. Калий иногда преобладает над натрием. Известны разности, содержащие до 0,3 % фтора. Почти всегда содержится TiO_2 , обычно в количествах 0,1–1,25 %.

Сингония моноклиновая; призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/m(C_{2h}^3)$. $a_0 = 9,8$; $b_0 = 17,9$; $c_0 = 5,28$; $\beta = 106^\circ$. **Облик кристаллов** призматический, столбчатый, реже изотермический. На рисунке 322 представлены наиболее обычные формы роговых обманок. Двойник по (100) показан на рис. 322, справа.

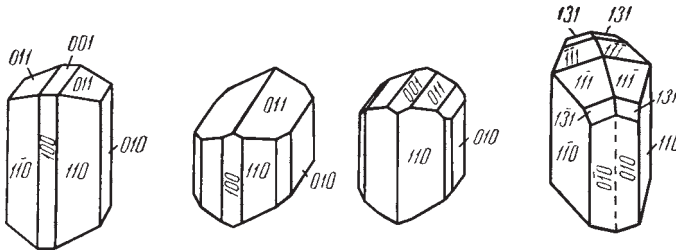


Рис. 322. Кристаллы роговой обманки. Справа — двойник по (100)

Цвет. Обыкновенно роговые обманки окрашены в зеленый или бурый цвет разных оттенков, преимущественно темных до черного. **Черта** белая с зеленоватым оттенком. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,65–1,69$ и $N_p = 1,63–1,66$.

Твердость 5,5–6. **Спайность** по призме {110} совершенная под углом около 124° (см. рис. 316, справа), по {001} несовершенная. **Уд. вес** 3,1–3,3.

Разновидности. Среди многочисленных названий разновидностей, отличающихся главным образом особенностями химического состава и в связи с этим оптическими свойствами, отметим лишь следующие.

1. **Базальтическая** роговая обманка обычно бурого цвета (в тонких шлифах). Встречается в эффузивных изверженных породах. Отличается большим содержанием полуторных окислов, в частности Fe_2O_3 , и TiO_2 (до 2–3 %).

2. *Уралит* — псевдоморфоза роговой обманки по пироксену. Для этой разности характерна внешняя форма кристаллов пироксена (авгита или диопсида).

Призматическая спайность, наблюдаемая в поперечных разрезах в шлифах под микроскопом, неправильная. Процесс уралитизации пироксенов широко распространен в природе.

Диагностические признаки обыкновенной роговой обманки сводятся к следующему: кристаллы ее легко узнаются по внешнему облику и углу между спайностями (124°), обычно темно-зеленому или темно-бурому цвету, а под микроскопом — по оптическим свойствам.

П. п. тр. с трудом плавится в темно-зеленое стекло. В кислотах не растворяется. Разлагается лишь после предварительного сплавления.

Происхождение и месторождения. Обыкновенная роговая обманка является типичным минералом многих интрузивных изверженных пород средней основности: сиенитов, диоритов, гранодиоритов и др. В излившихся на земную поверхность эффузивных горных породах она как первичный минерал встречается редко и преимущественно в щелочных разностях.

В виде очень крупных кристаллических зерен или кристаллов она наблюдается в сравнительно редко встречающихся *габбровых пегматитах*. На горе *Соколиной* (Исовский район на Северном Урале) в пегматитовых жилах хорошо образованные кристаллы роговой обманки достигают в длину 0,5 м. Роговообманковые породы возникают также в виде реакционно-метасоматических образований в результате воздействия кислых пегматитов на ультраосновные изверженные породы.

Широко распространена в *метаморфических* горных породах, являясь главной составной частью в так называемых амфиболитах или в амфиболитовых сланцах и гнейсах. Амфиболиты, состоящие из роговой обманки и плагиоклаза, во многих случаях произошли при метаморфизме основных пород, в частности габбро.

При наложении гидротермальных процессов нередко случаи превращения роговой обманки в серпентин, хлорит, эпидот с кальцитом и кварцем.

В процессе выветривания она, как и другие железомagneзиальные силикаты (например, пироксены), разлагается с превращением в нонтронит, карбонаты, а у дневной поверхности — в лимонит с опалом, галлазит и др.

ГЛАУКОФАН — $\text{Na}_2(\text{Mg,Fe})_3\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH,F}]_2$. Состав непостоянен. Содержит также Fe_2O_3 , CaO и др. Устанавливаются переходные разности к актинолиту и роговой обманке.

Сингония моноклинная. Наблюдается в удлиненных зернах, столбчатых, лучистых, волокнистых агрегатах серовато-синего, ярко-синего или голубовато-черного цвета. **Черта** голубовато-серая. **Блеск** стеклянный. Для наиболее чистой, не содержащей железа разности: $Ng = 1,639$, $Nm = 1,638$ и $Np = 1,621$.

Твердость 6,0–6,5. **Спайность** по призме {110}. **Уд. вес** 3,1–3,2. П. п. тр. легко плавится в зеленое стекло. Окрашивает пламя в желтый цвет (как и все щелочные, богатые натрием амфиболы). В кислотах не растворяется.

Глаукофан характерен для некоторых кристаллических сланцев (глаукофановых, слюдяных и др.) в ассоциации с альбитом, хлоритами, эпидотом, кварцем и др. Известен в Кривом Роге, в магнетито-амфиболовых сланцах Калбинского хребта (Восточный Казахстан), на Апшеронском полуострове (Азербайджан) и в других пунктах.

АРФВЕДСОНИТ — $\text{Na}_3(\text{Fe}, \text{Mg})_4(\text{Fe}, \text{Al})[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}, \text{F}]_2$. Изоморфен с магнезиоарфведсонитом — $\text{Na}_3(\text{Mg}, \text{Fe})_4(\text{Fe}, \text{Al})[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}, \text{F}]_2$. **Сингония** моноклинная. Встречается в столбчатых кристаллах и в шестоватых или зернистых агрегатах черного цвета. Слабо прозрачен даже в тонких шлифах. **Черта** темная голубовато-серая. $N_g = 1,686\text{--}1,708$ и $N_p = 1,676\text{--}1,695$.

Твердость 5,5–6. **Спайность** призматическая по {110}. **Уд. вес** 3,44–3,46. П. п. тр. легко плавится в магнитный королек. В кислотах не растворим.

Встречается в богатых щелочами изверженных горных породах. Часто наблюдается в нефелиновых сиенитах в ассоциации с содалитом, эвдиалитом и др. Отдельные кристаллы в пегматитах достигают иногда 20 см. В России распространен в качестве темноцветного породообразующего минерала в нефелиновых сиенитах *Хибинского* и *Ловозерского* щелочных массивов, встречается в пегматитах *Вишневых* гор и в других местах.

АНТОФИЛЛИТ — $(\text{Mg}, \text{Fe})_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}]_2$. **Химический состав.** Судя по данным химических анализов, существует изоморфный ряд смесей магнезиально-железистых разностей. Однако как чисто железистой, так и чисто магнезиальной разности в природе пока не встречено.

Сингония ромбическая. **Облик кристаллов.** Редко встречающиеся кристаллы имеют призматический облик. Обычно наблюдается в сплошных массах в виде лучистых, шестоватых, нередко волокнистых агрегатов.

Цвет буровато- или желтовато-серый, буровато-зеленый, иногда красновато-бурый. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,625\text{--}1,698$ и $N_p = 1,605\text{--}1,668$.

Твердость 5,5–6. **Спайность** по призме {110} совершенная с углом $125^\circ 37'$. **Уд. вес** 2,8–3,2.

П. п. тр. плавится с трудом. В кислотах не растворяется. При нагревании свыше 400°C переходит в моноклинную модификацию. Следовательно, устойчив лишь при относительно низких температурах. Любопытно также, что при температуре около 1000°C , как показывают рентгенометрические исследования, переходит в энстатит. Это означает, что при высоких температурах с удалением ОН происходит превращение сдвоенных цепочек тетраэдров SiO_4 в одинарные.

Месторождения. Как породообразующий минерал встречается в некоторых кристаллических сланцах. В России он описан в окрестностях Мраморского завода в Екатеринбургской области (Урал) и в других пунктах.

3. Силикаты одинарными цепочками

Группа волластонита (пироксеноидов)

Сюда относится группа минералов с высокопериодическими цепочками $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]$ при $n > 2$, носившая ранее название «триклинных пироксенов». Эмпирические химические формулы совершенно аналогичны формулам пироксенов и потому относились к метасиликатам. Между тем в структурном отношении (ср. рис. 323а, б и в) и по ряду свойств эти минералы отличаются от пироксенов.

Ранее для минералов этой группы была предложена кольцевая форма анионных радикалов — $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$. Однако сейчас надежно установлено, что в этих минералах присутствуют цепочки тетраэдров с большим периодом повторяемости чем у пироксенов, что связано с приспособлением кремнекислородного радикала к крупным размерам катионов, как показал Н. В. Белов.

ВОЛЛАСТОНИТ — $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ или CaSiO_3 . Назван по фамилии химика В. Волластона (1766–1828). Синоним: дощатый шпат.

Химический состав. CaO — 48,3 %, SiO_2 — 51,7 %. Иногда обнаруживается FeO (до 9 %), в незначительных количествах устанавливаются также примеси Na_2O , MgO и Al_2O_3 .

Сингония триклинная; пинакоидальный в. с. Пр. гр. $P1(C_1)$. $a_0 = 7,88$; $b_0 = 7,27$; $c_0 = 7,03$; $\beta = 90^\circ$; $\beta = 95,16'$; $\gamma = 103^\circ 25'$. Обнаружились и моноклинные полиморфы. **Кристаллическая структура.** Согласно исследованиям Н. В. Белова и Х. С. Мамедова, в кристаллической структуре волластонита, вопреки представлениям Барника, анионный радикал состоит из одинарной цепочки $[\text{Si}_3\text{O}_9]_n$, в которой два тетраэдра $[\text{SiO}_4]$ своими активными ионами кислорода обращены в одну сторону от оси, а чередующийся с ними третий тетраэдр $[\text{SiO}_4]$ — в другую сторону (рис. 323б). С особенностями предложенной структуры хорошо увязываются такие свойства минералов этой группы, как спайность, обуславливающая дощатую форму обломков, часто наблюдаемое волокнистое строение агрегатов и пр.

Облик кристаллов. Волластонит образует таблитчатые (рис. 324), нередко удлиненные по оси b кристаллы, чем и обусловлено прежнее название этого минерала (дощатый шпат). Главное развитие имеет пинакоид $\{001\}$, в меньшей степени $\{100\}$, а также грани призм $\{110\}$, $\{101\}$ и др.

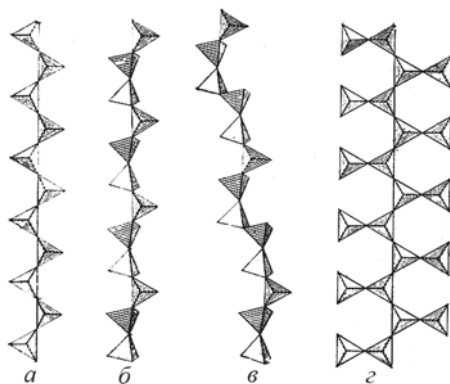


Рис. 323. Одинарные цепочки кремнекислородных тетраэдров в структурах силикатов: а — пироксеновая; б — волластонитовая; в — родонитовая; з — астрофиллитовая

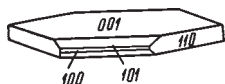


Рис. 324. Кристалл волластонита

Двойники по (100) или (001). **Агрегаты** листоватые, радиально-лучистые или шестоватые, скорлуповатые, реже волокнистые с параллельным и сетчатым расположением отдельных волокон.

Цвет волластонита белый с сероватым или красноватым оттенком, реже мясо-красный. Встречаются и совершенно прозрачные бесцветные разновидности.

Блеск стеклянный, на плоскостях спайности иногда с перламутровым отливом. $N_g = 1,631$, $N_m = 1,623$ и $N_p = 1,616$.

Твердость 4,5–5. **Спайность** по {100} совершенная и по {001} средняя с углом 74° ; по другим направлениям несовершенная. **Уд. вес** 2,78–2,91.

Диагностические признаки. В сплошных массах, встречающихся в контактово измененных известняках, узнается обычно по белому или серовато-белому цвету, радиально-шестоватым агрегатам, спайности и по парагенезису с другими минералами контактово-метасоматического происхождения (гранатами, диопсидом и пр.).

П. п. тр. сплавляется с трудом. В HCl вполне разлагается с выделением кремнезема.

Происхождение и месторождения. Встречается главным образом в мраморизованных известняках, подвергшихся воздействию кислой магмы, или в ксенолитах перекристаллизованных известняков в изверженных горных породах. В ассоциации с ним наблюдаются известковистые гранаты, диопсид, везувиан и другие минералы скарновых зон. Таковы, например, случаи нахождения волластонита в *Турьинских рудниках* (Северный Урал), некоторых *Минусинских* контактово-метасоматических рудных месторождениях и др. Волластонит с геденбергитом и отчасти датолитом и данбурином слагает возможные ритмично-зональные скарновые сферолиты в *Дальнегорском* месторождении (Приморье). Заслуживают упоминания исключительно редко встречающиеся огромные массы (в несколько тысяч кубических метров) волластонита близ *Санта-Фе* в Нью-Мексико (США). В виде кристаллов наблюдался в вулканических выбросах на *Монте-Сомма* (Везувий).

Волластонит встречается также в известковистых кристаллических сланцах, образующихся при метаморфизме в условиях глубинных зон.

Чисто волластонитовые горные породы используются для изготовления «горной шерсти» белого цвета, большой прочности и значительной длины волокна. Плавка производится в электропечах.

РОДОНИТ — $(Mn,Ca)_5[Si_3O_{15}]$. Название происходит от греч. *родон* — розовый. Синоним: орлец (на русском языке).

Химический состав (в %): MnO — 30,0–46,0, FeO — 2–12, CaO — 4–6,5 (в природных образцах больше не бывает, чем отличается от *бустамита* $(Mn,Ca)_3[Si_3O_9]$), SiO₂ — 45–48. В виде примесей присутствует FeO, в очень незначительных количествах щелочи и Al₂O₃.

Сингония триклинная; пинакоидальный в. с. **Облик кристаллов.** Редко встречающиеся в пустотах кристаллы обычно плохо образованы, с шероховатыми гранями и закругленными ребрами. Однако акад. Кокшаровым были описаны кристаллы, число форм в которых доходило до 40. Чаще встречаются кристаллы таблитчатой, изометрической, реже призматической формы. **Агрегаты.** Преимущественно наблюдается в виде сплошных плотных или зернистых масс.

Цвет родонита характерный розовый, иногда розовато-серый. **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности с перламутровым отливом. $N_g = 1,730$, $N_m = 1,726$ и $N_p = 1,721$.

Твердость 5–5,5. **Спайность** по {110} и {110} совершенная, по {001} менее совершенная. **Уд. вес** 3,40–3,75.

Диагностические признаки. В сплошных массах узнается по розовому цвету. В образцах, частично затронутых окислением, чрезвычайно характерны черные прожилки гидроокислов марганца.

П. п. тр. в окислительном пламени буреет и затем чернеет (окисление марганца). В восстановительном пламени сплавляется в красное или бурое стекло. С бурой и фосфорной солью дает реакцию на Mn. В HCl медленно разлагается с образованием белого порошка кремнезема.

Происхождение и месторождения. Как сравнительно низкотемпературный минерал встречается иногда в *гидротермальных*, а также в *контактово-метасоматических* месторождениях в ассоциации с родохрозитом, бустамитом и другими минералами марганца, а иногда с сульфидами Mn, Zn, Pb и др.

В значительных массах образуется в процессе *регионального метаморфизма* осадочных марганцевых руд за счет окислов или карбонатов марганца и опала или кварца. В парагенезисе с ним почти постоянно наблюдаются почти незаметные на глаз скопления бустамита, часто марганцовистых гранатов желтого цвета и карбонатов марганца.

При выветривании чрезвычайно легко поддается окислению с образованием налетов, корок, прожилков черных гидроокислов марганца. Двухвалентный марганец непосредственно переходит в четырехвалентный. Даже в течение года глыбы свежего розового родонита с поверхностями покрываются блестящими черными налетами вернадита.

Лучшее месторождение родонита находится на Урале, близ д. *Малой Седельниковой* (к югу от Екатеринбурга), откуда в свое время было добыто немало монолитных глыб, использованных для крупных и мелких поделок, многие из которых хранятся в музеях. Аналогичные месторождения метаморфизованных осадочных руд марганца, но меньших размеров, встречаются во многих пунктах *Примагнитогорского района* (Урал) среди слоистых красных яшм, туффитов и других метаморфизованных осадочных пород; зоны окисления представлены богатыми рудами марганца; эти руды используются в черной металлургии.

Практическое значение. Массивные породы, сплошь состоящие из родонита, употребляются в качестве поделочного камня для изготовления ваз, письменных приборов, облицовки колонн и т. д. В частности, он был использован при отделке станции «Маяковская» московского метрополитена.

4. Силикаты с разветвленными цепочками кремнекислородных тетраэдров

Группа астрофиллита

Описывается только астрофиллит, в структуре которого имеется разветвленная цепочка кремнекислородных тетраэдров (рис. 323z).

АСТРОФИЛЛИТ — $(K, Na)_3(Fe^{2+}, Mn)_7Ti_2Si_8O_{24}[OH, F]_7$ Соотношение между Mn и Fe колеблется в широких пределах. Содержит также ZrO_2 , BaO, MgO, Al_2O_3 и Nb_2O_5 .

Сингония триклинная. Структура (см. выше: рис. 323, а также общее описание семейства лампрофиллита—сейдозерита). Похож на лампрофиллит. Кристаллы редки и несовершенны. Характерен пластинчатый или игольчатый по оси *b* облик (рис. 325). Распространен в пластинчатых, иногда в эффектных звездчатых агрегатах.

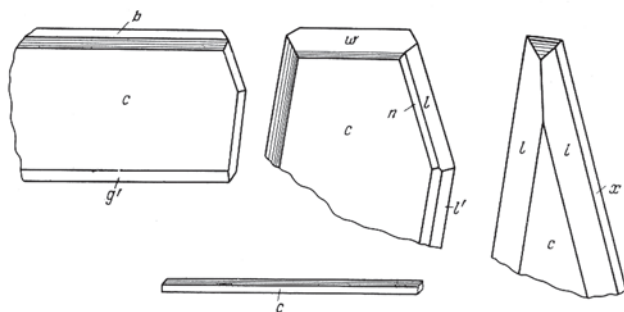


Рис. 325. Кристаллы астрофиллита

Цвет бронзово-бурый, золотисто-желтый, оранжевый. **Блеск** стеклянный с перламутровым отливом на плоскостях спайности. $Ng = 1,733$, $Nm = 1,703$ и $Np = 1,678$.

Твердость 3–3,5. Хрупок. **Спайность** совершенная по $\{100\}$ и несовершенная по $\{001\}$. По спайности легко выбиваются ломкие тонкие пластинки **Уд. вес** 3,28–3,30.

П. п. тр. легко сплавляется в черный магнитный (в отличие от лампрофиллита) шарик. В закрытой трубке выделяет немного воды. В HCl и H_2SO_4 разлагается.

Происхождение и месторождения. Встречается в щелочных интрузивных изверженных породах (нефелиновых сиенитах и др.) в ассоциации с эгирином, черной слюдой, полевыми шпатами, цирконом, сфеном

и др. в *Хибинском* массиве (Кольский полуостров). Известен в кварцевых ядрах пегматитов сиенито-гнейсов в *Кейвах* (Кольский полуостров), в *Инаглинском* щелочно-ультраосновном массиве (Южная Якутия) и в *Бурнале* (Забайкалье). Впервые установлен на островах в Лангезундфьорде (Норвегия) в цирконовом сиените.

Широко распространен в пегматитах щелочных изверженных пород, иногда в виде крупных пластинчатых выделений или спутанно-пластинчатых агрегатов, часто в виде игольчатых индивидов. Наблюдаются также радиально-лучистые скопления — «солнца».

Подкласс Г. Силикаты с непрерывными слоями тетраэдров SiO_4 в кристаллических структурах

Здесь мы рассмотрим слюдоподобные силикаты, характеризующиеся слоистыми кристаллическими структурами с гексагональным мотивом, а также родственные им минералы с дополнительными радикалами, обладающие субслоистыми структурами и дающие также кристаллы псевдогексагонального облика.

Характерной химической особенностью слюдоподобных минералов является то, что в их составе, так же как и в группе амфиболов, всегда принимает участие гидроксил ОН, нередко вместе с F. Из катионов, которые вместе с гидроксильными группами непосредственно связаны со слоями кремнекислородных тетраэдров, обычно распространены Mg^{2+} и Al^{3+} , а в качестве их заместителей — Fe^{2+} , Ni^{2+} , (Mn^{2+}), Li^{1+} и, соответственно, Fe^{3+} , реже Cr^{3+} , V^{3+} . Кроме того, во многие минералы, в структуре которых тетраэдры SiO_4 частично заменены AlO_4 , входят дополнительные крупные катионы: K^{1+} , Na^{1+} , Ca^{2+} , а также молекулы воды (все они, как будет показано ниже, в виде связующих элементов располагаются между слоистыми пакетами, составленными кремнекислородными слоями и ионами, непосредственно с ними связанными).

Физические свойства слюдообразных минералов, естественно, находятся в теснейшей зависимости от особенностей кристаллической структуры. Строение плоских сеток прежде всего сказывается на облике кристаллов, обладающих симметрией, очень близкой к гексагональной, на оптических свойствах, близких к одноосным, на так называемых фигурах удара и давления на спайных пластинках. Слоистое строение кристаллической структуры обуславливает замечательное свойство этих минералов расщепляться на тонкие листочки. Степень упругости этих листочков для разных групп минералов неодинакова, что связано с химическим их составом, находящим свое отражение на деталях строения кристаллических структур. На этом вопросе необходимо остановиться подробнее. Обратимся к кристаллической структуре талька $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$.

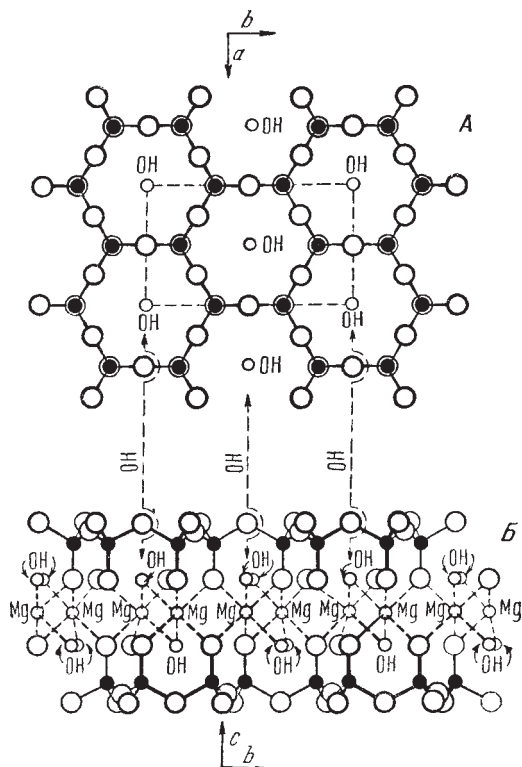


Рис. 326. Гексагональная сетка связанных групп SiO_4 , образующих непрерывный слой (А). Внизу (Б) показан вид структуры сбоку, состоящий из двух слоев групп SiO_4 и заключенного между ними одного слоя $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Характерно, что вершинки тетраэдров SiO_4 в обоих слоях обращены навстречу друг другу

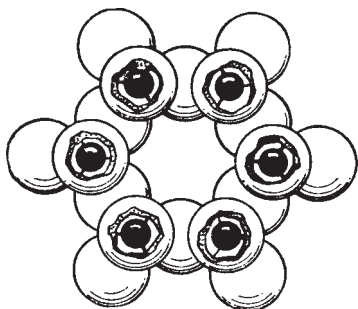
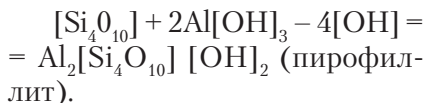


Рис. 327. Гексагональное кольцо тетраэдров SiO_4 в плане. Вершинки тетраэдров с активными кислородными ионами обращены к наблюдателю. Черные шарики — ионы Si^{4+} (в окружении четырех ионов кислорода)

Формула слоя кремнекислородных тетраэдров для всех слоноподобных минералов, как мы знаем, выражается радикалом $[\text{Si}_2\text{O}_5]$, причем активные концы всех тетраэдров (рис. 326) обращены в одну и ту же сторону. Два таких гексагональных сетчатых слоя, активными сторонами обращенных друг к другу, сцеплены в один плоский пакет с помощью «бруситового» слоя из $\text{Mg}(\text{OH})_2$, располагающегося между ними (рис. 327) и нейтрализующего общий отрицательный заряд двух слоев $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. Положительный заряд «бруситового» слоя достигается тем, что при вхождении в структуры он как бы теряет часть гидроксидов (их места занимают активными ионами кислорода радикалов $[\text{Si}_2\text{O}_5]$). Образование такого плоского пакета можно изобразить в виде следующего уравнения:



Бруситовый слой может быть заменен гиббитовым слоем — $\text{Al}(\text{OH})_3$. Тогда аналогично будем иметь:



Отметим, однако, сравнивая формулы брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и гиббита $\text{Al}(\text{OH})_3$, что для сохранения общего числа атомов кислорода, в случае пирофиллита каждый третий октаэдр

слоя должен пустовать, тогда как в тальке заполнены все октаэдрические полости бруситового слоя. В связи со степенью заполнения октаэдрических пустот по образцу бруситового или гиббситового слоя различаются, соответственно *триоктаэдрические* и *диоктаэдрические* структуры слоистых силикатов.

Как в структуре талька, так и в структуре пирофиллита эти пакеты обладают очень прочной внутренней связью, почти полностью компенсированной. Поэтому такие пакеты связаны между собой остаточными очень слабыми вандерваальсовскими силами (на наружных плоских сторонах пакетов кислородные ионы в каждом тетраэдре SiO_4 связаны с двумя ионами Si и, следовательно, не остается активной валентной связи для прочного сочленения пакетов между собой). Этим объясняется очень низкая твердость талька и пирофиллита, их необычайно легкая расщепляемость на эластичные пластинки и, наконец, отсутствие упругости в последних.

В тех минералах, в которых часть ионов Si^{4+} заменяется ионами Al^{3+} (в той же четверной координации), наблюдается уже существенное изменение свойств. Замена одного иона Si^{4+} на ион Al^{3+} , так же как и в амфиболах, приводит к увеличению отрицательного заряда в анионном радикале на единицу. Это означает, что наружные плоские стенки пакета становятся активными. Для нейтрализации этого приобретенного заряда в пространство *между пакетами* входят *одновалентные* крупные катионы K^{1+} , могущие располагаться лишь в больших «пустотах» против центров гексагональных, вернее, дитригональных (по Н. В. Белову) колец в кремнекислородных слоях в шестерной, а не в двенадцатеричной координации, как это считали ранее. В итоге получаем относительно прочно связанные между собой пакеты. Отсюда, как следствие, твердость таких минералов (типичных слюд) значительно выше, чем талька: отщепляемые тонкие листочки обладают упругостью, т. е. способностью при изгибании возвращаться в прежнее положение.

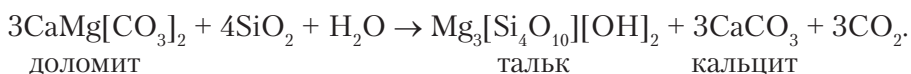
Если в анионном радикале Si_4O_{10} два иона Si^{4+} заменены двумя ионами Al^{3+} , то отрицательный заряд в нем возрастает до 2. В этом случае он может быть компенсирован уже *двухвалентными* катионами, например Ca^{2+} , ионы которого (меньшие по размерам) располагаются в иных местах, нежели ионы K. Это обстоятельство, т. е. *увеличение прочности связи между пакетами*, более существенно изменяет свойства слюдообразных минералов: твердость возрастает, расщепляемость затруднена, отщепляемые пластинки ломки, почему и было дано этой группе минералов название хрупких слюд.

Для минералов рассматриваемого подкласса особый интерес представляет также вопрос об изоморфных замещениях. Кроме обычных изовалентных замещений ионов Mg^{2+} ионами Fe^{2+} , Ni^{2+} и др., а также ионов Al^{3+} ионами Fe^{3+} , Cr^{3+} и др., широко распространен способ замещения ионами иной валентности, но в таких количествах, чтобы общий заряд оставался

Присутствие гематита указывает на окислительную обстановку реакции. В восстановительной среде образуются магнетит и брейнерит и сам тальк содержит некоторое количество FeO.

Примером может являться *Шабровское* месторождение талькового камня (в 25 км к югу от Екатеринбурга), известное еще с 20-х гг. XIX столетия. Оно образовалось в связи с воздействием на серпентиниты гидротерм, богатых CO₂ и генетически связанных с более молодыми гранитными интрузиями. В результате этого воздействия возникли самые разнообразные по составу породы: талько-хлоритовые, нередко с кристаллами турмалина, иногда магнетита, и зернами эпидота, апатита и других минералов; пироксено-гранато-эпидотовые, образовавшиеся вследствие привноса вместе с летучими компонентами кремнезема; талько-карбонатные с гематитом и магнетитом; талько-хлорито-актинолитовые породы и пр. Крупнопластинчатый тальк встречается в виде прожилков и жил, располагающихся вкрест простирания среди тальк-содержащих пород.

Месторождения талька связаны и с контактово-метасоматическими процессами. Они образуются в гидротермальную стадию на границе доломитов с интрузивными породами. В этих случаях тальк встречается в виде линзообразных тел и отличается чистотой и высокосортностью. Образование его происходит, очевидно, по следующей схеме:



Крупные месторождения, связанные с карбонатными породами, известны в *Канаде* в Мэдокском округе. Линзообразные тальковые залежи состоят из листоватого талька снежно-белого, светло-серого и коричневого цвета с примесью карбонатов (кальцита и доломита), тремолита и других минералов.

Практическое значение. Тальк широко используется в промышленности. Он находит применение главным образом в молотом виде (тальковой порошок) и отчасти в форме кускового талька.

Тонкоразмолотый тальк широко используется в бумажной, а также в резиновой промышленности в качестве наполнителя для увеличения объема данного материала без существенного изменения его полезных свойств. Высшие безжелезистые сорта применяются в парфюмерии (при изготовлении пудры, мазей, пасты). В красочной промышленности употребляется для изготовления огнезащитных и светоупорных красок и мягких карандашей для стекла, материй, металла. В текстильной промышленности используются адсорбционные свойства талькового порошка, в связи с чем он применяется для белиения хлопка, вывода жирных пя-

тен и для других целей. В керамической промышленности тальковый порошок применяется для изготовления высоковольтных электроизоляторов, глазурей, кислото- и щелочепорных сосудов, водосточных труб и т. д.

Тальковый камень, обычно содержащий примеси других минералов (главным образом карбонатов и хлоритов), применяется в виде кирпичей, плит и пр. Особенно отличаются огнеупорными свойствами тальковые камни, богатые примесью магнезита. Применяются они для футеровки металлургических печей, топок паровозов и др. Наконец, из молотых тальковых камней с помощью флотационного обогащения можно получить чистый тальковый продукт.

ПИРОФИЛЛИТ — $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$, или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. От греч. *пирос* — огонь, *филлон* — лист. Название дано вследствие способности этого минерала расщепляться на тонкие листочки перед паяльной трубкой. Впервые как минеральный вид был установлен Р. Германом (1829 г.) в Березовском золоторудном месторождении (Урал).

Химический состав. Al_2O_3 — 28,3 %, SiO_2 — 66,7 %, H_2O — 5,0 %. Содержание отдельных компонентов колеблется в довольно широких пределах. В виде примесей устанавливаются: MgO (до 9 % и, вероятно, выше), FeO (до 5 %), Fe_2O_3 , в ничтожных количествах CaO , щелочи и окись титана.

Сингония моноклинная. Пр. гр. $C2/c(C^6_{2h})$ или $Cc(C^4_s)$. $a_0 = 5,14$; $b_0 = 8,90$; $c_0 = 18,55$; $\beta = 99^\circ 55'$. Кристаллы, пригодные для измерения, не встречаются. Обычно распространен в виде пластинчато-лучистых агрегатов или скрыточешуйчатой плотной породы, носящей название агальматолита, или пагодита (от греч. *агальма* — статуя, *пагода* — буддийский идол и храм). Из этого камня выдвигались фигуры китайских божков.

Цвет пирофиллита белый с желтоватым оттенком или бледно-зеленый; нередко полупрозрачный. **Блеск** стеклянный с перламутровым отливом для пластинчатых агрегатов. $N_g = 1,600$, $N_m = 1,588$ и $N_p = 1,552$.

Твердость около 1. Жирный на ощупь. Тонкие листочки гибки, упругостью не обладают. **Спайность** совершенная по {001}. **Уд. вес** 2,66–2,90.

Диагностические признаки. Характерны очень низкая твердость, светлая окраска, перламутровый или мерцающий блеск. От талька без химических анализов или реакции с азотнокислым кобальтом неотличим. Весьма вероятно, что во многих случаях ошибочно принимается за тальк. Известны случаи, когда пирофиллитовые месторождения вначале разведывались как тальковые.

П. п. тр не плавится. Расщепляется на тончайшие листочки и обращается в снежно-белую массу. При прокаливании в закрытой трубке выделяет воду при высокой температуре и принимает серебристый отлив. В кислотах не разлагается. С раствором $\text{Co}[\text{NO}_3]_2$ после прокаливании принимает синий цвет (присутствие Al).

Происхождение и месторождения. Встречается в некоторых *гидротермальных* жильных месторождениях как низкотемпературный минерал в ассоциации с кварцем, карбонатами, гематитом и другими минералами, образовавшимися в результате гидротермального разложения обычно кислых изверженных пород.

Распространен также в некоторых богатых глиноземом метаморфических сланцах, иногда в весьма значительных массах. Известен также в виде псевдоморфоз по андалузиту, кианиту, мусковиту и другим силикатам алюминия и алюмосиликатам, образующимся, по-видимому, в процессе наложения гидротермальной деятельности.

Замечательные по бледно-зеленой окраске и перламутровому блеску звездчатые и пластинчато-лучистые агрегаты пирофиллита встречаются в кварцевых жилах среди пирофиллито-карбонатных пород в районе между *Березовским* и *Пышминским* месторождениями на Урале (близ Екатеринбурга). Пирофиллит здесь наблюдается в виде оторочек на стенках жил, выполненных в середине кварцем. В мелколистоватых и плотных массах встречен также около г. Миасса (Ю. Урал). Агальматолит известен в *Сары-Хая* (Тува).

Крупные месторождения агальматолита известны в *Китае*. В виде пирофиллитового сланца в значительных массах распространен в штатах Арканзас, Джорджия и Северная Каролина (США). В Бразилии, близ *Оуро-Прето* (Минас-Жерайс), встречен в форме листоватых агрегатов в ассоциации с топазом. Вообще нужно сказать, что пирофиллит пользуется широким распространением.

Практическое значение. В случаях скоплений в виде сплошных, значительных по размерам масс имеет несомненный промышленный интерес. Свойства пирофиллита таковы, что он может быть широко использован в бумажной, керамической, строительной (в качестве огнеупорного камня), электротехнической (для изоляторов), резиновой (в качестве наполнителя) и других отраслях промышленности. Подробнее о применении было сказано выше (см. тальк). В древние времена в Китае плотные разности его, известные под названием «китайского агальматолита», употреблялись для изготовления различных безделушек, статуэток, грифельных карандашей и пр.

2. Группа слюд

Слюды принадлежат к числу широко распространенных в природе минералов. Нередко они являются породообразующими минералами. Общее количество их в земной коре достигает примерно 3,8 %, причем в главной массе они встречаются в кислых интрузивных породах и кристаллических слюдяных сланцах.

В структурном отношении слюды подобны тальку и пирофиллиту, однако слюдяные пакеты, образованные бруситовым или гиббситовым

слоем с покрывающими его кремнекислородными тетраэдрическими сетками, не являются электрически нейтральными. Это позволяет принимать в межслоевое пространство крупные катионы, которые служат усилению связи между несущими отрицательный заряд пакетами. Так как в основе слюдяных пакетов могут лежать как бруситовые, так и гиббситовые слои, то по этому признаку слюды делятся соответственно на три и диоктаэдрические.

Химический состав минералов группы слюд необычайно изменчив. Весьма широко распространены явления замены одних катионов другими. С химической точки зрения, эти минералы представляют особую группу алюмосиликатов. Типические их составы могут быть выражены в следующем виде: $R^+R_3^{2+}[AlSi_3O_{10}][OH]_2$ или $R^+R_2^{3+}[AlSi_3O_{10}][OH]_2$, где $R^+ = K$; $R^{3+} = Al$, часто Fe^{3+} , Mn^{3+} , изредка Cr^{3+} , V^{3+} , в некоторых случаях Ti^{4+} ; $R^- = Mg$, часто Fe^{2+} , Mn^{2+} , а также Li^{+1} и др. Ион Na^{1+} в составе слюд редко принимает участие в существенных количествах, а Ca^{2+} и Ba^{2+} обычно отсутствуют. Гидроксил может замещаться F (главным образом в магниевых и литиевых слюдах).

Таким образом, в слюдах устанавливаются широкие изоморфные смеси, в которых, с одной стороны, как обычно, Mg^{2+} заменяется Fe^{2+} , $Al^{3+} - Fe^{3+}$, а с другой, — несомненно, существуют гетеровалентные изоморфные замещения $Mg^{2+}(Fe^{2+}) - Al(Fe^{3+})$ и др.

Большинство минеральных видов группы слюд кристаллизуется в моноклинной сингонии, причем формы кристаллов близки к гексагональным благодаря строению тетраэдрических и октаэдрических сеток структуры. Кристаллические структуры являются типичными слоистыми, что приводит к существованию многочисленных политипов.

Различия между политипами являются весьма тонкими. Суть политипии в слюдах сводится к следующим моментам. Между положениями иона гидроксила с нижней и верхней сторон бруситовых или гиббситовых октаэдрических слоев всегда существует сдвиг (см. рис. 326, внизу), в то время как такие же гидроксилы на встречных сторонах двух октаэдрических слоев из смежных пакетов, разделенных двумя кремнекислородными сетками и межслоевым катионом, находятся непосредственно один над другим (рис. 328). Симметрия в результате сдвига понижается настолько, что в плоскости слоя приходится выбирать так называемую ортогоксагональную ячейку с прямым углом между горизонтальными ребрами, как это сделано на рис. 326, вверху. При переходе от одного октаэдрического слоя к следующему, из верхней пачки, вся конфигурация окажется сдвинутой в горизонтальной плоскости на третью часть вектора ячейки a (см. рис. 326), т. е. кратчайшего расстояния между центрами колец

1 Замещение магния литием идет с одновременным вхождением алюминия по схеме: $3Mg^{2+} \rightarrow Li_{1,5}^{1+} Al_{1,5}^{3+}$.

кремнекислородной сетки. На рис. 328 такой сдвиг не заметен, т. к. происходит в направлении наблюдателя. Сдвиги могут происходить в пределах пачки в одном из трех направлений, а с учетом возможных поворотов пакетов вокруг вертикальной оси — в шести, под углами, кратными 60° . Различные регулярные комбинации таких сдвигов и приводят к появлению политипов с различным числом слоев (рис. 329). Ячейки разных политипов отличаются наклоном оси c и ее ориентацией. В некоторых случаях симметрия всей структуры повышается в сравнении с моноклинной симметрией одного слюдяного пакета до ромбической (политип 2O), тригональной (3T) и даже гексагональной (6H), но наибольшим распространением пользуются моноклинные политипы $1M$, $2M_1$ и $2M_2$. Подобные явления характерны практически для всех слоистых силикатов.

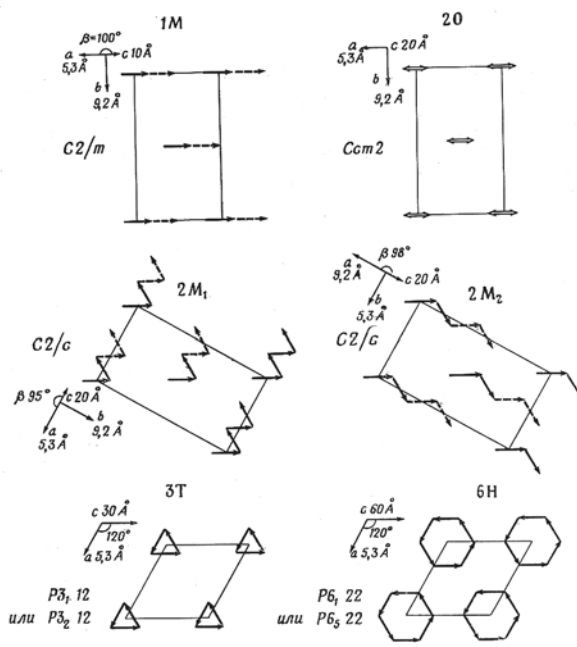


Рис. 329. Возможные политипные модификации слюд (по Дж. Смиуту и Н. Йодеру, 1956). Стрелки показывают сдвиги основания элементарной ячейки при наложении следующего слюдяного пакета на предыдущий. Контурами показаны горизонтальные ребра ячейки

Поведение Al в кристаллических структурах представляет особый интерес. Согласно общепринятой трактовке структуры слюд, как увидим ниже, этот элемент в виде алюмокислородных тетраэдрических групп входит лишь частично в состав комплексного аниона, заменяя обычно около четверти (не более половины) кремнекислородных тетраэдров. Избыток его участвует в числе катионов уже в шестерной координации,

заменяя катионы Mg. По-видимому, аналогично себя ведет и Fe^{3+} в сильнокислотных слюдах.

Физические свойства слюд, несмотря на широкие различия в химическом составе, во многом тождественны, так как кристаллические структуры однотипны.

Условия образования слюд в природе отличаются некоторыми особенностями. В высокотемпературных эффузивных породах эти минералы как ранние выделения непосредственно из магмы никогда не встречаются. В интрузивных изверженных породах преимущественно кислого и среднего состава они образуются как позднемагматические и постмагматические минералы, очевидно, под влиянием легколетучих агентов (мусковитовые граниты, грейзены). В крупных кристаллах слюды встречаются среди пегматитов, нередко в высоко- и среднетемпературных гидротермальных месторождениях вольфрама, молибдена и др. Широким распространением они пользуются также во многих метаморфических породах, в частности в гнейсах, кристаллических сланцах.

В соответствии с особенностями химического состава слюды подразделяются на следующие подгруппы:

- 1) биотита (магниево-железистых слюд);
- 2) мусковита (алюминиевых слюд);
- 3) лепидолита (литиевых слюд).

Подгруппа биотита

К этой подгруппе относятся триоктаэдрические магниезально-железистые слюды: крайние члены ряда *флогопит* и *аннит*; твердые растворы между ними называются биотитом.

ФЛОГОПИТ — $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{F,OH}]_2$, или $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в переводе F на OH). Название происходит от греческого слова *флогос* — огнеподобный (имеется в виду цвет минерала). Синоним: магниезальная слюда. Образует непрерывный изоморфный ряд со своим железистым аналогом *аннитом*: $\text{KFe}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{F,OH}]_2$.

Химический состав (в %): K_2O — 7,0–10,3, MgO — 21,4–29,4, Al_2O_3 — 10,8–17 (согласно формуле должно быть 12,2), SiO_2 — 38,7–45,0 (согласно формуле должно быть 43,2), H_2O — 0,3–5,4, F — до 6. Из примесей чаще всего присутствуют: FeO (до 9 %), BaO до 2,5 % (барифлогопит), Na_2O (до 2 %), а также Fe_2O_3 , иногда MnO, CaO, Cr_2O_3 , NiO и др.

Сингония моноклинная; моноклинно-призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/c(C_{2h}^6)$. $a_0 = 5,32$; $b_0 = 9,21$; $c_0 = 20,48$; $\beta = 100^\circ 12'$. Приведенные пространственная группа и параметры ячейки соответствуют политипу $2M_1$, однако более распространен в триоктаэдрических слюдах политип $1M$. Кристаллическая структура слюд, как уже указывалось, характеризуется тем, что в слоях кремнекислородных тетраэдров участвуют алюмокислородные

тетраэдры (в отношении $Al : Si = 1 : 3$). Вследствие этого между трехслойными пакетами, имеющими формулу $Mg_3[Si_3AlO_{10}][F,OH]_2$, возникает остаточный отрицательный заряд, который и компенсируется одновалентным катионом K^{1+} (см. ниже рис. 334a).

В отличие от других слюд, в флогопите внутри слоистых пакетов между двумя алюмо-кремнекислородными слоями во всех местах шестерной координации располагаются ионы Mg. **Облик кристаллов** таблитчатый (псевдогексагональный), короткопризматический, иногда усеченно-пирамидальный. Кристаллы часто грубо образованы с явно выраженной параллельной штриховкой на боковых гранях. По формам неотличимы от кристаллов биотита. Двойники часты. Вообще двойники слюд могут быть образованы по различным законам. Чаще всего встречаются такие, в которых двойниковая ось лежит в плоскости сростания (001) и притом перпендикулярно оси c и ребру (001) : (110) (рис. 330); двойниковая плоскость, следовательно, перпендикулярна плоскости (001) и параллельна грани $M\{110\}$. Это так называемый *слюдяной закон* двойниковогоания. По этому же закону образуются и тройники с общим пинакоидом $\{001\}$. В подобных тройниках индивиды прорастают друг друга (рис. 331). В них часто наблюдается перистое строение относительно двойниковых швов, обусловленное тем, что перпендикулярно ребру (110) : (001) располагаются прямолинейные тонкие складки или грубо выраженные штрихи. Другой закон, не характерный для слюд, носит название хлоритового; двойниковой плоскостью, совпадающей с плоскостью сростания, является (001). **Агрегаты** листовато-пластинчатые, чешуйчатые.

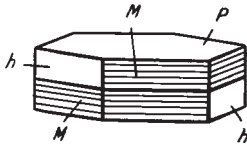


Рис. 330. Двойник по слюдяному закону

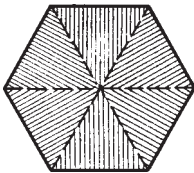


Рис. 331. Тройник прорастания по слюдяному закону

Цвет флогопита светлый желтовато-бурый или красновато-бурый, реже бесцветный, серебристый, иногда с зеленоватым оттенком; в толстых пластинках темно-бурый. **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый. $Ng = Nm = 1,565-1,606$ и $Np = 1,535-1,562$.

Твердость 2–3. Тонкие листы обладают упругостью. **Спайность** весьма совершенная по $\{001\}$, несовершенная спайность проявляется по $\{110\}$ и $\{010\}$, являющимся плоскостями скольжения. Эти плоскости отчетливо обнаруживаются в так называемой *фигуре удара*, которая получается для всех слюд на плоскости спайности (001), если на нее поставить притупленную иглу и резко ударить по ней молотком. В результате образуются расходящиеся от точки удара системы трех пересекающихся линий наподобие шестилучевой звезды (рис. 332). Два луча почти точно параллельны ребрам призмы $\{110\}$, а третья, наиболее длинная линия параллельна плоскости симметрии. Если же на толстую пластинку, положенную на что-либо мягкое, надавить не иг-

лой, а шариком или округленным концом цилиндрической палочки, то образуется *фигура давления*, т. е. шестилучевая звезда с направлениями лучей, перпендикулярными к ребрам (рис. 332). Эти направления по сравнению с фигурой удара повернуты на 30° . Обе фигуры характерны для всех слюдообразных минералов. **Уд. вес** 2,70–2,85. **Прочие свойства.** Обладает очень высоким удельным омическим сопротивлением и свойствами электрического изолятора.

Диагностические признаки. Светлые разности флогопита по внешним признакам практически не отличимы от мусковита, но оптические константы различны: флогопит, как и другие магнезио-железистые темные слюды, оптически почти одноосен, тогда как мусковит явно двуосен и обладает большим углом оптических осей. От биотита отличается более светлой окраской.

П. п. тр. плавится с большим трудом (температура плавления 1330°). В кислотах разлагается, особенно в H_2SO_4 .

Происхождение и месторождения. Довольно часто встречается в *контактово-метасоматических* образованиях и в *пегматитовых* жилах, секущих доломитизированные известняки или другие бедные кремнеземом и железом магнезиальные породы (например, серпентиниты). Типичными спутниками флогопита являются диопсид, форстерит, шпинель, доломит, кальцит, полевые шпаты, скаполиты и др. Известны месторождения в карбонатитах (*Ковдор*, Кольский полуостров), где попадаются крупные зональные кристаллы переменной железистости (рис. 333), ассоциирующиеся с кальцитом, форстеритом, диопсидом, магнетитом и мелилитом.

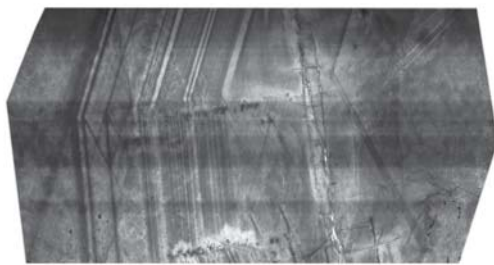


Рис. 333. Зональный кристалл флогопита. Ковдор

Распространен также в метаморфических породах (кристаллических сланцах), обычно в ассоциации с относительно бедными железом минералами. В прозрачных шлифах без измерения оптических констант его легко принять за мусковит.

Примером являются *Слюдянские* месторождения флогопита (у оз. Байкал, близ ст. Слюдянка, Забайкальской ж.-д.). В генетической связи

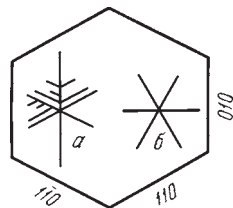


Рис. 332. Фигура удара (а) и фигура давления (б) на плоскости спайности слюды

с гранитными интрузиями здесь среди сложного комплекса кристаллических сланцев, гнейсов и мраморов образовались многочисленные секущие пегматитовые жилы и метасоматические образования. Флогопитсодержащие минеральные тела обычно подчинены пироксено-амфиболовым гнейсам и встречаются нередко группами. Строение таких жил довольно сложное. В боковых породах (независимо от их состава) развиваются диопсидо-флогопитовые образования. Крупнокристаллический флогопит, как правило, ассоциирует с диопсидом, скаполитами, кальцитом, апатитом и другими минералами. Кристаллы часто имеют бочонковидные формы, нередко с острым окончанием, размерами иногда до 1,5 м в длину. Соответственно окраске различают следующие сорта кристаллов флогопита: 1) бесцветный или с желтоватым оттенком; 2) серебристо-белый, главным образом среди известняков; 3) янтарный — среди аплитовидных гнейсов; 4) вишневый или янтарно-красный; 5) темно-коричневый, иногда с золотистым отливом; 6) темно-зеленый и 7) почти черный — среди пироксено-роговообманковых и биотитовых гнейсов. При выветривании железистые флогопиты светлеют и окрашиваются в голубой цвет. Часто среди кристаллов флогопита наблюдаются включения кальцита, скаполита и диопсида, а под микроскопом устанавливается также рутил в виде тончайших иголок (сагенит) и др. Аналогичные флогопитовые месторождения распространены в Алданском районе Восточной Сибири.

Примерно в таких же условиях находятся месторождения в провинции *Онтарио* (Канада) в виде жил и неправильной формы гнезд. Флогопит встречается в ассоциации с кальцитом, диопсидом и апатитом в самых различных количественных соотношениях. Кристаллы достигают 2 м в диаметре. Янтарная окраска наиболее обычна. Того же типа месторождения известны на о. *Мадагаскаре*, о. *Цейлоне*, в *Индии*, *Корее* и в других местах.

Практическое значение имеют крупнокристаллические массы флогопита. О применении см. мусковит

БИОТИТ — $K(Fe, Mg)_3[AlSi_3O_{10}][OH, F]_2$ или $K_2O \cdot 6(Mg, Fe)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$. Весьма широко распространенный минерал. Биотитом называются обычно ферродоминантные члены ряда *флогопит* — *антит*, но в этом случае биотит заменяет собой видовое название *аннит*, а так как биотит в настоящее время принят как термин для обозначения группы в целом, то его можно относить к любым промежуточным членам ряда. Но обычно биотитом называют все-таки бурую или черную триоктаэдрическую слюду.

Химический состав. Анализы минералов, называвшихся биотитами, показывали следующие колебания их состава (в %): K_2O — 6,18–11,43, MgO — 0,28–28,34, FeO — 2,74–27,60, Fe_2O_3 — 0,13–20,65, Al_2O_3 — 9,43–31,69, SiO_2 — 32,83–44,94, H_2O — 0,89–4,61, F 0–4,23. Примеси: TiO_2 , Na_2O , а также V_2O_5 , Li_2O , MnO , BaO , SrO , Cs_2O и др.

Сингония моноклинная; моноклинно-призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/c(C_{2h}^6)$. $a_0 = 5,30$; $b_0 = 9,21$; $c_0 = 20,32$; $\beta = 99^\circ 18'$. Облик кристаллов

таблитчатый, псевдогексагональный, нередко столбчатый, пирамидальный. Крупные кристаллы иногда обладают зональным строением. Двойники обычно по слюдяному закону. **Агрегаты.** Встречается в сплошных пластинчато- и чешуйчато-зернистых массах. Друзы кристаллов сравнительно редки.

Цвет биотита черный, бурый, иногда с оранжевым, красноватым, зеленоватым и другими оттенками. Непрозрачный или просвечивает. **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности с перламутровым отливом. $N_g = N_m = 1,60-1,66$ и $N_p = 1,56-1,60$.

Твердость 2–3. Отдельные тонкие листочки обладают упругостью. **Спайность** весьма совершенная по {001} и несовершенная по {110} и {010}. **Уд. вес** 3,02–3,12.

Диагностические признаки. Макроскопически узнается по черному цвету и характерным внешним признакам. Под микроскопом он легко устанавливается по густой окраске и резко выраженному плеохроизму.

П. п. тр. плавится с трудом в серое или черное стекло. HCl действует слабо, но в концентрированной H_2SO_4 разлагается полностью с осаждением белого скелета кремнезема.

Происхождение и месторождения. Как породообразующий минерал биотит в виде вкраплений встречается во многих магматических горных породах.

В крупных кристаллах биотит наблюдается в *пегматитовых* жилах. Встречается он также в ассоциации с мусковитом, с которым иногда образует параллельные или зональные срастания, причем плоскости спайности проходят через индивиды обеих слюд без перерыва. В виде вкрапленности нередко устанавливается в так называемых *контактных роговиках*, образующихся под воздействием гранитных магм обычно на породы некарбонатного состава.

В рудных гидротермальных жилах биотит встречается крайне редко и то обычно в полуразрушенном состоянии.

Весьма широко распространен в некоторых *метаморфических* породах: кристаллических сланцах, в частности гнейсах.

В процессе интенсивного химического выветривания он подвергается разложению. При этом щелочи выносятся, двухвалентное железо переходит в трехвалентное. Одновременно происходит, по-видимому, гидратация (переход в гидробиотит¹). Минерал теряет блеск, упругость, становится рыхлым. В конечной стадии химического разложения образуются гидроокислы железа и глинистое вещество.

При быстрой эрозии биотит, как минерал химически относительно стойкий, переходит в россыпи, легко расщепляется, измельчается и отлагается вместе с тончайшим илистым материалом в застойных водах. Здесь

¹ Гидробиотит представляет собой смешаннослойный минерал состава биотит-вермикулит.

он с течением времени претерпевает некоторые изменения и приобретает интенсивный золотистый оттенок. Эти золотистые блестки легко обнаруживаются при промывке; как более легкий материал, они отлагаются на поверхности промытого осадка. В простонародной речи они получили название «кошачьего золота».

Установлено также, что в современных морских осадках биотитовые зерна подвергаются процессу гальмиролиза, т. е. подводному «выветриванию», причем они постепенно переходят в глауконит — слоистый водосодержащий силикат калия и трехвалентного железа (зеленого цвета).

Биотит среди минеральных видов слюд является вторым после мусковита по распространенности в природе. Из бесчисленных месторождений отметим лишь некоторые, отчасти уже знакомые нам пегматитовые месторождения. В *Ильменских горах* биотит в качестве второстепенного минерала неравномерно, но широко распространен во всех типах пегматитовых жил в виде крупных пластин (до 0,5 м в диаметре), кристаллов и мелкопластинчатых агрегатов в ассоциации с кали-натриевыми полевыми шпатами, нефелином, иногда топазом, магнетитом, ильменитом и другими минералами. В *Борщовочном* кряже биотит отмечается в пегматитах уд. Савватеевой, в районе р. Слюдянки и в других местах. Огромные пластинчатые кристаллы наблюдались в пегматитах *Гренландии* и *Скандинавии* (в *Евье* была встречена пластина биотита размером 7 м²).

Практического значения не имеет. Уральскими кустарями применяется лишь в качестве блестящего материала при изготовлении из цветных камней детских игрушек и различных предметов для украшения.

Подгруппа мусковита

Сюда относятся диоктаэдрические алюминиевые слюды, главным образом широко распространенный в природе мусковит и редкий парагонит. По сравнению с минералами группы биотита здесь $3(\text{Mg,Fe})^{2+}$ заменены 2Al^{3+} , т. е. подобно тому, как это мы видели в группе талька—пирофиллита.

МУСКОВИТ — $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$ или $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Название происходит от старинного итальянского названия города Москвы — Муска. В свое время большие листы мусковита вывозились через Москву на запад под названием «московского стекла».

Химический состав. K_2O — 11,8 %, Al_2O_3 — 38,5 %, SiO_2 — 45,2 %, H_2O — 4,5 %. Ярко-зеленая хромсодержащая слюда (Cr_2O_3 до нескольких процентов) носит название *фуксита*.

Сингония моноклинная; моноклинно-призматический в. с. *L²PC*. Пр. гр. $C2/c(C_{2h}^6)$. $a_0 = 5,18$; $b_0 = 9,02$; $c_0 = 20,04$; $\beta = 95^\circ 30'$. Данные относятся к наиболее распространенному политу типу диоктаэдрических слюд $2M_1$. (кристаллическую структуру см. ниже, рис. 334a). **Облик кристаллов** обычный таблитчатый или пластинчатый, псевдогексагонального или ромбовидного сечения. Иногда наблюдаются индивиды столбчато-пи-

раминального облика. Боковые грани обычно сильно исштрихованы в горизонтальных направлениях. Двойники часты по слюдяному закону (см. рис. 330), редки по хлоритовому. **Агрегаты.** Мусковит может встречаться также в сплошных листовато-зернистых или чешуйчатых массах. Изредка встречаются почковидные массы с концентрически-скорлуповатой отдельностью. Скрыточешуйчатые массы с шелковистым блеском, иногда с трудом распознаваемые даже под микроскопом, носят название *серпидита*.

Цвет. В тонких спайных листах бесцветен, но часто с желтоватым, сероватым, зеленоватым и редко красноватым оттенком. Фуксит ярко-зеленый. **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый и серебристый. $N_g = 1,588-1,615$, $N_m = 1,582-1,611$ и $N_p = 1,552-1,572$.

Твердость 2–3. Листочки мусковита, как у всех минералов группы слюд, гибки и при сгибании упруги; известны разности, переходные к хрупким слюдам и, наоборот, близкие к талькоподобным. **Спайность** весьма совершенная по {001}, несовершенная по {110} и {010}, являющимся плоскостями скольжения. **Уд. вес** 2,76–3,10. **Прочие свойства.** Мусковит является отличным изолятором для электрических токов обычного напряжения и обладает достаточно высоким сопротивлением пробою.

Диагностические признаки. Мусковит легко узнается по своим внешним признакам: светлой окраске, перламутровому или серебристому блеску, весьма совершенной спайности и легкой расщепляемости на тонкие прозрачные упругие листочки. От флогопита отличается по оптическим константам, главным образом по углу оптических осей (у флогопита он очень мал).

П. п. тр. тонкие пластинки плавятся с трудом в непрозрачную белую эмаль. Кислотами не разлагается. Вода начинает выделяться только при температуре красного каления (выше 850 °С).

Происхождение и месторождения. Мусковит среди минералов группы слюд пользуется широким распространением. В качестве породообразующего минерала он входит в состав некоторых *интрузивных* горных пород, в частности, в состав гранитов, особенно *грейзенов*, т. е. пневматолитически измененных их разностей, в ассоциации с топазом, литиевой слюдой, кварцем, иногда вольфрамитом, касситеритом, молибденитом и др. Мусковит в этих случаях образуется главным образом за счет ранее выделившихся калиевых полевых шпатов (ортотлаза и микроклина).

Сравнительно часто мусковит встречается в гранитных *пегматитовых* жилах в виде крупных кристаллов, представляющих промышленный интерес. Мусковит в таких жилах, особенно в центральных частях, нередко дает скопления в виде гнезд до 1–2 м в поперечнике, но обычно бывает беспорядочно рассеян в форме крупных кристаллов по всей массе пегматита или вдоль определенных зон.

Как мельчайшие включения в кристаллах мусковита иногда устанавливаются циркон, рутил в виде сагенитовой решетки, апатит, шпинель,

гранаты, турмалин, кварц, магнетит и др. При детальном исследовании в ряде случаев можно установить определенные закономерности ориентировки этих включений в соответствии со структурными особенностями минералов.

В контактово-метасоматических месторождениях мусковит встречается редко. Известны случаи образования мелкозернистого мусковита в песчаниках на контакте их с гранитами и другими кислыми изверженными породами.

В *гидротермальных* рудных месторождениях в гидротермально измененных горных породах чрезвычайно широко развиты процессы серицитизации, т. е. образования серицита — скрытокристаллической разновидности слюды, обогащенной водой.

В *метаморфических* горных породах мусковит и серицит пользуются широким распространением. Известны целые массивы слюдяных кристаллических сланцев, серицитсодержащих глинистых сланцев (филлитов) и кварцитов с мусковитом. В таких породах полевые шпаты обычно отсутствуют.

При процессах выветривания мусковит обладает относительной химической стойкостью и часто переходит в россыпи. В силу способности легко расщепляться на мелкие листочки и благодаря малому удельному весу он в виде мельчайших серебристых блесков скопляется обычно в илистых осадках и слоистых глинах, образующихся в водных бассейнах при замедленном движении вод.

В условиях интенсивного химического выветривания мусковит способен переходить в более богатые водой гидрослюды — гидромусковиты, а при переходе в раствор щелочей — в каолинит.

Из многочисленных месторождений мусковита укажем лишь наиболее интересные, распространенные в пегматитах.

На северо-западе Европейской части России существовал старинный слюдяной промысел. Месторождения в Карелии были известны еще в XV в. Слюдоносные пегматитовые месторождения располагаются среди гранитов, гнейсов, слюдяных сланцев и других метаморфических пород. Мусковит ассоциирует с полевыми шпатами, кварцем, в меньшей степени с шерлом, апатитом и другими минералами.

Слюдяные месторождения распространены в *Мамском* районе Восточной Сибири. Широкая слюдоносная полоса метаморфических сланцев с северо-запада и юго-востока ограничена массивами гранитов. Кристаллы мусковита (иногда до 50 см) с красноватым или желто-зеленоватым оттенком наблюдаются в парагенезисе с кислыми плагиоклазами, микроклином, кварцем, биотитом, в некоторых случаях с черным турмалином, апатитом, гранатом и др. Слюда совершенно прозрачна, легко расщепляется на тонкие листы с ровной гладкой поверхностью.

Главнейшие иностранные месторождения мусковита в пегматитах находятся в *Индии* (Бенгальский и Мадрасский районы), где встречаются

я кристаллы мусковита до 3–5 м² и больше; в ряде штатов США (Северная Каролина, Мэриленд и др.); в *Бразилии, Канаде* и других странах.

Практическое значение. Наиболее важное практическое свойство мусковита, так же как и флогопита, заключается в его высоких электроизоляционных качествах. В промышленности слюда применяется в виде листовой слюды, слюдяного порошка и различных слюдяных фабрикатов.

Наиболее ценная *листовая слюда* находит применение главным образом в электропромышленности: для изоляторов, конденсаторов, реостатов, телефонов, магнето, электрических ламп, керосинок, слюдяных очков и прочих целей. В зависимости от размеров пластинок, степени их прозрачности и равномерности окраски различается несколько сортов листовой слюды.

Слюдяной порошок (скрап), получающийся путем размола отбросов при обрезке листовой слюды, применяется при изготовлении огнестойких материалов (кровельного толя), обоев, писчей бумаги, слюдяного картона, огнеупорных красок, парчевых красок, различных керамических изделий, автомобильных шин, для взрывчатых веществ (в качестве адсорбента), смазочных материалов и пр.

Слюдяные фабрикаты, главным образом миканит, применяются в качестве заменителей листовой слюды в случаях менее ответственного применения (для электроизоляционных прокладок в некоторых электрических приборах): электрических чайниках, кастрюлях, утюгах и пр.). Миканит изготавливается из мелких листочков слюды и обрезков, получаемых в виде остатков при использовании листовой сортовой слюды, путем склеивания их шеллаком и последующего прессования под большим давлением.

Подгруппа лепидолита

Среди слюд этой подгруппы рассматриваются следующие два наиболее распространенных минеральных вида: лепидолит и циннвальдит.

ЛЕПИДОЛИТ — $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{F,OH}]_2$. Здесь по сравнению с формулой биотита ионы магния замещены литием и алюминием по схеме: $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^{1+}_{1,5} + \text{Al}^{3+}_{1,5}$. От греч. *лепидос* (родительный падеж от *лепис* — чешуя). Синоним: литионит. Принадлежит к числу редких слюд.

Химический состав непостоянный (в %): K_2O — 4,82–13,85, Li_2O — 1,23–5,90, Al_2O_3 — 11,33–28,80, SiO_2 — 46,90–60,06, H_2O — 0,65–3,15, F — 1,36–8,71. В виде примесей присутствуют: MgO (до нескольких процентов), FeO , MnO , CaO , Na_2O , Cs_2O , Rb_2O (иногда до 3,73 %) и др.

Сингония моноклинная; моноклинно-призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/c(C_{2h}^6)$. $a_0 = 5,20$; $b_0 = 8,95$; $c_0 = 20,12$; $\beta = 100^\circ 48'$. Для лепидолитов характерны разнообразные полиморфы 1М, 2М₁ и 3Т, а также их смеси.

Облик кристаллов пластинчатый, псевдогексагональный. Хорошо образованных кристаллов не наблюдается. Двойники — по слюдяному закону. **Агрегаты** листовато-пластинчатые или тонкочешуйчатые. Изредка встречается в виде друз кристаллов.

Цвет лепидолита белый, но чаще розовый, бледно-фиолетовый, иногда персиково-красный (присутствие марганца). Блеск стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый, серебристый. $N_g = N_m = 1,55$ и $N_p = 1,53$.

Твердость 2–3. Листочки гибки, обладают упругостью при сгибании. **Спайность** весьма совершенная по (001) и несовершенная по {110} и {010}. **Уд. вес** 2,8–2,9.

Диагностические признаки. Обычно узнается по розовым или фиолетовым оттенкам. От мусковита отличается несколько меньшими показателями преломления, по поведению п. п. тр. и по наличию лития, который легко устанавливается спектральным анализом.

П. п. тр. легко плавится в белую эмаль. Окрашивает пламя в красный цвет. Кислотами разлагается только после сплавления.

Происхождение и месторождения. Встречается в измененных гранитах (грейзенах) и некоторых пегматитах, иногда в высокотемпературных гидротермальных жилах. Ассоциирует обычно с полевыми шпатами, кварцем, мусковитом (с которым иногда наблюдается в параллельном сростании), сподуменом, литиевым турмалином, топазом, касситеритом, флюоритом и др. При выветривании изменяется так же, как и мусковит.

В Р лепидолит встречается в некоторых среднеуральских и других минеральных копиях среди пегматитов в ассоциации с сильно измененными кали-натриевыми полевыми шпатами, турмалином различной окраски, топазом, горным хрусталем и др. Лепидолит наблюдается в мелкочешуйчатых массах нежно-фиолетового цвета, иногда в крупнолистоватых агрегатах замечательного фиолетового цвета и, наконец, в мусковитоподобных серебристых пластинчатых кристаллах.

Из иностранных месторождений отметим прежде всего давно эксплуатирующиеся крупные скопления лепидолита розового цвета близ *Розены* в Моравии, на о. *Уте* (недалеко от Стокгольма в Швеции), в штате Мен (США) и др.

Практическое значение. Вместе с циннвальдитом является одним из главных источников получения солей лития, применяющихся при изготовлении щелочных аккумуляторов (для подводных лодок), получения специальных оптических стекол (флинтгласа, опаловых и белых стекол), в пиротехнике (яркий красный свет), медицине, синтезе органических соединений, приготовлении искусственных минеральных вод, для очистки кондиционированного воздуха (в виде LiCl), при очистке гелия, в фотографии, рентгенографии и пр. В последнее время особое значение приобретают специальные сплавы металлического лития с кальцием (в черной металлургии для улучшения механических свойств и повышения предела текучести сплавов), медью, алюминием (для увеличения стойкости) и др. В последнее время металлический литий особое значение приобрел в термоядерных реакциях.

ЦИННВАЛЬДИТ — $\text{KLiFeAl}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{F,OH}]_2$. Назван по месту нахождения — Циннвальд (ныне — Циновец) в Рудных горах (Чехия). Со-

став сильно изменчив. Содержание FeO иногда достигает 12,5 %. **Сингония** моноклинная. Тонко- или толстотаблитчатые кристаллы серого, бурого, реже темно-зеленого цвета, по своим формам близки к биотиту. Встречается также в чешуйчатых агрегатах. Обычно непрозрачный или просвечивает. **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый. $N_g = 1,58$, $N_m = 1,57$ и $N_p = 1,55$.

Твердость 2–3. **Спайность** — как у мусковита. **Уд. вес** 2,9–3,2. П. п. тр. легко сплавляется в темное стекло, слабомагнитное. Окрашивает пламя в красный цвет. В кислотах разлагается.

Встречается в тех же условиях, что и лепидолит (главным образом в грейзенах), нередко в ассоциации с вольфрамитом, шеелитом, касситеритом, флюоритом, топазом, кварцем и др. В процессе выветривания превращается в каолиноподобный продукт, интенсивно окрашенный гидроокислами железа в желто-бурый и бурый цвет. Из иностранных месторождений укажем на *Циновец* в Рудных горах (Чехия), в штотверках среди гранита, и *Корнуолл* (Англия) — в оловянных месторождениях в виде друз и наросших кристаллов, весьма богатых железом.

3. Группа хрупких слюд

МАРГАРИТ — $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$ или $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Название происходит от греч. *маргаритес* — жемчуг. Синоним: жемчужная слюда.

Химический состав (теоретический). CaO — 14,0 %, Al_2O_3 — 51,3 %, SiO_2 — 30,1 %, H_2O — 4,6 %. В виде примесей могут присутствовать: Na_2O , MgO, FeO, Fe_2O_3 , иногда Cr_2O_3 , Li_2O , MnO, F и др.

Сингония моноклинная; моноклинно-призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/c(C_{2h}^6)$. $a_0 = 5,12$; $b_0 = 8,90$; $c_0 = 19,46$; $\beta = 100^\circ 48'$. **Кристаллическая структура** аналогична структуре мусковита, с той лишь разницей, что общий отрицательный заряд слоистых пакетов здесь вдвое больше и компенсируется двухвалентными катионами Ca^{2+} , располагающимися между пакетами. **Облик кристаллов** тонкопластинчатый. Хорошо образованные кристаллы не встречаются. Двойники наблюдаются по тем же законам, что и в слюдах. **Агрегаты** листоватые, чешуйчатые.

Цвет маргарита жемчужно-белый с сероватым, розовым, желтоватым оттенком. **Блеск** на спайных плоскостях перламутровый. $N_g = 1,645$, $N_m = 1,643$ и $N_p = 1,632$.

Твердость 3,5–5,5. Хрупкий; пластинки при изгибе ломаются. **Спайность** совершенная по {001}. Фигуры удара и давления, как и для всех других хрупких слюд, занимают обратное положение по сравнению с истинными слюдами, т. е. фигуры удара соответствуют фигурам давления слюд (см. флогопит). **Уд. вес** 2,99–3,08.

Диагностические признаки. Характерны жемчужно-белый цвет, хрупкость, высокая твердость, отличающие его от похожих по цвету слюд.

П. п. тр. расщепляется, белеет, с трудом оплавляется по краям. Частично разлагается в горячей HCl.

Происхождение и месторождения. Образуется в процессе регионального метаморфизма и распространен в кристаллических сланцах, например хлоритовых, в *Циллертале* (Тироль), где был впервые найден, и во многих других местах. На Урале встречается в слюдяных сланцах, в месторождениях наждака и в других метаморфических породах.

4. Группа хлоритов

Минералы, принадлежащие к этой группе, во многих отношениях напоминают слюды. Кристаллизуются они в моноклинной сингонии, обладают слюдообразной спайностью, низкой твердостью, небольшим удельным весом. Для большинства из них характерна бутылкочно-зеленая окраска, что и послужило основанием для общего названия этой группы минералов (от греч. *хлорос* — зеленый).

С химической точки зрения хлориты представляют алюмосиликаты, главным образом Mg, Fe и Al, отчасти Ni, Fe²⁺, Cr³⁺. Явно индивидуализированные в кристаллографическом отношении, богатые магнием минеральные виды получили общее название *ортохлоритов*. Химическая их формула выражается следующим образом: $(\text{Mg,Fe})_{6-p}(\text{Al,Fe})_{2p}\text{Si}_{4-p}\text{O}_{10}[\text{OH}]_6$. Одна половина трехвалентных ионов (*p*) участвует в составе анионного комплекса в виде $[\text{AlO}_4]^{5-}$, другая — в качестве обычных катионов. Богатые железом, преимущественно колломорфные минеральные виды, характеризующиеся часто очень непостоянным составом, обычно выделяются в особую подгруппу алюмо-феррисиликатов под общим названием *лептохлоритов*. Большинство их принадлежит к числу наиболее бедных кремнеземом минералов не только среди слюдообразных минералов, но и среди вообще силикатов. Во многих из них Fe²⁺ преобладает над Fe³⁺, значение коэффициента *p* нередко выше, чем в обычных ортохлоритах, часто присутствует молекулярная вода. Общая формула: $(\text{Fe,Mg})_{n-p}(\text{Al,Fe})_{2p}\text{Si}_{4-p}\text{O}_{10}[\text{OH}]_{2(n-p)} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где *n* обычно около 5.

Минералы рассматриваемой группы широко распространены в природе. Они преимущественно образуются в условиях низкотемпературной гидротермальной деятельности, особенно при изменении горных пород, содержащих алюмо-магнезиальные и железистые силикаты. Лептохлориты главным образом распространены в осадочных железорудных месторождениях, слагая особую фацию силикатных руд железа, возникающую, согласно геологическим данным, в условиях недостатка кислорода среди морских осадков, богатых железом.

Классификацией минералов группы хлорита занимались многие исследователи (Чермак, Винчелл, Орсель и др.). Согласно Чермаку, ортохлориты представляют изоморфные смеси: антигорита (Ant.)— $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$ и относительно бедного кремнеземом, но более богатого глиноземом аме-

зита (Am) — $Mg_4Al_2[Al_2Si_2O_{10}][OH]_8$. При этом Mg^{2+} может заменяться Fe^{2+} и Ni^{2+} , а Al^{3+} — Fe^{+3} и Cr^{3+} . В зависимости от химического состава существует весьма большое количество названий отдельных разновидностей хлоритов.

В соответствии с установкой Чермака, среди ортохлоритов выделяются следующие минеральные виды моноклинной сингонии (в порядке от малоглиноземистых к более богатым R_2O_3) (табл. 18).

Таблица 18

Виды моноклинной сингонии ортохлоритов

Минерал	Содержание в формуле $0,5R^{...} (p)$	Содержание амезитовой молекулы (Am), %
Пеннин $(Mg,Fe)_5Al[AlSi_3O_{10}][OH]_8^*$	0,75–1,00	37,5–50
Клинохлор	1,00–1,25	50–62,5
Прохлорит $(100 - n)Ant. nAm$	1,25–1,50	62,5–75
Корундофиллит	1,50–1,75	75–87,5
Амезит $(Mg, Fe)_4Al_2[Al_2Si_2O_{10}][OH]_8^{**}$	1,75–2,00	87,5–100

Примечания:

* Формула для разности, содержащей 50 % амезитовой молекулы.

** Формула для чистого амезита.

Богатые железом хлориты по своему составу и рентгенометрическим данным частью отвечают приведенным выше магнизальным хлоритам, частью — лептохлоритам. Из них мы рассмотрим только шамозит и тюрингит.

Из физических свойств кристаллических хлоритов наиболее характерно то, что легко отщепляющиеся тонкие листочки хотя и гибки, но не обладают упругостью (сохраняются в согнутом положении). Это свойство связано с особенностями их кристаллического строения. Если мы сравним кристаллическую структуру слюды (рис. 334) со структурой хлоритов (рис. 335), то увидим, что общие для рассматриваемых минералов слоистые пакеты состава $(Mg,Al)_3[Si_3AlO_{10}][OH]_2$ в слюдах переслаиваются с листами сильных катионов одновалентных щелочных или двухвалентных щелочноземельных металлов,

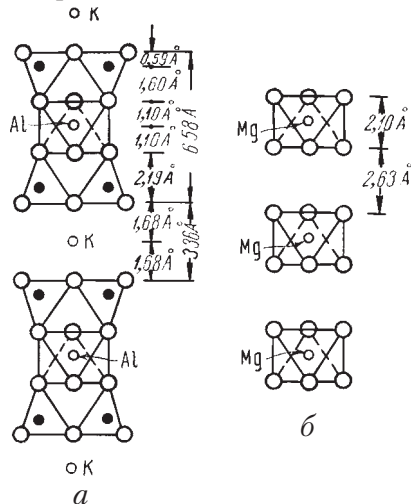


Рис. 334. Схемы кристаллических структур мусковита (а) и брусита (б)

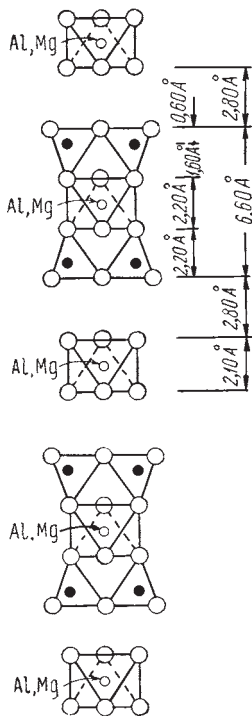


Рис. 335. Схема кристаллической структуры в минералах группы хлоритов (ср. с рис. 334)

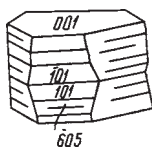


Рис. 336. Кристалл пеннина, сдвойникованный по хлоритовому закону

В пустотах встречаются друзы кристаллов, нередко бочонковидной формы.

Цвет пеннина бутылочно-зеленый различных оттенков до зеленовато-черного, иногда розовый и фиолетовый (особенно у хромсодержащих разновидностей), реже серебристо-белый. В тонких листочках прозрачный, слабоокрашенный. Встречаются разности, зонально окрашенные в различные оттенки, особенно у крупных кристаллов. **Блеск** на плоскостях спайности перламутровый. $Nm = 1,56-1,60$.

тогда как в хлоритах их места занимают «бруситовые» слои, имеющие вместо $Mg_3[OH]_6$ состав $Mg_2Al[OH]_6$ с остаточным положительным зарядом, равным единице (подобно K^{1+} в слюдах). Эти слои слабо связаны с выше- и нижележащими слоистыми пакетами. Однако указанные связи все же сильнее, чем в минералах группы талька и каолинита, в чем можно убедиться по относительно более трудной расщепляемости их по сравнению с этими минералами, а также по большей твердости.

ПЕННИН — $(Mg, Fe)_5Al[AlSi_3O_{10}][OH]_8$, или $5(Mg, Fe)O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$. Назван по месту нахождения в Пеннинских Альпах.

Химический состав, согласно имеющимся многочисленным анализам, варьирует в следующих пределах (в %): MgO — 17,4–35,9, FeO — 0,7–17,4, Fe_2O_3 — 0–5,7, Al_2O_3 — 13,8–21,3, SiO_2 — 29,8–33,7, H_2O — 11,5–14,6. Богатая хромом разновидность карминно-красного или фиолетового цвета носит название кеммерерита (по фамилии русского горного инженера Кеммерера), или родохрома, в виде тонкочешуйчатых розовых налетов на хромите (от греч. *родон* — роза).

Сингония моноклинная; моноклинно-призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/c(C_6^2)$. $a_0 = 5,2-5,3$; $b_0 = 9,2-9,3$; $c_0 = 28,6$; $\beta = 96^\circ 50'$. **Облик кристаллов** псевдогексагональнопластинчатый, таблитчатый, иногда бочонковидный (в миаролитовых пустотах). Главные формы $\{001\}$, $\{101\}$, $\{132\}$, $\{110\}$ и др. Боковые грани нередко исстрихованы в горизонтальном направлении. Двойники часты, обычно по хлоритовому закону, когда двойниковой плоскостью и плоскостью срастания служит (001) (рис. 336). По этому закону нередко наблюдается многократное двойникование. Встречаются также двойники по слюдяному закону. **Агрегаты** чешуйчатые, пластинчатые.

Твердость 2–2,5. Листочки гибки, но не упруги, т. е. после сгибания не меняют своего положения. Спайность весьма совершенная по {001}. **Уд. вес** 2,60–2,85.

Диагностические признаки. Узнается по зеленой, часто черно-зеленой окраске, весьма совершенной спайности, низкой твердости и отсутствию упругости у отщепляемых листочков. От других приведенных выше минеральных видов группы хлорита с достоверностью можно отличить лишь по химическим данным.

П. р. тр. расщепляется, но не плавится. При сильном накаливании теряет гидроксильные ионы и белеет. Большею частью разлагается в H_2SO_4 .

Происхождение и месторождения. Наибольшим распространением пользуется в *метаморфических* горных породах, нередко слагая целые толщи хлоритовых сланцев (зеленокаменных пород). В полых трещинах среди таких пород он часто наблюдается в хорошо образованных кристаллах. В хороших кристаллах он наблюдался в *Николае-Максимилиановской* копи в Назямских горах (Ю. Урал), в асбестовых коях *Баженовского* месторождения (к востоку от Екатеринбурга) и др.

Кеммерерит впервые был встречен в трещинах хромитовых залежей среди ультраосновных пород в *Сарановском* месторождении (Урал).

Некоторое практическое значение имеют лишь хлоритовые сланцы, иногда разрабатываемые с целью использования хлорита в виде порошка для придания блеска продукции бумажного (обойного) производства и для других целей.

КЛИНОХЛОР — $(Mg,Fe)_{4,75}Al_{1,25}[Si_{2,75}Al_{1,25}O_{10}][OH]_8$ (для разности с $p = 1,25$). От греч. *κλινο* — наклонять. Название дано акад. Н. И. Кокшаровым в связи с тем, что для кристаллов этого минерала была отчетливо установлена моноклинная сингония.

Химический состав варьирует в следующих пределах (в %): MgO — 17,0–34,5, FeO — 1,8–12,2, Fe_2O_3 — 0–3, Al_2O_3 — 13,1–17,6, SiO_2 — 28,3–33,9, H_2O — 11,7–14,2. Примеси: CaO (до 9%), MnO (до 2,3%), Cr_2O_3 (до 8%). Маложелезистая разность называется лейхтенбергитом, а хромсодержащий клинохлор, установленный также акад. Н. И. Кокшаровым, — кочубеитом.

Сингония моноклинная; моноклинно-призматический в. с. **Облик кристаллов** гексагональнопластинчатый или таблитчатый, реже призматический и бочонковидный (рис. 337); хорошо образованные кристаллы встречаются часто. Главные формы: {001}, {010}, {043}, {112}, {111} и другие, нередко с очень сложными символами. Двойники распространены по хлоритовому и слюдяному законам (рис. 338). **Агрегаты** крупночешуйчато-зернистые до скрыточешуйчатых. В пустотах горных пород часты друзы кристаллов, обычно таблитчатых.

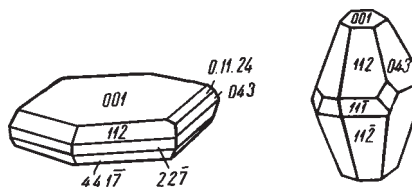


Рис. 337. Кристаллы клинохлора

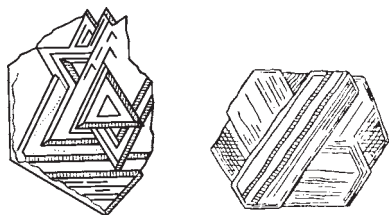


Рис. 338. Сложные (повторные) двойники клинохлора по {001}

Цвет клинохлора изменяется от травяно-зеленого до бледного оливково-зеленого, желтого, иногда белого (лейхтенбергит) с сероватым, розовым, фиолетовым (у хромсодержащих разновидностей) и другими оттенками. В тонких листочках прозрачный или просвечивает. Блеск на плоскостях спайности перламутровый. $Nm = 1,57-1,59$.

Твердость 2–2,5. Листочки мягки, гибки, но не упруги. Спайность по {001} весьма совершенная. **Уд. вес** 2,61–2,78.

Диагностические признаки. Во многом сходен с пеннином. С достоверностью можно говорить о клинохлоре только на основании данных химического анализа.

П. п. тр. ведет себя так же, как пеннин. Полностью разлагается только в концентрированной H_2SO_4 .

Происхождение и месторождения. Наряду с пеннином широко распространен в хлоритовых сланцах, в которых он часто является главным породообразующим минералом. Образование этих сланцев обычно связано с метаморфизмом изверженных пород, богатых магниезильно-железистыми силикатами (большой частью порфиринов, серпентинитов и др.).

Замечательные музейные штуфы друз кристаллов клинохлора происходят из известных минеральных копей *Шимских* и *Назямских* гор на западном склоне Ю. Урала (Златоустовский район). Особенно славится *Ахматовская* копь (в Назямских горах), где друзы великолепных по внешнему виду и богатству форм клинохлора и лейхтенбергита наблюдаются в ассоциации с эпидотом, диопсидом, гранатом, везувианом, кальцитом и сфеном. Они встречаются обычно в трещинах среди хлоритового сланца и в эпидотите.

Кочубейт (хромсодержащая разновидность) впервые был встречен в районе Уфалея (Урал), по-видимому, в месторождениях хромистого железняка.

ПРОХЛОРИТ — $(Mg,Fe)_{4,5}Al_{1,5}[Al_{1,5}Si_{2,5}O_{10}][OH]_8$ (для разности с $p = 1,50$). По имеющимся анализам, содержание окислов колеблется в широких пределах.

Сингония моноклинная; моноклинно-призматический в. с L^2PC . Пр. гр. $C2/c(C_{2h}^6)$. $a_0 = 5,2-5,3$; $b_0 = 9,2-9,3$; $c_0 = 28,3-28,6$; $\beta = 96^\circ 50'$. Встречается в пластинчатых псевдогексагональных кристаллах и чешуйчатых агрегатах зеленого или черновато-зеленого цвета. $Nm = 1,59-1,61$. **Твердость** 1,5–2. **Спайность** весьма совершенная по {001}. **Уд. вес** 2,78–2,96.

Встречается в хлоритовых сланцах (реже, чем клинохлор) и в жилах альпийского типа в ассоциации с горным хрусталем и адуляром, иногда в виде «присыпки» на поверхности других кристаллов, выросших на стенках полых трещин. Распространен в Альпах в многочисленных жилах, на Сев. Урале и в других местах.

ШАМОЗИТ — $\text{Fe}_4\text{Al}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{OH}]_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Формула приближенная. Назван по месту нахождения — Шамуазон в кантоне Валлис (Швейцария).

Химический состав непостоянный (в %): FeO — 34,3–42,3, Fe_2O_3 — 0–6, Al_2O_3 — 13–20,1, SiO_2 — 22,8–29, H_2O — 10–13. Примеси: MgO — до 4,4, иногда до 7 %, CaO — до 1,6 %, TiO_2 — до 1,1 %.

Сингония моноклинная. Распространен обычно в виде оолитовых стяжений с концентрически-зональным строением. Наблюдается также в виде цемента между песчинками или сплошных скрытокристаллических или землистых масс.

Цвет шамозита зеленовато-темно-серый до черного. Непрозрачен. **Черта** светлая зеленовато-серая. **Блеск** обычно матовый или обладает слабым стекловидным блеском. $Nm = 1,62$ – $1,66$. **Твердость** 3. **Уд. вес** 3,03–3,40.

Диагностические признаки. Макроскопически обычно можно предположить по оолитовому строению, темно-зеленому или черному цвету, зеленовато-серой черте.

П. п. тр. в окислительном пламени краснеет, в восстановительном сплавляется в черное магнитное стекло. В HCl легко разлагается с выделением студенистого кремнезема.

Происхождение и месторождения. Распространен в некоторых осадочных железорудных месторождениях различного возраста, преимущественно юрского. Судя по парагенезису с сульфидами железа, сидеритом, а также по закисной форме железа, шамозит образуется в условиях недостатка кислорода в прибрежных зонах морей. В современных морских осадках встречен не был.

При выветривании легко окисляется с образованием гидроокислов железа в виде бурых железняков, представляющих типичные железные шляпы в месторождениях шамозитов.

В России скопления шамозита установлены среди палеозойских и мезозойских осадков по восточному склону *Урала* (в Серовском, Алапаевском, Аятском и других районах), в ряде мест *Северного Кавказа* среди юрских отложений и в других местах.

Практическое значение. Залежи шамозита встречаются иногда в виде крупных пластовых тел и в этих случаях представляют промышленный интерес как руды железа.

ТЮРИНГИТ — $\text{Fe}_{3,5}(\text{Al},\text{Fe})_{1,5}[\text{Si}_{2,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{10}][\text{OH}]_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Формула приближенная. Название дано по месту нахождения.

Химический состав непостоянный (в %): FeO — 19,8–39,3, Fe_2O_3 — 7,2–31,7, Al_2O_3 — 15,6–25,1, SiO_2 — 19,4–28,8, H_2O — 4,6–13,2. Примеси: MgO (до 6 %), CaO (до 1,9 %), MnO (до 2,7 %), P_2O_5 (до 1,2 %) и др.

Сингония моноклинная. Изредка встречается в виде мелких чешуек. Обычно же наблюдается в сплошных скрытокристаллических плотных или рыхлых массах.

Цвет тюрингита оливково-зеленый до зеленовато-черного. **Черта** зеленовато-серая. **Блеск** у явно чешуйчатых разновидностей перламутровый. $Nm = 1,64-1,68$.

Твердость 2–2,5. **Спайность** совершенная, очевидно, по {001}. **Уд. вес** 3,15–3,19.

Диагностические признаки. Характерными являются темно-зеленый цвет, бледно-зеленая черта, иногда перламутровый блеск (для чешуйчатых агрегатов). С уверенностью можно определить лишь на основании данных химического анализа.

П. п. тр. сплавляется в черное магнитное стекло. В HCl разлагается с выделением студенистого кремнезема.

Происхождение и месторождения. В больших массах встречается в некоторых слабометаморфизованных осадочных месторождениях железа. Нередко наблюдается в ассоциации с мелкими октаэдрами магнетита, иногда с более поздним сидеритом. Известны также случаи эндогенного происхождения этого минерала в процессе гидротермального изменения богатых железом горных пород.

Наиболее крупные месторождения тюрингита известны в *Тюрингии* (Германия): Шмидефельд и др. в виде пластов среди нижнесилурийских сланцев. Очень похожий на тюрингит минерал встречен в железорудном осадочном месторождении *Караджал* (Центральный Казахстан).

Практическое значение. Так же как и шамозит, в случае скопления в значительных массах, может иметь промышленное значение как железная руда.

5. Группа серпентина–каолинита

В данной группе минералов, как и во многих других ранее рассмотренных группах, представлены гидросиликаты магния (никеля) и алюминия (железа), которые можно объединить в две подгруппы: а) подгруппу *серпентина*; б) подгруппу *каолинита*. Хотя в серпентине (магнезиальном гидросиликате) и устанавливается иногда в незначительных количествах содержание Al_2O_3 (до 5,68 %), а Fe_2O_3 почти постоянно достигает нескольких процентов и, в свою очередь, в каолините наряду с Al_2O_3 также присутствует в небольших количествах MgO , все же представители с промежуточным составом между ними в природе не пользуются распространением. Это обстоятельство оправдывает целесообразность разделения относящихся сюда минералов на две подгруппы.

Общей особенностью минералов как этой, так и двух последующих групп является то, что соединения, характеризующие их, чрезвычайно склонны к образованию коллоидальных веществ или скрыточешуйчатых агрегатов. Явнокристаллические образования крайне редки.

Подгруппа серпентина

В настоящее время за серпентином сохранен статус группового наименования. В первую очередь опишем минералы этой группы, обладающие ленточно-слоистой структурой и соответствующей морфологией; такие минералы могут быть отнесены к собственно серпентинам. Особое место в группе серпентина занимают минеральные виды с волокнистым строением — хризотилы, имеющие три полиморфные модификации, описываемые совместно. Кроме минералов группы серпентина, здесь же рассмотрим сложную по составу группу магнезиально-глиноземистых гидросиликатов, известную под названием группы палыгорскита.

СЕРПЕНТИНЫ $Mg_3[Si_2O_5][OH]_4$ или $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. От лат. *serpentaria* — змеевидный (серпентиновые породы иногда имеют некоторое сходство по пятнистому рисунку, особенно в полированных образцах, со змеиной кожей). Отсюда и русское название — *змеевик*, относящееся, правда, к горной породе — серпентиниту, состоящему почти сплошь из серпентина. Раньше употреблялось название *офит* (с греческого — змея); теперь это название, иногда измененное в серпофит, сохранилось за опаловидной скрытокристаллической, богатой водой разновидностью серпентина, обладающей восковым блеском и однородной окраской (бледно-зеленой, желтовато-белой, реже буровато-зеленой).

Химический состав. MgO — 43,0 %, SiO_2 — 44,1 %, H_2O — 12,9 %. Соотношения компонентов несколько колеблются, особенно в разновидностях, аналогичных типичным коллоидам, более богатым водой (обычно до 13–17 %). В виде примесей почти всегда присутствуют FeO , Fe_2O_3 и NiO .

По тонким особенностям кристаллической структуры, определяющим характер наложения слоев и ширину пакетов, выделяется несколько минеральных видов. Один из самых распространенных минеральных видов группы серпентина — моноклинной сингонии, несколько сходный с хлоритом по внешним характеристикам, носит название *антигорита* (по долине Антигорио, близ Пьемонта в Италии). Другим полиморфом, также слоистой структуры, является тригональный *лизардит* (по городу Лизард в Англии). Уверенно различить эти минеральные виды без специальных исследований затруднительно, тем более что они нередко образуют тонкие смеси. Известны и смешаннослойные минералы, в которых чередуются в субмикронном масштабе слои серпентинового состава и структуры со слоями талька или хлорита.

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура всех серпентинов (в том числе и хризотилов) в известной степени сходна с простой двухслойной структурой каолинита (рис. 342). Различие заключается прежде всего в том, что в серпентинах катионы сосредоточены в триоктаэдрических слоях в отличие от диоктаэдрических слоев в пакетах каолинита. Далее, слагающие структуру двухслойные пакеты характеризуются несоразмерностью триоктаэдрических «бруситовых» слоев

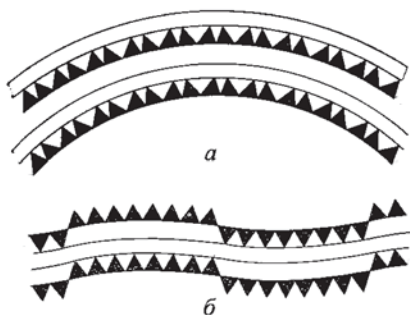


Рис. 339. Несоразмерность октаэдрической (белая полоса) и тетраэдрической (черные треугольники) сеток в структурах минералов группы серпентина:
a — хризотил; *б* — антигорит

ленными вершинами тетраэдров, размещаемых поочередно по разные стороны триоктаэдрического катионного слоя (рис. 339*б*).

Агрегаты. Обычно распространен в плотных массах, часто смятых, со следами скольжения, иногда с тончайшими прожилками хризотил-асбестов или прожилками офита. В антигоритовых серпентинитах нередко наблюдается на глаз пластинчатое строение. Для лизардита более характерны скрытокристаллические разности (офит), однако в большинстве агрегатов серпентина присутствуют оба минерала в различных соотношениях.

Цвет темно-зеленый в тонких осколках, бутылочно-зеленый различных оттенков до зеленовато-черного, иногда и буровато-зеленый. Офит часто имеет бледную оливково-зеленую окраску с желтым оттенком. Антигорит — бледно-зеленый, нередко серый, иногда со слабым синеватым оттенком. Для разновидности, называемой баститом, которая образует псевдоморфозы по ортопироксену (бронзиту), свойственно сохранение бронзового отлива. **Блеск** стеклянный, жирный, у офита восковой.

Твердость обычного лизардита 2,5–3, антигорита — до 3,5, офита — 2. **Спайность** наблюдается только у более крупнопластинчатых разностей антигорита: по {001} совершенная и менее совершенная по {010}. Отщепляемые листочки ломки. **Уд. вес** 2,5–2,7.

Диагностические признаки. Макроскопически серпентиновые массы узнаются сравнительно легко по характерным темно-зеленым оттенкам, невысокой твердости, зеркалам скольжения, жирному блеску в изломе и т. д. Антигоритовые серпентиниты обладают характерными серыми оттенками, исключительной вязкостью, ощущаемой при обработке образцов молотком, более высокой твердостью по сравнению с обычными серпентинитами.

П. п. тр. с трудом оплавляются по краям. Разлагаются в HCl и H₂SO₄. В закрытой трубке выделяют много воды.

с гексагональными сетками кремнекислородных тетраэдров. Такая несообразность порождает изгиб пакетов, который может сохранять направление кривизны в случае однообразной полярности в направлении вершин тетраэдров, как это происходит в хризотилах, структура которых оказывается подобной трубкам или рулонам (рис. 339*а*). В слоистых же серпентинах полярность сеток периодически (в пространстве) меняется на обратную, так что в структурах чередуются полосы, составленные пакетами с разнонаправленными

Происхождение и месторождения. Серпентины играют важную породообразующую роль, слагая практически мономинеральные массы — серпентиниты. Серпентиниты образуются в процессе *гидротермального* изменения ультраосновных, главным образом оливинсодержащих пород (дунитов, перидотитов и др.). Легче всех замещению серпентином подвергаются оливин и энстатит, затем диопсид, роговые обманки и др.

На перечислении месторождений останавливаться не будем. Укажем лишь, что серпентинитовые массивы широко распространены на всем протяжении Урала, на Северном Кавказе, в Корякии и в ряде мест Армении и Казахстана.

В процессе выветривания серпентинизированные породы постепенно карбонатизируются и разлагаются, особенно сильно в условиях субтропического и тропического климата. При этом в виде остаточных продуктов на поверхности накапливаются землистые гидроокислы железа. Магнезия, связываясь с углекислотой воздуха, в виде бикарбонатов уходит в нижние горизонты зоны окисления. Кремнезем переходит в коллоидный раствор и выделяется в виде опала, нередко замещающего коренные породы. Точно так же никель в виде гидросиликатов подвергается некоторому переносу и отлагается в более низких горизонтах.

Практическое значение. Плотные, красиво окрашенные разности серпентинита иногда употребляются в качестве облицовочного поделочного камня, пригодного для изготовления разных изделий (шкатулок, пепельниц, чернильных приборов и т. д.). Более бедные кремнеземом разности (серпентинизированные дуниты) с небольшими добавками магнезита могут служить сырьем для изготовления высокосортных огнеупорных форстеритовых кирпичей для черной металлургии. Может являться сырьем также для химической промышленности при получении соединений магния.

НЕПУИТ — $(\text{Ni}, \text{Mg})_3[\text{Si}_2\text{O}_5][\text{OH}]_4$ или $3(\text{Ni}, \text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Название дано по месту нахождения — г. Непуи (в Новой Каледонии). Синонимы: никелевый серпентин и ревдинскит, первоначально употреблявшийся лишь в отношении богатой примесями скрытокристаллической разности (также по месту нахождения: в Ревдинском районе на Среднем Урале (1867)).

Позднее, в 1908 г., была открыта явнокристаллическая разность этого же состава.

Химический состав аналогичен лизардиту, с той лишь разницей, что в непуите содержится в гораздо более значительных количествах NiO, преобладая над MgO. Образует непрерывный изоморфный ряд до лизардита. Непуит способен давать смешаннослойные образования с участием талькоподобных слоев, именно к этому типу агрегатов следует относить такие переходные разновидности, как ревдинскит и гарниерит; для последнего характерно образование тонкодисперсных смесей с галлуазитом, что приводит к заметным содержаниям Al_2O_3 .

Сингония моноклинная. **Кристаллическая структура** аналогична структуре лизардита. **Облик кристаллов.** Неупит встречается в мелких червеобразных кристаллах (как каолинит). Чаще распространен в виде чешуйчатых агрегатов. Ревдинскит наблюдается в скрытокристаллических плотных порошковатых и землистых массах. Гарниерит образует колломорфные растрескивающиеся выделения, скорлуповатые корки, конкреции, сталактитоподобные и землистые агрегаты. Конкреции обычно бывают разбиты на мелкие обломки.

Цвет от бледно-зеленого с голубоватым оттенком (цвет бирюзы) до густо-зеленого или серовато-зеленого с желтоватым оттенком. Смешаннослойные и скрытокристаллические разности поражают разнообразием своей окраски. Нередко цвет постепенно меняется даже в одном и том же образце.

Блеск кристаллических разностей перламутровый (на плоскостях спайности), а у коллоидных разностей — жирный, восковой, матовый. Для разности с отношением $Ni : Mg = 3 : 7$ показатели преломления: $N_g = N_m = 1,56$, $N_p = 1,53$.

Твердость 2–2,5. **Спайность** совершенная по {001}. **Уд. вес** 2,5–3,2 (зависит от содержания никеля).

Диагностические признаки. Неупит макроскопически узнается по чешуйчатому и мелкопластинчатому хлоритоподобным агрегатам, имеющим обычно бледную голубовато-зеленую окраску. Для ревдинскита и гарниерита характерны фарфоровидные, землистые и колломорфные выделения пестрой окраски в различных тонах зеленого цвета. Гарниерит, подобно галлуазиту, полируется ногтем, но не царапается.

П. п. тр. не плавится или плавится с трудом. При прокаливании на угле в окислительном пламени буреет, в восстановительном становится бархатно-бурым. В закрытой трубке выделяет много воды. В горячей HCl разлагается с выделением слизистого кремнезема. Реакция на никель с диметил-глиоксимом, а также перл буры весьма характерны.

Происхождение и месторождения. Неупит встречается исключительно в коре выветривания массивов ультраосновных изверженных пород, содержащих бедные никелем силикаты магния (оливин, энстатит, серпентин и др.). Наблюдались случаи псевдоморфоз неупита по обломкам серпентинита с сохранением его текстурных особенностей. Это говорит о том, что неупит образуется метасоматически путем вытеснения никелем магния из кристаллической решетки. Источником никеля, очевидно, являются просачивающиеся воды, несущие этот элемент в виде каких-то соединений, образующихся в верхних частях коры выветривания в процессе распада первичных минералов ультраосновных пород. Гарниерит в коре выветривания серпентинитов встречается в более высоких горизонтах, чем бедные никелем магнезиальные гидросиликаты. Выделяется, по-видимому, в слабощелочных или нейтральных средах. В ассоциации с ним почти постоянно встречается кварц экзогенного происхождения, выделяющийся в виде

жилок в трещинках усыхания. В воздушно-сухих условиях способен терять часть воды, растрескиваться и переходить в землистые массы.

Непуит (ревдинскит) совместно с гарниеритом встречается в довольно значительных количествах в *Ревдинском* и *Уфалейском* районах (Ср. Урал) в *Петровском*, *Тюленевском*, *Ново-Черемшанском*, *Голендухинском* и др. месторождениях гипергенных силикатно-никелевых руд. Здесь минералы этого ряда широко развиты в приконтактных впадинах в виде покрова на поверхности мраморов или конкреций в галлуазитовых глинах по соседству с подвергавшимися выветриванию в древнее время серпентинитовыми массивами. Кристаллические разности непуита были обнаружены главным образом в делювии серпентинитов, заполняющих карстовые впадины среди известняков на границе с массивами ультраосновных пород (в *Тюленевском* месторождении). Установлен также в *Халиловских* и *Аккермановском* месторождениях, в том числе и в составе скрытокристаллических гарниеритовых выделений (Ю. Урал). Гарниерит впервые был установлен в *Новой Каледонии* около Нумеа. Силикатные никелевые руды, как и на Урале, здесь залегают под железистыми остаточными продуктами выветривания серпентинитовых массивов.

Практическое значение. Непуит как в чистом виде, так и в составе смешаннослойных гидросиликатов никеля находится в важных в промышленном отношении никелевых рудах.

ХРИЗОТИЛЫ — $Mg_3[Si_2O_5]_2[OH]_4$. От греч. *хризос* — золото, *тилос* — волокно. Минерал иногда действительно имеет золотистый отлив. Обычно называют асбестом или хризотил-асбестом, в отличие от амфиболовых асбестов. Выделяются следующие минеральные виды: *клинохризотил*, *ортохризотил* и *парахризотил*, различающиеся лишь геометрическими особенностями структуры.

Химический состав такой же, как серпентина: MgO — 43,0 %, SiO_2 — 44,1 %, H_2O — 12,9 %.

Сингония самой распространенной полиморфной модификации — *клинохризотила*, — моноклинная; призматический в. с. Пр. гр. $C2/m(C_{2h}^3)$. $a_0 = 14,46$; $b_0 = 18,5$; $c_0 = 5,33$; $\beta = 93^\circ 16'$. **Агрегаты.** На фоне сплошной массы серпентина асбест отчетливо выделяется в виде «прожилков» (рис. 340), в которых волокна асбеста ориентированы обычно перпендикулярно к стенкам. Длина волокон колеблется от десятых долей миллиметра до 20–25 мм, иногда до 50 мм, изредка достигая 160 мм.



Рис. 340. Хризотил-асбест в параллельно-волокнистых агрегатах по трещинам в антигорите

Цвет хризотил-асбеста зеленовато-желтый с золотистым отливом, иногда белый, редко бурый, в распушенном виде — снежно-белый. **Блеск** шелковистый.

Твердость 2–3. Расщепляется на тончайшие эластичные, очень прочные волокна до 0,0001 мм толщины и меньше (т. е. поперечные размеры их достигают величины дисперсных фаз в коллоидах). **Прочие свойства.** Обладают огнестойкостью и щелочеупорностью. Плохой проводник тепла, электричества и звука.

Диагностические признаки. Узнается легко по параллельно-волокнистому строению и эластичности отдельных волокон. От амфиболовых асбестов отличим по оптическим свойствам (двупреломлению) и по отношению к кислотам.

П. п. тр. не плавится, белеет. В HCl, в отличие от амфиболовых асбестов, растворяется, оставляя волокнистый скелет кремнезема. Разлагающее действие оказывает также морская вода.

Происхождение и месторождения. Общие условия образования те же, что и серпентина, т. е. главным образом в связи с гидротермальным изменением богатых магнием ультраосновных пород. Однако хризотил-асбест встречается несравненно реже обычных серпентиновых масс, что указывает на несколько особые условия его образования.

Хризотил-асбест наблюдается среди жилообразных полос или неправильной формы участков сплошного серпентина, отличающегося по внешнему виду от вмещающих серпентинизированных пород. Механизм образования хризотил-асбеста еще не совсем ясен. По всей вероятности, сплошные массы серпентина в момент своего образования представляли собой гель, в котором в процессе усыхания при сокращении массы могли возникать трещины разрыва. В этих трещинах, по мере расхождения их стенок, и могли образоваться тонковолокнистые массы со строго параллельной ориентировкой волокон по направлению растяжения, независимо от того, возникла ли одна прямая трещина или одновременно целая серия более мелких трещин. Строго параллельную волокнистость можно сравнить с тем явлением, которое возникает в каучуковом клее при попытке слегка отогнуть свежеприклеенную пластину (молекулы каучука приобретают явно ориентированное волокнистое направление и характерный шелковистый блеск). В таком случае питающей средой для растущих волокон хризотил-асбеста должна была являться сама вмещающая серпентиновая скрытокристаллическая масса.

В России *Баженовское* месторождение хризотил-асбеста (город Асбест, к северо-востоку от Екатеринбурга) представлено асбестоносными серпентинитами среди перидотитов в виде сети переплетающихся полос, вытянутых в меридиональном направлении на несколько километров. В том же направлении следуют жилы диорит-аплитов и кварцевых порфиров, в контакте с которыми серпентиниты сильно смяты, оталькованы

и хлоритизированы. В парагенезисе с хризотил-асбестовыми жилами и прожилками находятся сплошной серпентин, офит, иногда карбонаты, тальк, брусит и др. Этого же типа месторождения известны в *Алапаевском, Режевском, Красноуральском* и других районах Урала, а также в серпентинитовом поясе Восточных и Западных Саян. Крупное месторождение *Ак-Довурак*, расположенное в Туве, также является аналогом Баженовского месторождения.

За рубежом следует отметить крупные месторождение хризотил-асбеста *Асбестос* в провинции *Квебек* в Канаде, затем издавна известное, еще со времен Плутарха, месторождение на о. *Кипр* в Средиземном море и месторождение *Шабани* в Зимбабве.

Практическое значение. Асбест своими необычайными свойствами обратил на себя внимание человека еще в глубокой древности. По-видимому, из асбеста давно уже научились делать пряжу и ткани.

Асбест используется в различных отраслях промышленности. Из асбестового волокна длиной больше 8 мм в текстильной промышленности машинным способом изготавливают ткани для огнестойких костюмов, театральных занавесов, различных фильтров и всевозможных асборезиновых изделий. Короткое волокно (2–8 мм) в виде примеси (до 15 %) к цементу идет на изготовление легких и прочных огнестойких кровельных материалов (шифер), асбоцементных труб. Мелкое волокно используется для теплоизоляционных прокладок (асбестита и пр.), огнестойких красок, обмазки паровых котлов и т. д. Отходы обогатительных фабрик могут быть использованы в химической промышленности и в сельском хозяйстве в качестве удобрения для некоторых культур (например, свекловицы).

ПАЛЫГОРСКИТ — $(Mg_{5-3x-n}Al_{2x})_{5-n-x}[Si_8O_{20}](H_2O)_4(OH)_2 \cdot Ca_n(H_2O)_4$. Название по метонахождению в Пальгорском месторождении в окр. Перми.

Пальгорскит является соединением включения, поэтому его состав — переменный: в полостях структуры, кроме цеолитной воды, может содержаться некоторое количество кальция (до 8 % CaO). Магний в катионных позициях обычно в известной степени замещается алюминием (переменный коэффициент x в формуле достигает 0,5), поэтому для пальгорскита характерно присутствие заметных количеств Al_2O_3 . Бедные глиноземом образцы по составу приближаются к другому минеральному виду близкого строения — к *сепиолиту* $Mg_4[Si_6O_{15}](OH)_2 \cdot 6H_2O$ и представляют собой, по всей вероятности, смеси двух этих минералов. Часть Al, кроме того, замещается Fe^{3+} .

Сингония. Представлен двумя политипами: наиболее распространенным моноклинным (пр. гр. $P2/m(C_{2h}^1)$) и ромбическим. **Кристаллическая структура** весьма своеобразная — блочно-слоистая, с наличием полых каналов. Основными деталями структуры являются талькоподобные трехслойные пакеты с тем лишь отличием, что полярность активных кислородных вершин непрерывных тетраэдрических сеток периодически меняется таким

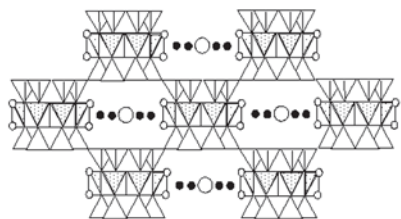


Рис. 341. Кристаллическая структура пальгорскита. В каналах присутствуют катионы включения (крупные шары) и цеолитная вода (черные шарики), кристаллизационная вода обозначена белыми шариками

молекулами кристаллизационной воды (рис. 341).

Рядное (блочное) строение в сочетании с непрерывностью анионной сетки из тетраэдров SiO_4 повышает прочность структуры, устраняя наличие бесконечных, как у талька, слабосвязанных слоев и придает структуре общий ленточно-трубчатый характер. Небольшой отрицательный заряд, приобретаемый блоками из-за пропусков некоторых октаэдров в бруситовом октаэдрическом слое, компенсируется ионами кальция, находящимися в каналах структуры.

Агрегаты. Для всех минералов весьма характерны спутанно-волоконистое строение, устанавливаемое иногда под микроскопом, а также оригинальные физические свойства, нашедшие свое отражение в таких старых названиях, как горная кожа, горная пробка, горное дерево (похожи на обломки сухой разложившейся древесины), горное мясо и др. Вследствие высокой пористости эти вещества обладают очень малым объемным весом и легко плавают на воде.

Цвет белый, иногда с желтоватым оттенком, или серый с желтоватым или буроватым оттенком. *Nm* около 1,55. **Твердость** 2–2,5. Отщепленные тонкие плоские куски при деформации легко гнутся. **Уд. вес** 2,1–2,3. В сухом состоянии поглощает много воды.

П. п. тр. плавится в пузыристое молочное стекло. В горячей H_2SO_4 разлагается с выделением скелета SiO_2 . При нагревании до 220°C постепенно теряет H_2O (до 15%), затем отдача воды прекращается и вновь наступает в интервале $370\text{--}410^\circ\text{C}$ (последние 5–6%).

Встречается сравнительно редко. Образуется чаще всего при выветривании относительно богатых магнием горных пород, часто в трещинах наподобие плотных листов картона. В виде гнезд и неправильных пластообразных залежей образуется и в осадочных горных породах.

Если устанавливается в значительных массах, то может найти применение как тепло- и звукоизоляционный материал в строительном деле для перегородок и других целей.

образом, что октаэдрический катионный слой всякий раз испытывает «разрыв» и вслед за активными вершинами тетраэдров «перескакивает» на другую сторону тетраэдрической сетки. Участки с октаэдрически координированными катионами сформированы, таким образом, в виде лент (рядов), попеременно зажатых между различными парами тетраэдрических сеток, благодаря чему создаются протяженные блоки. На краях рядов, «вырезанных» из бруситового слоя, роль кислорода выполняется

У нас в относительно больших количествах встречается по берегам рек в ряде мест Средне-Волжского края, Нижегородской области, Татарской Республики (Тетюшинский район), на Северном Кавказе по притокам р. Малки, в Западной Сибири (в Кузнецком Алатау) и в других местах. Известен на Украине (Коростеньский, Бердичевский и другие районы), в Крыму (д. Курцы в Симферопольском районе).

Подгруппа каолинита

Сюда отнесены три полиморфные моноклинные модификации одного и того же вещества, которые с химической точки зрения можно рассматривать как основной силикат алюминия. Фазовые взаимоотношения между этими тремя по сути политипами — каолинитом, накритом и дикситом — до конца не выяснены, поэтому неясно, следует ли их считать минеральными видами, как это обычно делается, или разновидностями. Так или иначе, но к этим минералам нередко применяется обобщающий термин — *кандиты*, сформированный из начальных букв их названий. Кроме того, здесь рассматривается весьма близкий по строению галлуазит, представляющий собой по сути гидратированный каолинит.

КАОЛИНИТ — $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Старинное название этого минерала перешло от китайцев: *кау-линг* — высокая гора (так называлось месторождение каолина). Среди минералов данной подгруппы пользуется преобладающим распространением. Является главной составной частью большинства глин.

Химический состав. Al_2O_3 — 39,5 %, SiO_2 — 46,5 %, H_2O — 14 %. Содержания отдельных компонентов несколько колеблются. Из примесей в незначительных количествах устанавливаются: Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , BaO , SiO и др.

Сингония триклинная; пинакоидальный в. с. С. Пр. гр. $P\bar{1}(C_2^2)$. $a_0 = 5,14$; $b_0 = 8,90$; $c_0 = 14,45$; $\beta = 100^\circ 12'$. **Кристаллическая структура.** Как и в других слоистообразных минералах, кремнекислородные тетраэдры (алюминий в них не участвует) тремя вершинами связаны в слой обычной шестиугольной сетки. Каждая четвертая вершинка, занятая кислородом, принимает участие в строении одной из сторон катионного «гиббситового», т. е. диоктаэдрического слоя (рис. 341б). В таких двухслойных пакетах общий отрицательный заряд комплексного аниона и гидроксильных анионов компенсируется почти полностью положительным зарядом катионов Al. Как показано на рис. 342 (?), на контакте каждого слоистого пакета со следующим, с одной стороны, располагаются гидроксильные группы, а с другой — ионы кислорода следующего тетраэдрического слоя. Подобным строением кристаллов каолинита просто объясняются весьма совершенная базальная спайность и легкая расщепляемость на тонкие пластинки минералов этой группы.

Облик кристаллов. Более или менее хорошо образованные пластинчатые кристаллы исключительно редки и малы по размерам (до 1 мм). Под электронным микроскопом устанавливаются гексагонального облика

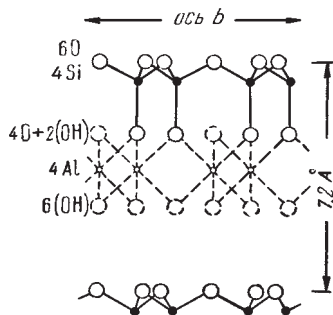
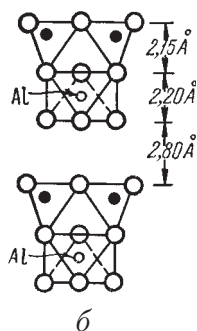
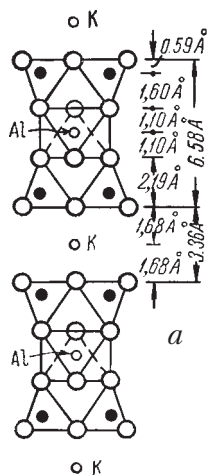


Рис. 342. Схема кристаллической структуры каолинита (б) в сравнении со структурой мусковита (а)

Рис. 343. Расположение и число ионов в отдельных слоях структуры каолинита

пластинки микронных размеров, иногда наблюдаются обломки изогнутых столбчатых кристаллических образований, по виду напоминающих дождевых червей. Отдельные чешуйки и пластинки обладают гексагональным, реже ромбическим или тригональным обликом. **Агрегаты** рыхлые, чешуйчатые или плотные тонкозернистые; иногда встречается в виде натечных форм.

Цвет. Отдельные чешуйки и пластинки бесцветны. Сплошные массы — белого цвета, нередко с желтым, буроватым, красноватым, иногда зеленоватым или голубоватым оттенком. Блеск отдельных чешуек и пластинок перламутровый, сплошных масс — матовый. $N_g = 1,566$, $N_m = 1,565$ и $N_p = 1,560$.

Твердость около 1. Отдельные чешуйки гибки, но не обладают упругостью. В сухом состоянии землистые массы кажутся тощими на ощупь.

Спайность весьма совершенная по {001}. Устанавливаются также направления спайности, параллельные шестилучевым фигурам удара. **Уд. вес** 2,58–2,60.

Диагностические признаки. Каолинит в сплошных землистых массах легко растирается между пальцами, в сухом виде жадно поглощает воду, в мокром состоянии дает необычайно пластичное тесто. Тонкокристаллические разности в соответствующих препаратах под микроскопом узнаются по форме чешуек и оптическим константам. Скрытокристаллические массы приблизительно могут быть определены по показателям преломления, а более точно — по рентгенометрическим данным, кривым нагревания и другими методами.

П. п. тр. не плавится. HCl и HNO₃ почти не действуют. В H₂SO₄, особенно при нагревании, разлагается сравнительно легко. Прокаленный до

температуры 500 °С, полностью разлагается в HCl. Белые разности, свободные от гидроокислов железа, после прокаливания с азотнокислым кобальтом принимают красивый синий цвет (присутствие Al).

Происхождение и месторождения. В главной массе образуется в условиях *выветривания* изверженных и метаморфических горных пород, богатых алюмосиликатами (полевыми шпатами, слюдами, цеолитами): гранитов, гнейсов, кварцевых порфиров и т. п. Этот процесс образования каолинита происходит под влиянием H₂O и CO₂. Щелочи при этом вместе с частью SiO₂ и щелочных земель в виде карбонатов выносятся, а кварц и другие химически стойкие минералы остаются в качестве включений в глинистой массе, носящей название *каолина* или каолиновой глины. Нередко накапливающиеся таким путем массы каолина подвергаются размыву и переотлагаются вдали от места своего образования в застойных бассейнах в виде пластов тонкодисперсных илистых осадков, освобожденных от грубых включений посторонних минералов.

Явления каолинизации также происходят в условиях низкотемпературных *гидротермальных* процессов при воздействии, очевидно, кислых вод, содержащих главным образом CO₂, на те же алюмосиликаты и силикаты алюминия, не содержащие щелочей. Этот процесс, по существу, приводит к образованию псевдоморфоз каолинита по тем или иным минералам с сохранением их внешних форм или очертаний. Таковы, например, псевдоморфозы каолинита по полевым шпатам, мусковиту, топазу, скаполитам, лейцитам, андалузиту, пиррофиллиту и т. д.

При процессах регионального метаморфизма в условиях высоких температур глины переходят в плотные глинистые сланцы (аргиллиты и филлиты). Выше 300° С каолинит полностью разрушается, превращаясь при наличии щелочей в серицит, слюды, полевые шпаты и пр., а при отсутствии их — в силикаты алюминия: андалузит, силлиманит, кианит, гранаты и другие минералы, слагающие кристаллические сланцы.

Из весьма многочисленных месторождений отметим только некоторые. На Урале большое число первичных и вторичных месторождений, преимущественно огнеупорных каолинов, распространено главным образом по восточному склону в Екатеринбургской и Челябинской областях: Курьинское, Троицко-Байновское, Еленовское и др. Огнеупорные глины, связанные с озерными и болотными углистыми осадками, распространены также в Подмосковном угольном бассейне.

Большое количество месторождений каолина распространено на территории Украины, в зонах выветривания выходов массивно-кристаллических пород Южно-Русского щита (гранитов, гнейсов, сиенитов и др.). Главнейшими из них являются Глуховецкое, Турбовское и Райковское (Винницкая область), Белая Балка и Часов-Ярское (Донецкая область) и др.

В числе иностранных месторождений укажем на крупнейшие месторождения первичного каолина в *Корнуолле* и *Девоншире* (Англия); около

Карловых Вар (Чехия); в ряде мест *Баварии* и *Саксонии* (саксонский и баварский фарфор); около *Лиможа* во Франции (севрский и лиможский фарфор); особо высокого качества каолин известен в *Китае* на горе *Каулинг*, около Яучау-Фу в пров. Цзянси и в других местах.

Практическое значение. Каолин находит применение во многих отраслях промышленности. В зависимости от количества посторонних примесей он используется либо в сыром виде, т. е. без предварительного обогащения, либо после отмучивания на специальных установках.

1. Главнейшим и старейшим потребителем является *керамическая* промышленность. Каолин, свободный от примесей окислов железа, применяется главным образом в тонкой керамике при производстве фарфора и фаянса. Для этой цели используются пластические свойства, способность давать с водой устойчивые суспензии, а главное — свойство превращаться в результате обжига в твердый прочный камнеподобный материал, не размокающий в воде и устойчивый при низких и повышенных температурах. Огнеупорные глины, обладающие высокой температурой плавления (не ниже 1580 °С), часто содержащие гидраты свободного глинозема, находят основное применение в металлургии в виде шамотового кирпича, пробок, трубок, воронок и т. д. На изготовление глиняных горшков, черепиц, труб и т. п. употребляются низкосортные спекающиеся каолиновые глины, носящие название *терракотовых черепичных, кирпичных* и пр.

2. В *строительном* деле глины как водоудерживающий материал применяются в качестве защитного слоя под полами подвальных помещений, при возведении водохранилищных плотин, в производстве саманных кирпичей, для изготовления глинистого цемента и т. д.

3. В *бумажной* промышленности каолин применяется в качестве наполнителя и аппретуры с целью придания бумаге более гладкой поверхности, повышенной плотности и т. д. В некоторых сортах бумаги содержание каолина достигает 40 %.

4. В прочих производствах каолиновые массы используются при изготовлении клеенок, линолеума, смесей с олифой и другими веществами, карандашей, красок, в частности ультрамарина (в смеси с кремнеземом, содой, серой и органическими веществами), для получения окиси алюминия и т. д. Следует также упомянуть о том, что в виде так называемых глинистых растворов (устойчивых суспензий) тонкодисперсные глины используются при проходке разведочных буровых скважин на нефть, соли и целый ряд рыхлых полезных ископаемых в целях заиливания (заполнения мелких пустот в трещиноватых боковых породах) и тем самым предотвращения обрушения стенок скважин, а также для более легкого извлечения вместе с буровой жидкостью измельченных обломков руд (благодаря глинистому наполнителю удельный вес жидкости повышается).

ДИККИТ — $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$. **Сингония** моноклинная. До рентгенометрических исследований относился к каолиниту. Назван по фамилии

Дика, описавшего первую находку этого минерала под названием «каолинит» в 1888 г.

По кристаллической структуре сходен с каолинитом. Имеются те же непрерывные слои, гексагонально-кольцевого строения, но в отличие от каолинита в каждом вышележащем слое гексагоны имеют другую ориентировку, совпадая лишь через один слой, что увеличивает период по оси *c*. Пр. гр. $Cc(C_s^4)$. $a_0 = 5,14$; $b_0 = 8,94$; $c_0 = 14,42$; $\beta = 96^\circ 50'$. Диккит нередко встречается в более или менее хорошо образованных прозрачных пластинчатых кристалликах гексагонального облика до десятых долей миллиметра в диаметре. Способность к лучшей кристаллизации диккита объясняют более симметричным расположением в его структуре ионов ОН по отношению к ионам О, чем в структуре каолинита.

Бесцветный, белый в порошкообразных массах, иногда с буроватым, желтоватым или зеленоватым оттенком. **Блеск** перламутровый. $Ng = 1,566$, $Nm = 1,562$ и $Np = 1,560$. **Твердость** около 1. **Спайность** совершенная по {001}. **Уд. вес** 2,589 (теоретический). Обезвоживается при температуре 540°C .

Встречается чаще всего как низкотемпературный гидротермальный минерал, нередко в ассоциации с сульфидами, доломитом, флюоритом и др., в виде кристаллических корок в друзовых пустотах. Наблюдался также в халцедоновых жеодах.

В России отмечен в Приморье, в Дальнегорском скарново-полиметаллическом месторождении в качестве одного из позднейших минералов гидротермальных жил. В значительных массах был найден в Центральном Казахстане, а именно в Кара-Чеку (в 150 км к югу от Каркаралинска) в районе гидротермально измененных лаво- и туфобрекчий порфириров. Здесь встречается чисто диккитовая (слюдистая) вязкая порода. Любопытно, что образование диккита происходит вслед за серицитизацией полевых шпатов. Размер чешуек диккита достигает 0,1 мм, а в сплошной породе — 0,5 мм.

НАКРИТ — $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_g$. **Сингония** моноклинная. **Кристаллическая структура** отличается от структуры каолинита меньшим смещением слоистых пакетов относительно друг друга. Пр. гр. $Cc(C_s^4)$. $a_0 = 5,16$; $b_0 = 8,93$; $c_0 = 28,66$; $\beta = 91^\circ 43'$. Встречается в более крупных пластинчатых кристаллах (до 5 мм в диаметре) гексагонального облика. Наблюдается также в радиально-пластинчатых агрегатах и в плотных или тонкочешуйчатых массах.

Цвет. Бесцветный или белый с желтоватым оттенком. **Блеск** перламутровый. $Ng = 1,563$, $Nm = 1,562$, $Np = 1,557$. **Твердость** около 2. **Спайность** весьма совершенная по {001}. **Уд. вес** 2,627.

Образуется накрит как в экзогенных, так и в эндогенных условиях, по-видимому, в кислых средах. Встречается в ряде месторождений *Рудных гор* (Саксония), в частности в *Бранде* в виде радиально расположенных групп пластинчатых кристаллов вокруг галенита, в *Сан-Питерс Дом* в Колорадо (США) со слюдой и криолитом.

ГАЛЛУАЗИТ — $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^1$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Химический состав. Al_2O_3 — 34,7 %, SiO_2 — 40,8 %, H_2O — 24,5 %. Половина количества воды представлена в минерале в виде гидроксила, остальная — в виде молекул H_2O . Количество молекулярной воды непостоянно (меньше, чем $4\text{H}_2\text{O}$); в зависимости от чего колеблются содержания и остальных компонентов. В качестве примесей в незначительных количествах часто присутствуют: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , FeO , иногда NiO , CuO , ZnO .

Сингония моноклинная; диэдрический безосный в. с. Пр. гр. $Cm(C_3^3)$. $a_0 = 520$; $b_0 = 8,92$, $c_0 = 10,25$; $\beta = 100^\circ$. Встречается в виде гелеподобных полуматовых масс с плоскораковистым изломом. Характерно, что тонко диспергированные частички галлуазита на фотографиях, полученных с помощью электронного микроскопа при очень больших увеличениях, имеют пруткообразную форму (рис. 344), в отличие от пластинчатых частичек каолинита.

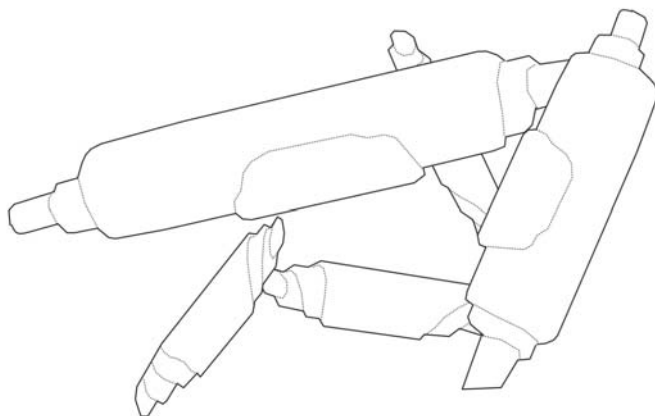


Рис. 344. Рулонообразные кристаллы галлуазита (по фотографии в электронном микроскопе)

Цвет галлуазита белый, часто с различными оттенками: желтоватым, буроватым, красноватым, голубоватым, зеленоватым. Внешняя оболочка нередко железистая. **Блеск** у свежих фарфоровидных разностей восковой, пористые и рыхлые разности матовые. Средний показатель преломления варьирует от 1,547 до 1,550 (увеличивается по мере уменьшения H_2O).

Твердость 1–2. Хрупок. Легко полируется при трении ногтем. Рыхлые разности на ощупь часто талькоподобны. Плотные разности по высуханию на воздухе растрескиваются, распадаясь на мелкие угловатые обломки с плоскораковистым изломом (явление, весьма характерное для всех минералов группы галлуазита). **Уд. вес** колеблется в зависимости от содержания H_2O от 2,0 до 2,2.

¹ Формула несколько упрощена.

Диагностические признаки. Рыхлые разности галлуазита по внешним признакам неотличимы от таких же разностей каолинита. Практически у них аналогичны и кривые нагревания. Зато они существенно отличаются от каолинита по содержанию воды, оптическим константам, а также по поведению кривых обезвоживания, особенно в начальных стадиях. Характерны также низкая твердость, способность полироваться ногтем и низкий удельный вес. Любопытно, что после обезвоживания (хотя бы и частичного) *вновь поглощения воды* не происходит; это существенно отличает галлуазит от минералов группы гидрослюд. Высушенные массы обладают относительно повышенной твердостью и плоскораковистым изломом. Характерно также, что при обезвоживании они распадаются на множество мелких остроугольных обломков.

П. п. тр. не плавится. В закрытой трубке выделяет весьма значительное количество воды. В кислотах и щелочах частично разлагается, особенно при подогревании. В воде постепенно распадается на кусочки, не разбухая. В сухом виде прилипает к языку.

Происхождение и месторождения. Галлуазит является типичным *экзогенным* минералом и встречается главным образом в коре выветривания горных пород (габбро, диабазов, порфиринов и др.) и некоторых рудных месторождений никеля, меди и цинка. Обычно он образует небольшие линзообразные массы и стяжения, нередко в ассоциации с другими минералами этой группы, а также с алунином, иногда диаспорой, монтмориллонитом и др.

Встречается также в карстовых впадинах среди известняков и, наконец, в кислых почвах, богатых органическими кислотами.

Галлуазит довольно широко распространен в коре выветривания многих месторождений никелевых гидросиликатов Ю. Урала: *Айдырлинском*, *Халиловском* и др. Обычно он бывает загрязнен различными химическими и механическими примесями. Установлен в *Журавлинском* месторождении на р. Чусовой (Урал) в карстовой впадине вместе с алунином и гиббситом на границе известняков и бурых глин, в Минусинском районе *Хакассии* и других местах. За границей впервые был установлен в Бельгии, в районе старых железных и цинковых рудников на известняках Англер, близ Льежа.

Самостоятельного практического значения не имеет.

6. Группа аллофана

Вслед за предыдущей группой целесообразно рассмотреть действительно аморфные стекловидные или смоловидные, часто прозрачные *минералоиды* (подобные минералам образования, лишь в силу традиции остающиеся среди объектов минералогии, вопреки определению понятия «минерал») изменчивого химического состава. Они состоят главным образом из Al_2O_3 , SiO_2 и H_2O . Систематика их пока еще не может быть

разработана. Поэтому мы здесь дадим лишь общее описание свойств этих минералов под собирательным названием «аллофан».

АЛЛОФАН — $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$. От греч. *аллофанес* — оказывающийся другим (минерал по голубоватому или зеленоватому оттенку часто ошибочно принимали за медную руду).

Химический состав. Минералы этой группы не представляют химических соединений, а являются типичными твердыми псевдоразтворами. Согласно полным имеющимся анализам, содержание Al_2O_3 колеблется в пределах 23,5–41,6 %, SiO_2 — 21,4–39,1 %, H_2O — 39,0–43,9 %. Кроме того, часто устанавливаются следующие компоненты (в %): Fe_2O_3 (до 0,8) (встречаются и богатые железом разновидности), MgO (до 0,3), CaO (до 2 и больше), $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ (до 0,3), CuO (до 1,6 и больше), ZnO (до 4), CO (до 1,2), P_2O_5 (до 1,3), SO_3 (до 0,2).

Внешний вид. Типичные стеклоподобные массы с кривыми или раковистыми поверхностями разлома. Встречаются также в виде корок с гладкой почковидной поверхностью, изредка в порошковидных белых массах. Рентгенометрические исследования не обнаруживают кристаллического строения вещества.

Цвет чаще всего бледно-голубой, зеленовато-желтый, реже густо-зеленый, бурый, нередко бесцветный. Прозрачный или просвечивает. **Блеск** стеклянный, жирный. $N = 1,47$ – $1,51$.

Твердость около 3,0. Очень хрупкий. **Уд. вес** 1,85–1,89.

Диагностические признаки. Характерными свойствами являются стекловидность, прозрачность или полупрозрачность и низкая твердость (отличие от прозрачных разновидностей опала). Благодаря тому что они аморфны, оптически изотропны и не различаются по показателям преломления, точная диагностика может быть осуществлена только с помощью химического анализа. Довольно характерна и кривая нагревания, но в частично раскристаллизованных аллофанах кристаллическую фазу можно определить лишь рентгенометрическим путем (чаще устанавливаются признаки кристаллической фазы галлуазита).

П. п. тр. рассыпаются, но не плавятся. Порошок с раствором азотно-кислого кобальта принимает красивую синюю окраску (Al). В HCl разлагаются с образованием студенистого кремнезема.

Происхождение и месторождения. Аллофаны встречаются исключительно как экзогенные образования. Часто они наблюдаются в трещинах и пустотах в зонах окисления рудных месторождений и горных пород. Известны, например, находки в пустотах среди мергелей, в месторождениях глин, углей, бурых железняков, свинцово-цинковых, медных и прочих руд. Нередко ассоциируют с галлуазитом, иногда хризокolloй, кварцем, карбонатами и др. Под влиянием вод, содержащих CO_2 , подвергаются карбонатизации. Установлены также случаи разложения с переходом в галлуазит.

Из многочисленных находок в России отметим следующие: в *Журавлинском* месторождении алунита (Урал); в Минусинском районе у с. *Потехино* (Хакассия) в ассоциации с алюмогидрокальцитом, развивающимся метасоматическим путем по аллофану; у д. *Барановки* в Ивановской области; у д. *Малевки* в Тульской области, в *Хоперском*, *Липецком* и других железорудных месторождениях центральных областей Европейской части России, в осадочном месторождении отбеливающих глин в окрестностях Нальчика и др.

Отмечен в *Карамазарских* горах (Таджикистан).

7. Гидрослюды и им подобные минералы

Существуют такие слюдо- или хлоритоподобные минералы, которые отличаются тем, что в их составе участвует меньшее количество связующих межслоевых катионов, но зато в существенных количествах присутствуют связанные молекулы H_2O , довольно легко удаляющиеся при нагревании. Здесь мы рассмотрим иллит, вермикулит, глауконит, бейделлит, монтмориллонит и нонтронит. Три последних минерала часто относят к группе смектитов.

Несмотря на внешние черты сходства и общность генезиса и нахождения в составе глин с представителями группы каолинита, эти минералы значительно отличаются от них по своему кристаллическому строению и некоторым совершенно особым физическим свойствам. Отличительной особенностью по сравнению с минералами группы каолинита здесь является то, что гиббситовый или бруситовый слой располагается между двумя слоями кремнекислородных тетраэдров. В этом отношении гидрослюды близко напоминают особенности строения минералов группы талька, слюд и других им подобных по кристаллическому строению.

Гидрослюды занимают по степени заполнения межслоевого пространства катионами промежуточное положение между слюдами, у которых межслоевые катионы все налицо и позиции между отрицательно заряженными пакетами заняты, и тальком, у которого межслоевое пространство в силу нейтральности пакетов пусто. Большинство гидрослюд имеют в межслоевом промежутке фиксированное количество воды, замещающей катионы, так что межслоевой промежуток по величине зазора изменяется слабо. Водонасыщаемость таких гидрослюд ограничена. Однако прогрессирующее выветривание, сводящееся главным образом к дальнейшему гидролизу ранних продуктов этого процесса, приводит постепенно к появлению минералов с высокой способностью к набуханию.

У так называемых смектитов (от греч. *сметто* — размазываю) межслоевые катионы существенно выщелочены и их объем занимают молекулы воды, которые, окружая оставшиеся катионы, создают гидратированные комплексы, заполняющие объем между пакетами с избытком. Так как заряд слюдяного пакета благодаря выщелачиванию части катионов

также и из октаэдров уменьшается, равно как и заряд межслоевого содержимого, связь между пакетами слабеет и пакеты раздвигаются.

Кроме того, молекулы воды, вероятно, располагаются упорядоченно, образуя водородные связи с кислородом тетраэдрических сеток. Такое расположение энергетически выгодно и принятие воды в межслоевое пространство идет самопроизвольно.

Связанной с такого рода реакцией замечательной и чрезвычайно важной в практическом отношении особенностью смектитов является их свойство набухать в присутствии воды, а при нагревании постепенно отдавать адсорбированную воду. В связи с этим величина параметра c кристаллической решетки может колебаться в значительных пределах — от 9,6 до 28,4 Е в зависимости от количества молекул H_2O , участвующих в кристаллической структуре минерала. Высокая поглотительная способность глин, состоящих главным образом из минералов группы монтмориллонита и способных извлекать из жидкостей различные загрязняющие взвешенные примеси (а в сухом состоянии даже нефтяные газы), широко используется в разных отраслях промышленности. Встречаются глины, которые хорошо адсорбируют едкие и углекислые щелочи и потому используются как «омыляющие» вещества, применяемые в мыловаренной промышленности. Все эти глины носят название «отбеливающих» глин. Им даны также различные специальные названия: «бентониты», или «бентонитовые глины», «фуллеровы земли», «гумбрин», «нальчикит» и т. д.

Другим очень важным свойством минералов этой группы, представленных обычно тонкодисперсными массами, является сильно выраженная способность к обмену катионами, подобно тому, как это установлено для цеолитов и специальных веществ, называемых пермутитами. Глины, состоящие главным образом из монтмориллонита, на 100 г вещества содержат от 60 до 100 м μ -экв обменных катионов, главным образом Ca^{2+} , K^{1+} , Na^{1+} , тогда как в каолинах устанавливается всего 3–15 м μ -экв этих катионов. Поскольку после тонкого помола обмен катионами увеличивается до трех раз, считают, что эти обменные катионы могут располагаться не только на поверхности частиц, но и внутри кристаллических фаз (очевидно, в пространствах между слоистыми пакетами в кристаллических структурах).

Образование гидрослюдов в некоторых случаях связывают с низкотемпературными стадиями гидротермальных процессов, но преимущественно эти минералы возникают при процессах выветривания изверженных пород и пегматитов за счет содержащихся в них слюдов или слюдообразных минералов. Некоторые из них устанавливаются в виде продуктов разложения осадков в морских бассейнах. Во всех случаях необходимым условием их существования является наличие среды, богатой водой.

Химический состав подобных минералов непостоянный: меняются содержания катионов, связывающих пакеты, и H_2O .

Здесь мы рассмотрим иллит, вермикулит, глауконит, бейделлит, монтмориллонит и нонтронит. Три последних минерала часто относят к группе смектитов.

ИЛЛИТ — $K_{<1}Al_{<2}[(Si,Al)_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$. Название дано по месту находки в Иллинойсе (США). Синонимы: гидромусковит, монотермит. В большинстве случаев иллит представляет продукт частичного гидролиза мусковита, в ряде случаев при этом появляются смешаннослойные иллит-мусковитовые образования, к которым в большинстве случаев и применяется название гидромусковит.

Химический состав непостоянен. Содержание K_2O по сравнению с мусковитом падает до 6 и даже до 2–3 %; H_2O , наоборот, возрастает до 8–9 %. Содержание SiO_2 в гидромусковите часто достигает 50–55 %, Al_2O_3 — ниже 25–33 %. Примеси: Fe_2O_3 , MgO (до нескольких процентов), CaO и др.

Кристаллическая структура мало чем отличается от структуры мусковита и представляет собой несколько разрыхленную укладку слюдяных пакетов с недостатком катионов как в межслоевом промежутке, так и в гиббситовом октаэдрическом слое. Межслоевое пространство, частично освобожденное от катионов, занимают молекулы воды, отчасти, возможно, ионы гидроксония H_3O^+ .

Иллит наблюдается в чешуйчатых и тонкопластинчатых белых массах, жирных на ощупь, обычно в смеси с каолинитом и другими минералами. **Твердость** 1–2, **удельный вес** ниже, чем у мусковита. Отдельные чешуйки гибки, но менее упруги по сравнению с мусковитом. Показатели преломления ниже, чем у мусковита; они меняются в зависимости от состава обычно в пределах 1,55–1,58 (понижаются с увеличением содержания H_2O).

Встречается чаще среди глин, особенно являющихся продуктами выветривания слюдяных (мусковитовых) сланцев, гнейсов, кварцевосерицитовых пород, а в некоторых случаях, по-видимому, как продукт изменения при превращении полевых шпатов в каолинит. Часто устлавливается также в почвах, образующихся на месте кислых и средних по составу изверженных горных пород, в ассоциации с монтмориллонитом и другими минералами.

ВЕРМИКУЛИТ — $(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+})_{<3}[Al_{<1}Si_{<3}O_{10}][OH]_2 \cdot 4H_2O$. Название происходит от лат. *vermiculus* — червячок. Оно дано в связи с тем, что этот минерал очень оригинально ведет себя при нагревании: из его пластинок образуются длинные червеобразные столбики и нити.

Химический состав непостоянный в зависимости от содержания молекулярной воды. Содержание (в %): MgO — 14–23 %, Fe_2O_3 — 5–17 %, FeO — 1–3 %, SiO_2 — 37–42 %, Al_2O_3 — 10–13 %, H_2O — 8–18 %. Кроме того, присутствует K_2O — до 5 %, в некоторых разновидностях NiO — до 11 %.

Сингония, вероятно, моноклиная. Вермикулит, как правило, образуется в виде псевдоморфоз по биотиту или железистому флогопиту.

Цвет вермикулита бурый, желтовато-бурый, зеленовато-коричневый, оливково-зеленый, золотисто-желтый, бронзово-желтый. **Блеск** по сравнению с биотитом слабее, часто жирный. $N_g = N_m = 1,54-1,58$ и $N_p = 1,52-1,56$.

Твердость 1–1,5. Упругость тонких листочков слабая или отсутствует. **Спайность** совершенная по {001}. **Уд. вес** 2,4–2,7. **Прочие свойства.** Самым замечательным свойством вермикулита является его способность при прокаливании (в интервале температур 900–1000 °С) необычайно резко увеличивать свой объем (в 15–25 раз). Сущность явления заключается в том, что под напором превращающейся в пар молекулярной воды происходит расслаивание и быстрое разбухание отдельных индивидов вдоль оси *c*, и притом настолько значительное, что образуются червеобразные столбики или нити (в зависимости от размеров зерен в плоскости спайности) золотистого или серебристого цвета с поперечным делением на тончайшие чешуйки. Образование огромного количества мельчайших воздушных прослоек в отдельных индивидах обуславливает очень низкий объемный вес (0,6–0,9). Обожженные массы вермикулита свободно плавают на воде. С этим связаны высокие теплоизоляционные свойства обожженного вермикулита. Коэффициент теплопроводности $\lambda = 0,04-0,05$ ккал/м/час °С (*y* — асбеста 0,15–0,40).

Диагностические признаки. По внешним признакам похож на выветрелый биотит или хлорит. Самым показательным признаком является поведение его п. п. тр. с сильно выраженным вздуванием и образованием длинных червеобразно искривленных нитей или столбиков.

Происхождение и месторождения. Обычно в незначительных количествах образуется при выветривании биотитов. Более существенные скопления устанавливаются в гидротермально измененных (очевидно, при низких температурах) биотитовых или флогопитовых жилах, линзах или телах, образовавшихся метасоматическим путем за счет ультраосновных горных пород.

В России встречается в *Ковдорском* месторождении, где находится в карбонатах с форстеритом, диопсидом, монтчеллитом $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$ и магнетитом. Из иностранных месторождений отметим крупные промышленные месторождения *Либби* в Монтане (США) и в Западной Австралии.

Практическое значение. Обожженные массы вермикулита применяются в качестве теплоизоляционного материала для обмазки паропроводных труб, котлов, печей и т. д. Как звукопоглощающий материал он используется при устройстве кабин в самолетах, в некоторых специальных лабораториях и т. д. Благодаря красивой золотистой или серебристой окраске, приобретаемой после обжига, он применяется в производстве обоев. Пригоден также в качестве смазочного материала. Наконец, вермикулит обладает тем замечательным свойством, что способен к очень высокому катионному обмену, значительно сильнее выраженному по сравнению с группой монтмориллонита.

ГЛАУКОНИТ — $K_{<1}(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg)_{<2,5}[(Si, Al)Si_3O_{10}] [OH]_2 \cdot nH_2O$.

От греч. *глаукос* — синевато-зеленый.

Химический состав. В основном это водный алюмосиликат железа и магния. Содержания главных компонентов в типичных глауконитах колеблются в следующих пределах (в %): K_2O — 4,0–9,5, Na_2O — 0–3,0, Al_2O_3 — 5,5–22,6, Fe_2O_3 — 6,1–2,79, FeO — 0,8–8,6, MgO — 2,4–4,5, SiO_2 — 47,6–52,9, H_2O — 4,9–13,5. В случае преобладания магния мы имеем дело с *селадонитом*.

Сингония моноклинная. $a_0 = 5,24$; $b_0 = 9,07$; $c_0 = 20,03$; $\beta = 95^\circ 00'$. Очень редко наблюдается в мелких кристалликах грубогексагональных очертаний. Обычно распространен в виде вкрапленных округленных зернышек или шариков диаметром от одного до нескольких миллиметров в рыхлых кремнистых или глинисто-карбонатных породах. Иногда встречается в виде пластинок с неровными краями и искривленных столбиков.

Цвет глауконита темно-зеленый до зеленовато-черного, в тонких шлифах зеленый. Черта зеленая. Селадонит обладает бледным серо-зеленым до салатого цветом. **Блеск** обычно матовый, у плотных разностей стеклянный, жирный. $N_g = 1,610$ – $1,644$ и $N_p = 1,590$ – $1,612$.

Твердость 2–2,5. Хрупок. **Спайность** устанавливается очень редко (и только в крупных индивидах) по {001}. **Уд. вес** 2,2–2,8.

Диагностические признаки. Узнается по темно-зеленому, иногда с синим оттенком цвету, низкой твердости и парагенезису с минералами, входящими в состав осадочных пород. От лептохлоритов отличается меньшими показателями преломления и по химическому составу (содержит существенные количества калия).

П. п. тр. плавится с трудом, образуя пузыристую шлаковидную массу и затем черное стекло. В концентрированной HCl разлагается. При растворении на месте зерен остается тончайший белый скелет кремнезема с сохранением общей формы зерна.

Происхождение и месторождения. Глауконит распространен в осадочных породах морского происхождения (песчаниках, опоках, глинах, карбонатных породах, фосфоритовых слоях), образовавшихся на сравнительно небольших глубинах, преимущественно в прибрежных участках морей и океанов, а также в современных морских осадках (зеленых илах и песках). Встречается иногда в почвах и верхней части элювия (дресвы) на интрузивных породах (в заболоченных участках). Селадонит появляется иногда на ранних стадиях при выветривании основных пород, возможно, с участием термальных вод.

В процессе выветривания глауконит неустойчив и разлагается с образованием гидроокислов железа и кремнезема. С этим процессом часто связаны некоторые месторождения бурых железняков, особенно в болотах.

Месторождения глауконита весьма многочисленны и приурочены к мелководным осадкам самого различного возраста. Укажем лишь некоторые главнейшие месторождения.

Огромное месторождение глауконитовых песков верхнемелового возраста, подстилающих пласты фосфоритов, располагается в пределах так называемой *Южно-Русской* впадины (Украина). В глауконитовых песках часто обнаруживаются фосфоритовые желваки. Глауконитовые песчаники широко распространены в отложениях третичного возраста среди кремнистых глин и опок вдоль восточного склона Урала, в Поволжье, Западном Казахстане и во многих других местах.

Практическое значение. Глауконит как калийсодержащий минерал в сыром виде или, лучше, после соответствующей термической обработки находит применение для удобрения почв.

Глауконитовые концентраты используются в качестве дешевой защитной краски зеленого цвета, обладающей рядом преимуществ по сравнению с другими зелеными красками (стойкость по отношению к кислотам, щелочам, неядовитость и пр.).

Глауконит под названием «неопермутита» применяется также как смягчитель жестких вод в сахарной, пивоваренной, винокуренной, текстильной и других отраслях промышленности. Такое применение основано на способности его к реакциям катионного обмена. Для этой цели глауконитовые концентраты предварительно обрабатываются раствором поваренной соли, в результате чего ионы натрия поглощаются концентратом. При фильтровании через такой концентрат жесткой воды происходит обмен катионами: щелочноземельные катионы воды поглощаются, а в раствор переходят катионы натрия, чем и вызывается уничтожение жесткости воды.

БЕЙДЕЛЛИТ — $\text{Al}_2[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot (\text{Na}_2, \text{Ca})_{x/2} 4\text{H}_2\text{O}$. Назван по местности Бейделл в Колорадо (США).

Химический состав непостоянный, показывает переменные количества полуторных окислов и кремнезема в зависимости от содержания воды. Содержание Al_2O_3 колеблется от 20 до 27,6 %, SiO_2 — от 45 до 50 %. Почти всегда в небольших количествах содержатся Fe_2O_3 , CaO , щелочи: Na_2O и K_2O , иногда MgO , NiO , MnO и др.

Сингония моноклинная. Изредка встречается в тонких ромбовидных пластинках. Обычно распространен в виде землистых масс вместе с монтмориллонитом в бентонитовых глинах. **Кристаллическая структура** аналогична структуре монтмориллонита.

Цвет белый с желтоватым, буроватым, красноватым оттенком. **Блеск** у плотных масс слабый, восковой. Показатели преломления непостоянны, зависят от содержания воды.

Твердость пластинок 1,5. **Спайность** по {001}. **Уд. вес** 2,6 (пластинок). Бейделлит, как и все другие минералы рассматриваемой группы, обладает явно выраженной способностью к катионному обмену в строго эквивалентных соотношениях, набуханием в воде и другими общими свойствами. О **практическом значении** см. монтмориллонит.

Происхождение и месторождения. Бейделлит наблюдался в коре выветривания основных и ультраосновных пород в *Халиловском, Аккермановском* и других районах Ю. Урала. С этими условиями нахождения связано, например, содержание в них никеля и хрома. Встречался также в зонах окисления некоторых рудных месторождений (сурьмяных, марганцевых и др.). В весьма существенных количествах устанавливается в лёссах, например в юго-восточной части штата Миссури (США), в почвах, образовавшихся за счет лёсса, или в сероземах на изверженных породах иногда как продукт изменения вулканического пепла, в бентонитовых глинах вместе с монтмориллонитом и т. д.

МОНТМОРИЛЛОНИТ — $(\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{1,67})[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot [\text{Na}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_4]$. Назван по месту нахождения в Монтмориллоне (Франция). Является широко распространенным минералом, главным образом среди некоторых разновидностей глин.

Химический состав непостоянный, сильно зависит от варьирующего содержания воды. По имеющимся анализам чистых разновидностей устанавливаются следующие колебания (в %): SiO_2 — 48–56, Al_2O_3 — 11–22, Fe_2O_3 — 5 и больше, MgO — 4–9, CaO — 0,8–3,5 и больше, H_2O 12–24. Кроме того, иногда устанавливаются K_2O , Na_2O и др. Из разновидностей по составу заслуживает внимания Сг-монтмориллонит, называемый волконскоитом и используемый в качестве красителя.

Сингония моноклинная. $a_0 = 5,10$; $b_0 = 8,83$; $c_0 = 15,2$ (при нагревании до 400°C c_0 уменьшается до 9,6).

Цвет монтмориллонита белый с сероватым, иногда синеватым оттенком, розовый, розово-красный, иногда зеленый. **Блеск** в сухом состоянии матовый. $Nm = 1,516$ – $1,526$.

Твердость отдельных чешуек неизвестна. Очень мягкий. Жирный. **Спайность** чешуек совершенная по $\{001\}$. **Уд. вес** непостоянный.

Диагностические признаки. Наличие монтмориллонита в тех или иных глинах можно заподозрить по явлениям сильного их набухания от влаги и связанной с этим свойством жирности. Однако точная диагностика без измерения оптических констант, рентгенометрических исследований и химических анализов невозможна.

Интересны некоторые внешние признаки, свойственные выходам на дневную поверхность бентонитовых глин, богатых монтмориллонитом и бейделлитом. После дождей поверхностные выходы их превращаются в густую массу скользкого студня. При высыхании они трескаются и в то же время вспучиваются под влиянием продолжающегося сильного разбухания более глубоких участков. В результате они приобретают сморщенный, сильно трещиноватый вид, напоминающий кораллы. В установившуюся сухую погоду поверхность этих глин становится чрезвычайно рыхлой.

Происхождение и месторождения. Монтмориллонит образуется почти исключительно в *экзогенных* условиях, преимущественно в процессе

выветривания основных изверженных горных пород, в условиях щелочной среды.

Многие бентонитовые глины, состоящие из монтмориллонита, образовались в качестве продукта *разложения вулканических пеплов*, оседавших главным образом в морских бассейнах.

Монтмориллонит широко развит также в коре выветривания основных изверженных горных пород: диабазов, базальтов, габбро, перидотитов и др. Образуется и в почвах за счет выветривающихся гранитов и диоритов. Известны скопления его в выщелоченных и среднегумусных черноземах и каштановых почвах, образующихся на изверженных горных породах.

Образуюсь в поверхностных условиях, монтмориллонит является более или менее устойчивым минералом. В пустынных местностях залежи его, превращаясь с поверхности в тонкий пылевидный материал, с помощью ветров и самумов легко переносятся по воздуху. Этим путем возникают лёссовые отложения, содержащие часто в существенных количествах бейделлит и монтмориллонит.

Около *Нальчика* (Кабардино-Балкария, Северный Кавказ) известны высококачественные монтмориллонитсодержащие глины в неогеновых осадочных породах.

Месторождение высококачественных отбеливающих глин известно в окрестностях сел. *Гумбри*, близ Кутаиси (Западная Грузия) в виде пласта различных оттенков от почти белого через светло-желтоватый, желтовато-зеленый до серого цвета. Материалом для образования этих глин послужил вулканический пепел, снесенный в море в позднемеловую эпоху. Бентонитовые глины, обладающие адсорбирующими и омыляющими свойствами, представлены группой месторождений в окрестностях сел. *Аскания* (в Западной Грузии, к юго-востоку от г. Махарадзе) в виде пластообразных залежей. Отметим также месторождения кила в *Крыму* (верхнемелового возраста). В районах от Карасубазара до Севастополя они давно уже разрабатываются кустарным способом. Месторождения отбеливающих глин (фуллеровы земли) широко распространены в США: во Флориде, Джорджии, Алабаме, Калифорнии, а также во Франции (Монтмориллон в Виенне), Германии, Японии и в других странах.

Практическое значение. Благодаря высокой поглотительной способности монтмориллонитовые глины широко используются для различных целей в промышленности либо непосредственно в просушенном виде, либо после предварительной химической обработки (активации).

Главным потребителем таких глин является нефтяная промышленность, использующая их для очистки продуктов дробной перегонки нефтей от посторонних взвешенных примесей (смол, углистых веществ и пр.). В текстильной промышленности они применяются при отделке суконных материалов с целью удаления жиров и масел при крашении тканей (шелковых, хлопчатобумажных и пр.), где используется их способность

давать с водой и жирами устойчивые густые суспензии. В резиновом производстве эти глины наряду с каолином употребляются в качестве активного наполнителя для придания жесткости и повышения сопротивления истиранию, кислотоупорности и пр. В мыловаренной и косметической промышленности они применяются как наполнители при производстве дешевых сортов мыла, изготовлении пудры, грима, губной помады, зубного порошка, пасты и т. д. Применяются они также для очистки воды и пищевых продуктов (вина, растительных масел и пр.), в качестве добавок при производстве бумаги, керамики и, наконец, при изготовлении лекарств, главным образом как связующее (в таблетках и пилюлях), как адсорбенты бактерий и вредных веществ при желудочных заболеваниях, ранениях, отравлениях алкалоидами и т. д.

НОНТРОНИТ — $(\text{Fe,Al})_2[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot \text{Na}_{2x}(\text{H}_2\text{O})_4$. Назван по месту нахождения в Нонтронэ (Франция). Синоним: хлоропал (в редко встречающихся плотных массах в смеси с опалом).

Химический состав переменный. В редких случаях он отвечает почти чисто железистому минеральному виду с химической формулой: $\text{Fe}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, т. е. конечному члену изоморфного ряда с $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (бейделлит). Обычно в существенных количествах содержит Al_2O_3 (до 14 %) и MgO (до 8 %). Содержит также CaO (до 2 %), в небольших количествах K_2O , Na_2O , иногда NiO , Cr_2O_3 .

Встречается обычно в землистых скрытокристаллических агрегатах, изредка в плотных опаловидных массах.

Цвет нонтронита зеленовато-желтый, фишашково-зеленый, буровато-зеленый (окрашенного гидроокислами железа). **Блеск** рыхлых разновидностей матовый, плотных — восковой. $Nm = 1,585-1,600$.

Твердость около 2–2,5. Излом плотных разновидностей раковистый. Хрупкий, рыхлый, на ощупь жирный. **Спайность** устанавливается лишь для чешуйчатых разновидностей под микроскопом. **Уд. вес** 1,727–1,870.

Диагностические признаки. Среди продуктов выветривания, особенно ультраосновных магнезиально-железистых пород (серпентинитов, перидотитов, дунитов), можно предположить наличие его по землистым агрегатам, зеленовато-желтому или зеленому цвету.

Точная диагностика может быть дана на основании оптических констант, химического или спектрального анализа и рентгенометрических данных.

П. п. тр. не плавится. В HCl сравнительно трудно разлагается, образуя студень кремнезема.

Происхождение и месторождения. Образуется при экзогенных процессах, как указывалось — при выветривании богатых железом и магнием горных пород, преимущественно изверженных, а также в ряде месторождений металлических, в частности железных руд. Обычно устанавливается в более низких горизонтах коры выветривания.

В процессе выветривания на поверхности постепенно разлагается с образованием гидроокислов железа, сохраняющих агрегатное строение нонтронита, и опала, переходящего в халцедон и кварц.

Широко распространен в древних корах выветривания серпентинитовых массивов *Халиловского* (Ю. Урал), *Кемпирсайского* (там же, но Актюбинская область Казахстана) и других районов. Установлен также на горе *Магнитной* (Ю. Урал), в *Кривом Роге* и *Приазовье* (Украина) и в других пунктах.

Практическое значение могут иметь нонтронитовые массы, обогащенные никелем, встречающиеся в коре выветривания ультраосновных изверженных горных пород (дунитов и серпентинитов).

Во многих месторождениях никелево-силикатных руд они имеют главное значение как рудообразующие минералы наряду с гидросиликатами магнезия и никеля, таких как непунит, иногда Ni-хлориты и др.

10. Группа пренита

Сюда условно отнесены по структурным соображениям некоторые из рассматриваемых в курсе минералов, структура которых является слоистой, но не подходит под рубрики предыдущих разделов, так как тетраэдрические сетки в их структурах являются гетерогенными.

ПРЕНИТ — $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Назван по фамилии капитана Прена, привезшего этот минерал с мыса Доброй Надежды.

Химический состав. CaO — 27,1 %, Al_2O_3 — 24,8 %, SiO — 43,7 %, H_2O — 4,4 %. Содержит также Fe_2O_3 в небольших количествах.

Сингония ромбическая; ромбо-пирамидальный в. с. L^22P . Пр. гр. $P2cm(C^4_{2v})$. $a_0 = 4,65$; $b_0 = 5,52$; $c_0 = 18,53$. **Кристаллическая структура.** В достаточно сложной структуре пренита реализуется разветвленный слоистый анионный радикал, отличный по строению от обычного радикала слоистых силикатов — $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^{5-}$. Пренитовый тетраэдрический слой характеризуется необычным способом сочленения: каждый тетраэдр связан с другими тетраэдрами лишь двумя вершинами. Поэтому активными являются пары анионов кислорода, принадлежащие общему ребру Al-тетраэдров, смотрящих по обе стороны от плоскости слоя. Расположение тетраэдров осуществляется на трех близких уровнях высоты: «заимствованные» из структуры пироксенов параллельные цепочки Si-тетраэдров, лишенных активных вершин (все кислороды общие с другими тетраэдрами) расположены на среднем уровне и «сшивают» собой активные тетраэдры, выступающие один вверх, другой — вниз).

Так образуется гофрированная трехэтажная анионная пачка, «ощетинившаяся» активными кислородными вершинами вверх и вниз. Между такими пачками располагаются катионы Ca, имеющие координационное число 8 (по четыре кислорода со стороны каждого из тетраэдрических слоев). **Облик кристаллов.** Яснообразованные кристаллы крайне редки.

Обычно имеют короткостолбчатую или таблицеобразную форму. Главным образом распространен в виде сферолитов и в сплошных массах почковидных агрегатов с радиально-волокнистым строением в пустотах среди измененных изверженных основных горных пород.

Цвет пренита белый, серый, зеленовато-серый, зеленый и желто-зеленый, полупрозрачный. **Блеск** стеклянный, на поверхности почек — тусклый, восковой. $N_g = 1,642$, $N_m = 1,618$ и $N_p = 1,612$.

Твердость 6,5. **Спайность** средняя по {001}. Излом неровный. **Уд. вес** 2,8—3,0.

Диагностические признаки. Для сплошных масс обычно характерна бледная окраска с зеленоватыми оттенками. От цеолитов, с которыми можно смешать пренит по внешнему виду, отличается более высокой твердостью, оптическими свойствами, а от халцедона — по поведению п. п. тр.

П. п. тр., вспучиваясь, быстро плавится в пузыристое стекло. В закрытой трубке выделяет воду при высоких температурах (отличие от цеолитов). В HCl медленно разлагается, не образуя студня SiO_2 .

Происхождение и месторождения. Пренит довольно часто устанавливается в гидротермально измененных основных породах (габбро, диабазы), образуясь в большинстве за счет основных плагиоклазов. Наблюдается также в миндалинах и трещинах среди тех же пород в виде почковидных и радиально-волокнистых агрегатов, часто в ассоциации с цеолитами, кальцитом, эпидотом. Нередко в парагенезисе с ним встречается самородная медь, как в известных месторождениях в районе оз. *Верхнего* (США).

В России он описан во многих пунктах Урала, Кавказа, Закавказья и др. Сферокристаллы пренита с гранной поверхностью находятся с кальцитом, анальцитом и цеолитами в гидротермально выполненных пустотах основных пород месторождений *Озерное* в басс. Нижней Тунгуски и на р. *Воеволи-Хан* в верховьях Вилюя (Средняя Сибирь). Пренит с апофиллитом, кальцитом, цеолитами и ангидритом отмечен в полостях гидротермально измененных габброидов *Талнахского* месторождения в Норильске (север Средней Сибири). Сферолиты и корочки расщепленных кристаллов пренита с натролитом, кальцитом и хлоритом выполняют поздние трещины в скаполитизированных плагиоамфиболитах на *Климовском* участке *Чкаловского* месторождения керамического сырья в Лоухском районе (Северная Карелия).

Хорошие образцы в виде корочек расщепленных кристаллов с эпидотом, кальцитом, цеолитами, халькопиритом, пиритом и гематитом на гранат-пироксен-магнетитовом скарне известны на скарново-железородном месторождении *Куржункуль* (Сев. Казахстан).

ДАТОЛИТ — $\text{Ca}[\text{BSiO}_4(\text{OH})]$. **Химический состав.** CaO — 35,0 %, B_2O_3 — 21,8 %, SiO_2 — 37,6 %, H_2O — 5,6 %. **Сингония** моноклинная; призматический в. с. Пр. гр. $P2_1/a$ (C_{2h}^5). $a_0 = 9,66$; $b_0 = 7,64$; $c_0 = 4,83$; $\beta = 90^\circ 09'$.

Кристаллическая структура характеризуется наличием изолированных слоев из вершинно связанных кремнекислородных и борокислородно-гидроксильных тетраэдров, причем активными являются вершины тех и других (у борных тетраэдров $[\text{BO}_3(\text{OH})]^{4-}$ активны гидроксильные вершины). Кремне борокислородная сетка построена из четверных и восьмерных колец. В межслойном пространстве находятся катионы Ca^{2+} , координированные по скрученным кубам шестью анионами кислорода и двумя гидроксильными. Таким образом, датолит представляет собой слоистый боро-силикат кальция, однако структура его носит существенные черты

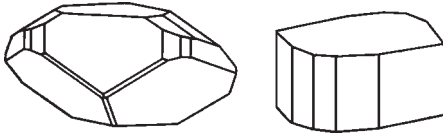


Рис. 345. Кристаллы датолита: *a* — Монте-Лоренто, Италия (по Девизо ди Шарвенсоду); *б* — Арендаль, Норвегия (по Гольдшмидту)

координационной структуры, о чем говорят такие свойства, как плохая спайность. **Облик кристаллов.** Встречаются кристаллы самого различного облика (рис. 345), иногда необычайно богатые гранями; преобладают $\{110\}$, $\{011\}$, $\{201\}$ и др. Широко распространен в зернистых агрегатах.

Цвет белый, иногда с сероватым оттенком, часто бледно-зеленый, реже желтый, красный, фиолетовый и оливково-зеленый. **Блеск** стеклянный. $N_g = 1,670$, $N_m = 1,653$ и $N_p = 1,625$.

Твердость 5—5,5. **Спайность** неясная по (001). Излом раковистый. **Уд. вес** 2,9—3,0.

Диагностические признаки. Узнается по характерному стеклянному блеску, раковистому излому и поведению п. п. тр. Легко определяется по оптическим константам под микроскопом.

П. п. тр. легко плавится, вспучиваясь, в прозрачное стекло. Пламя окрашивает в зеленый цвет. Разлагается в HCl с выделением студенистого кремнезема.

Происхождение и месторождения. Встречается в рудных жилах, часто в пустотах миндалекаменных изверженных пород в ассоциации с кальцитом, пренитом, цеолитами, в участках скарновых образований и др.

В России служит предметом добычи в бороносных скарнах *Дальнегорского* месторождения (Приморье), отмечен и на Сев. Урале. Был обнаружен в регионально-метасоматических породах Алдана, в *Эмельджакском* месторождении, где ассоциирован с диопсидом, флогопитом, апатитом, шпинелью и амфиболом в кальцифирах, образовавшихся на контакте известково-карбонатных толщ с алюмосиликатными породами. Отмечен в гидротермальных жилах с апофиллитом, ксонотлитом, пренитом и цеолитами в гидротермально минерализованных полостях в основных породах *Норильских* месторождений (Красноярский край).

Из иностранных месторождений упомянем: *Андреасберг* в Гарце (Германия) в жилах с кальцитом и сульфидами; месторождения самородной меди с цеолитами в районе *Кивино* в Мичигане (США); *Арендаль* (Норвегия) в залежах магнетита и др.

Практическое значение. В случае крупных сплошных скоплений представляет несомненный промышленный интерес как источник бора. В отличие от многих боросиликатов, легко разлагается кислотами. О применении бора см. ссайбелиит.

Подкласс Д. Силикаты с непрерывными трехмерными каркасами из тетраэдров $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ в кристаллических структурах

Многие из силикатов, характеризующихся трехмерным сочленением анионных тетраэдров $(\text{Si,Al})\text{O}_4$, принадлежит к числу весьма широко распространенных и важных породообразующих минералов.

Уже указывалось, что соединения этого подкласса с химической точки зрения, представляют собой почти исключительно алюмосиликаты, т. е. такие соединения, в кристаллических структурах которых участвуют анионные комплексы, состоящие не только из тетраэдров SiO_4 , но и из тетраэдров AlO_4 . При этом число ионов Si^{4+} , замещенных ионами Al^{3+} , не превышает половины. Как правило, устанавливаются стехиометрические соотношения $\text{Si} : \text{Al}$, равные либо 3 : 1, либо 1 : 1, т. е. комплексные анионы часто могут быть выражены следующими формулами: AlSi_3O_8 или $\text{AlSiO}_4(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$.

Соотношение $(\text{Si} + \text{Al}) : \text{O}$ в анионных радикалах всегда составляет 1 : 2. Следовательно, минералы данного подкласса гораздо ближе, чем другие силикаты, стоят к минералам группы SiO_2 (кварцу, тридимиту, кристобалиту). В соответствии с этим и кристаллические структуры их близки между собой. Тетраэдры SiO_4 и AlO_4 сочленены между собой в трехмерные каркасы (остовы, вязи) точно таким же образом, как тетраэдры SiO_4 в минералах группы кварца, т. е. каждая вершина любого тетраэдра является общей для другого, смежного тетраэдра. Однако при сохранении этого локального условия формы и строение пространственных каркасов различны для разных соединений.

Весьма характерно, что в числе катионов, занимающих полости в алюмосиликатных каркасах, принимают участие только ионы, обладающие большими ионными радиусами и, соответственно, большим координационным числом: Na^{1+} , Ca^{2+} , K^{1+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} изредка Cs^{1+} , Rb^{1+} и $(\text{NH}_4)^{1+}$. Катионы малых размеров с характерной для них шестерной координацией: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и др., которые мы привыкли видеть в предыдущих подклассах, в соединениях рассматриваемого подкласса *отсутствуют совершенно*. С точки зрения правила баланса валентности это объясняется очень просто.

В самом деле, среди полевых шпатов, фельдшпатоидов и цеолитов — главных широко распространенных представителей этого подкласса — устанавливаются следующие типы анионных радикалов: $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^{1-}$, $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$, $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ и др. Таким образом, на каждый ион O^{2-} в первом случае приходится $1/8$, во втором — $1/4$, в третьем — $1/8$ непогашенной отрицательной валентности, тогда как такие катионы, как Mg^{2+} , которые

не могут быть окружены больше чем шестью ионами кислорода, требуют от каждого окружающего его кислородного иона по $\frac{1}{3}$ отрицательной валентности, т. е. для них не хватает отрицательных зарядов, имеющих в каркасах алюмокремнекислородных тетраэдров. Эти заряды могут быть нейтрализованы только с помощью более крупных одновалентных — Na^{1+} , K^{1+} или двухвалентных — Ca^{2+} , Ba^{2+} катионов, требующих по необходимости меньших порций заряда для компенсации, поскольку эти катионы могут находиться в окружении восьми или больше ионов кислорода. Поэтому присутствующие в расплаве или растворе катионы M^{2+} , Fe^{2+} и т. д. входят в состав других минералов (пироксенов, роговых обманок, слюд и т. д.), образующихся в парагенезисе с полевыми шпатами.

Особый интерес представляют минералы с так называемыми структурами внедрения, в которых, кроме трехмерных анионов каркасного строения, участвуют такие добавочные анионы, как F^{-} , Cl^{-} , $[\text{OH}]^{-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$ и др. Последние не имеют непосредственной связи с Si^{4+} или Al^{3+} , входящими в состав тетраэдров. Они самостоятельно связаны с щелочными и щелочно-земельными катионами Na^{1+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} и др., общее число которых в этих минералах, естественно, выше, чем в более простых соединениях. Так как размеры добавочных анионов довольно велики, то они могут располагаться только среди больших полостей в кристаллических структурах.

Замечательной особенностью состава так называемых цеолитов является наличие в них слабоудерживаемых молекул H_2O . Как при обезвоживании, так и при оводнении или замещении их молекулами других веществ (например, спирта) кристаллические структуры минералов рассматриваемой группы не разрушаются. Эти характерные свойства цеолитов также определяются существованием в них «каналов», достаточно свободных для продвижения как молекул воды, так и других веществ. Другой важной химической чертой минералов группы цеолитов является их способность к обмену катионами: Na^{1+} может заменяться другими ионами — Ag^{1+} , Li^{1+} , $[\text{NH}_4]^{1+}$ и др., содержащимися в растворах. При этом, как показывают рентгенометрические исследования, кристаллические структуры не изменяются.

Физические свойства минералов, обладающих трехмерно развитыми анионными радикалами в кристаллических структурах, характеризуются некоторыми особенностями. Прежде всего бросается в глаза их светлая окраска (катионы металлохромов с шестерной координацией, как указывалось, не принимают участия в составе этих минералов). Затем минералы рассматриваемого подкласса в целом обладают наименьшими показателями преломления по сравнению с силикатами других подклассов, что находится в полном соответствии с большими молекулярными объемами кристаллических решеток на один O^{2-} . С последним обстоятельством связаны и меньшие удельные веса. Характерно, что при замене одновалентных катионов (Na^{1+} , K^{1+}) двухвалентными (Ca^{2+} , Ba^{2+}),

вызывающей сокращение кристаллической структуры и значительную деформацию ионов O^{2-} , имеет место некоторое возрастание показателей как преломления, так и двупреломления.

Твердость минералов данного подкласса в основном колеблется между 5 и 6, т. е. уступает лишь силикатам с изолированными тетраэдрами SiO_4 . Что касается спайности, то, в противоположность минералам группы кварца, у которых главные валентные усилия $Si-O-Si$ во всех трех основных направлениях одинаковы, мы здесь нередко наблюдаем заметную и даже совершенную спайность по нескольким направлениям. Объясняется это тем, что во многих кристаллических структурах, несмотря на трехмерную связь, в некоторых преимущественных направлениях все же имеет место более тесная упаковка анионных тетраэдров. Так, например, в псевдотетрагонально построенных кристаллических структурах полевых шпатов, натролита и др. соответственно проявляется и спайность по «псевдотетрагональной» призме, в гексагональных структурах нефелина и канкринита — по гексагональной призме, у гейландита со структурой, приближающейся к типу слоистых структур, — по одному направлению, как у слюдоподобных минералов. Наконец, следует упомянуть о том, что полевые шпаты и многие цеолиты в структурном отношении приближаются к высокосимметричным кристаллическим постройкам. Этим и обуславливается явно выраженная их склонность к двойникованию с образованием симметрии сростков, высшей, чем у отдельных индивидов.

Рассмотрение минералов этого класса начнем с группы важнейших породообразующих минералов — *полевых шпатов*, после этого перейдем к *фельдшпатоидам*, включающим практически все прочие светлоцветные каркасные алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов, преимущественно безводные. Фельдшпатоиды (фоиды) не только по многим свойствам близки к полевым шпатам, но и способны заменять их в безкварцевых горных породах, выполняя их роль среди прочих темноцветных породообразующих минералов. Совместно с фельдшпатоидами рассмотрены их структурные аналоги — каркасные бериллосиликаты группы гельвина. Наконец, рассматриваются цеолиты, представители самой обширной группы минералов, для которых свойственно содержание слабосвязанных молекул воды в крупных полостях структуры.

1. Группа полевых шпатов

Полевые шпаты¹ из всех силикатов являются наиболее распространенными в земной коре, составляя в ней в общем около 50 % по весу. Примерно 60 % их заключено в изверженных горных породах; около 30 %

¹ Происхождение названия «полевой шпат» точно неизвестно. Эти шпаты (т. е. минералы с неметаллическим блеском, обладающие совершенной спайностью в двух направлениях), возможно, названы так потому, что часто встречаются в поле.

приходится на долю метаморфических горных пород, преимущественно гнейсов и кристаллических сланцев; остальные 10–11 % падают главным образом на песчаники и конгломераты, в которых полевые шпаты встречаются в виде окатанных зерен или входят в состав галек.

По своему химическому составу полевые шпаты представляют алюмосиликаты Na, K и Ca — $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, изредка Ba — $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Иногда в ничтожных количествах присутствуют Li, Rb, Cs в виде изоморфной примеси к щелочам и Sr, заменяющий Ca.

Другой характерной особенностью минералов этой группы является их способность образовывать изоморфные, главным образом бинарные ряды. Таковы, например, ряды: $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ — $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ — $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ — $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Для первых двух пар наглядное представление о степени распространенности и совершенства явлений изоморфизма дает диаграмма составов полевых шпатов (рис. 346).

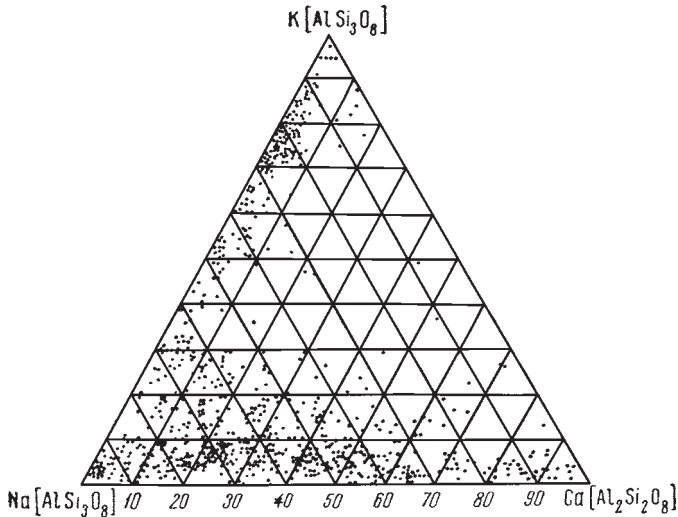


Рис. 346. Диаграмма колебаний химического состава полевых шпатов

Кристаллизуются эти минералы в моноклинной или триклинной сингонии, причем те и другие по морфологическим признакам малоотличимы друг от друга. Рентгенометрические исследования показывают большое сходство в кристаллической структуре всех полевых шпатов (рис. 347).

Много общего мы находим и в физических свойствах этих минералов. Все они имеют преимущественно светлую окраску; относительно низкие показатели преломления; большую твердость (6–6,5); совершенную спайность по двум направлениям, пересекающимся под углом, близким к 90° , и сравнительно небольшие удельные веса (2,5–2,7). По этим признакам они довольно легко отличаются от похожих на них минералов.

В крупнокристаллических массах они наблюдаются в гранитных пегматитах в ассоциации с кварцем, часто крупнокристаллической слюдой и редкими минералами, содержащими летучие компоненты (топаз, берилл, турмалин и др.). В миаролитовых полостях иногда встречаются друзы хорошо образованных крупных кристаллов полевых шпатов.

Соответственно особенностям химического состава полевые шпаты разбиваются на следующие три подгруппы.

А. Подгруппа *натриево-кальциевых* полевых шпатов, называемых плагиоклазами, представляющих

непрерывный при высоких температурах изоморфный ряд $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$; нередко в незначительных количествах в виде изоморфной примеси в них содержится также $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$.

Б. Подгруппа *кали-натриевых* полевых шпатов, которые при высоких температурах также способны давать непрерывные твердые растворы $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, распадающиеся при медленном охлаждении на два компонента существенно калиевых и существенно натриевых (ср. галит-сильвин). Содержание в виде изоморфной примеси $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ обычно совершенно незначительно.

В. Подгруппа редко встречающихся кали-бариевых полевых шпатов, называемых *гиалофанами*, представляющими также изоморфные смеси $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$.

Подгруппа плагиоклазов

Как уже указано, относящиеся к этой подгруппе минералы представляют прекрасно изученный бинарный ряд изоморфных смесей, крайние члены которого носят названия альбит — $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и анортит — $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Согласно данным о природных и искусственных соединениях, существуют все разности непрерывно меняющегося состава от чистого альбита (Ab) до анортита (An).

Классификация минеральных видов этого изоморфного ряда условно дается в табл. 19.

ПЛАГИОКЛАЗЫ — $(100 - n)\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] n\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, где n меняется от 0 до 100. *Плагиоклаз* в переводе с греч. — косораскалывающийся. По сравнению с другими полевыми шпатами, у которых угол между

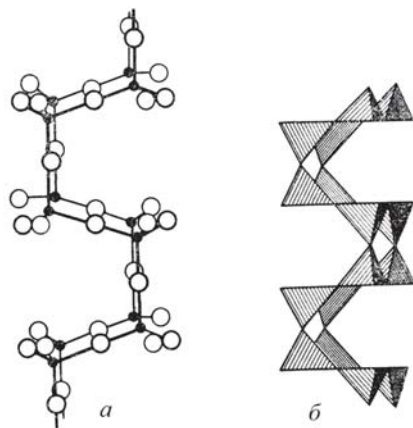


Рис. 347. Основной мотив структуры полевых шпатов в шариковой модели (а) и в полиэдрах (б) — зигзагообразная лента из четверных колец, вырезанная из каркаса.
По Н. В. Белову

Классификация подгруппы плагиоклазов

Минерал	Содержание аноритовой молекулы (An), %	Сингония
Альбит (Ab) — $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	0–10	Триклинная сингония
Изоморфные смеси Ab + An:		Триклинная сингония
Олигоклаз	10–30	»
Андезин	30–50	»
Лабрадор	50–70	»
Битовнит	70–90	»
Анорит (An) — $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	90–100	»

плоскостями спайности (001) и (010) равен 90° или очень близок к этой цифре, у плагиоклазов он меньше — $86^\circ 24' - 86^\circ 50'$. Название «альбит» происходит от лат. *albus* — белый; анорит — от греч. *анортос* — косою (имеется в виду кристаллизация в триклинной сингонии).

Ввиду исключительного значения состава плагиоклазов для систематики изверженных пород Е. С. Федоров предложил очень удобную и наиболее рациональную классификацию с обозначением каждого плагиоклаза определенным номером соответственно процентному содержанию в нем аноритовой молекулы. Так, например, плагиоклаз № 72 представляет изоморфную смесь, содержащую 72 % анорита и 28 % альбита. При этом пренебрегают обычно незначительной изоморфной примесью $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$.

Иногда для общих соображений при систематике изверженных пород удобно придерживаться грубого деления плагиоклазов по их составу, а именно:

- плагиоклазы кислые № 0–30;
- плагиоклазы средние № 30–60;
- плагиоклазы основные № 60–100.

Здесь названия «кислый», «средний», «основной» применены не в обычном смысле: они обусловлены тем, что содержание SiO_2 (кремнекислоты) от альбита к анориту постепенно падает; это можно видеть из сопоставления химических формул конечных членов данного изоморфного ряда.

Химический состав (теоретический) приведен в табл. 20, где показаны содержания Na_2O , CaO , Al_2O_3 и SiO_2 для пяти номеров плагиоклазов.

Почти всегда имеется примесь K_2O , иногда до нескольких процентов. Часты также ничтожные примеси BaO (до 0,2 %), SrO (до 0,2 %), FeO , Fe_2O_3 и др.

Таблица 20

Химический состав и удельные веса плагиоклазов

Состав	Плагиоклазы				
	№ 0	№ 25	№ 50	№ 75	№ 100
Na ₂ O	10,76	8,84	5,89	2,92	—
CaO	—	5,03	10,05	15,08	20,10
Al ₂ O ₃	19,40	23,70	28,01	32,33	36,62
SiO ₂	68,81	62,43	56,05	49,67	43,28
Уд. вес	2,624	2,643	2,669	2,705	2,758

Гомогенные при высоких температурах твердые растворы плагиоклазов, испытывая медленное охлаждение в эндогенных условиях, испытывают ряд структурных превращений. При понижении температуры упорядочение Al и Si по позициям в каркасе чистого альбита является весьма энергетически выгодным процессом, поэтому в изначально гомогенной фазе происходят изменения, которые ведут к обособлению плагиоклаза с малыми номерами. Так происходит постепенный спинодальный распад в нескольких интервалах, с образованием двухфазных пластинчатых структур распада с масштабами выделений от 500 до 5000 Å. Образующиеся при распаде пары фаз отвечают составам с номерами приблизительно № 0–№ 33, № 45–№ 60 и № 65–№ 90. Плагиоклазы с составами вне этих интервалов, как показала электронная микроскопия, также не остаются гомогенными твердыми растворами, но приобретают модулированную тонкую структуру с частичным перераспределением натрия и кальция между по-разному ориентированными в зависимости от номера плагиоклаза плоскопараллельными доменами. Домены, половина которых имеет альбитоподобную структуру, а половина — анортитоподобную, имеют в зависимости от начального состава плагиоклаза поперечный масштаб от 25 до 180 Å. В низкотемпературном (субсолидусном) поведении медленно охлаждавшихся, так называемых «низких» плагиоклазов остается еще много спорного и не до конца объясненного.

Быстро охладившиеся, вулканогенные твердые растворы плагиоклазов метастабильно сохраняют свое гомогенное состояние в течение тысяч лет благодаря эффекту закалки. Такие плагиоклазы называются «высокими».

Сингония триклинная; пинакоидальный в. с. Пр. гр. $P1 (C_1^1)$. Альбит: $a_0 = 8,23$; $b_0 = 13,03$; $c_0 = 7,25$; $\alpha = 94^\circ 03'$; $\beta = 116^\circ 29'$; $\gamma = 88^\circ 09'$. Анортит: $a_0 = 8,18$; $b_0 = 12,89$; $c_0 = 2 \times 7,09$; $\alpha = 93^\circ 13'$; $\beta = 115^\circ 56'$; $\gamma = 91^\circ 12'$ (анортит имеет несколько иную структуру, отличающуюся от альбитовой лишь удвоением одного параметра ячейки из-за другой схемы упорядочения Al и Si).

Облик кристаллов. Хорошо образованные простые кристаллы встречаются относительно редко. Они имеют таблитчатый и таблитчато-призматический облик. Наиболее обычный вид их представлен на рис. 348.

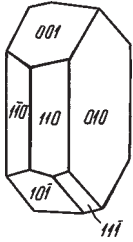


Рис. 348. Кристалл альбита. Угол между (001) и (010) равен $86^{\circ}24'$



Рис. 349. Штриховка на плоскости спайности плагиоклаза как признак полисинтетического двойникования

Простые двойники редки, зато чрезвычайно широко распространены сложные полисинтетические двойники (рис. 349), наблюдаемые нередко невооруженным глазом в виде характерной частой штриховки на плоскостях спайности по (001). В тонких прозрачных шлифах полисинтетические двойники сразу обнаруживаются при скрещенных николях и настолько типичны, что позволяют быстро отличить плагиоклазы от других минералов. Для кристаллов плагиоклаза характерно зональное распределение состава, в большинстве случаев внутренняя область (ядро) кристаллов магматогенных плагиоклазов имеет более основной состав, что соответствует высокой температуре плавления анортита в сравнении с альбитом. Периферия характеризуется более кислым составом.

Агрегаты. Альбит в миаролитовых пустотах среди пегматитов довольно часто наблюдается в виде друз или агрегатов, пластинчатых кристаллов, иногда называемых клевеландитом. Встречаются также зернисто-кристаллические породы, состоящие почти целиком из плагиоклазов. Таковы, например, сахаровидная альбитовая порода, образующаяся нередко метасоматическим путем в пегматитах, анортозиты или лабрадориты Украины, используемые в качестве облицовочного камня, и др.

Цвет белый, серовато-белый, иногда с зеленоватым, синеватым, реже красноватым оттенком. Лабрадоры нередко выглядят темно-серыми до черных благодаря обильным включениям титаномагнетита. **Блеск** стеклянный. Показатели преломления закономерно возрастают от альбита ($N_g = 1,536$, $N_m = 1,529$, $N_p = 1,525$) до анортита ($N_g = 1,588$, $N_m = 1,583$, $N_p = 1,575$). Однако более тонкие особенности кристаллооптики плагиоклазов зависят от структурного их состояния, поэтому следует использовать разные наборы справочных данных для высоких и низких плагиоклазов.

Разновидности, получившие особые названия благодаря некоторым оптическим эффектам, заслуживают подробного описания:

1) *лунный камень* — изредка плагиоклаз (но чаще — кали-натровый полевой шпат), обладающий рассеянным в широком угловом интервале, своеобразным нежно-синеватым отливом или сиянием в объеме, напоминающим лунный свет. Нередко лунные камни и проявляемый ими эффект незаслуженно смешивают с иризацией (см. ниже). Однако природа *адуляресценции* (так называется присущий лунным камням эффект) связана с рассеянием белого света на субмикроскопических точечных, непротяженных дефектах типа микропертитовых вростков, пространственных флуктуаций состава и т. п. Согласно теории Рэля, коротковол-

новое излучение рассеивается сильнее, поэтому отраженный и рассеянный свет будет более голубым, чем исходный;

2) *беломорит*, *перистерит* и другие иризирующие плагиоклазы, как, например, многие *лабрадоры*, обладают узконаправленным ($15\text{--}20^\circ$) приблизительно вдоль оси *b* цветным радужным отблеском, обычно в красивых голубых и синих, реже — в зеленых, желтых и красноватых тонах. Иризация (от греч. *ирида* — радуга) представляет собой особый вид псевдохроматизма, вызываемый интерференцией света на соразмерных длине его волны структурах спинодального распада. Бывает также характерна изредка для некоторых калиевых полевых шпатов, антофиллита и часто для энстатита (бронзита).

3) *солнечный камень*, или *авантюрин*, — кислый плагиоклаз, а также кали-натровый полевой шпат, обладающий красивым искристо-золотистым отливом, обусловленным включениями тончайших чешуек железного блеска (гематита) или биотита.

Твердость 6–6,5. **Спайность** совершенная по {001} и чуть хуже — по {010}. **Уд. вес** непрерывно возрастает от 2,61 (альбит) до 2,76 (анортит).

Диагностические признаки. В более или менее крупных кристаллах и зернах плагиоклазы от похожих на них кали-натровых полевых шпатов можно отличить по косому углу их спайности. Обнаружение параллельной штриховки полисинтетического двойникования является надежным критерием для отличия плагиоклаза от калишпата. Однако внутри ряда плагиоклазов визуально отличить различные минеральные виды друг от друга не представляется возможным без микроскопических исследований.

П. п. тр. плавятся с трудом в стекло, часто окрашивая пламя в желтый цвет (Na). В кислотах не растворяются.

Происхождение и изменение. Плагиоклазы, являющиеся наиболее распространенными из группы полевых шпатов, присутствуют в подавляющем большинстве *изверженных (магматических) и метаморфических пород*. Характерно, что в соответствии со степенью основности породы находится и состав плагиоклазов: в основных породах, т. е. сравнительно бедных кремнеземом (габбро, базальты и др.), распространены богатые кальцием основные плагиоклазы обычно в ассоциации с магнезиально-железистыми силикатами; в более кислых изверженных породах (диоритах, гранитах, кварцевых порфирах и др.) как породообразующие минералы распространены средние и кислые плагиоклазы, нередко совместно с кали-натровыми полевыми шпатами, кварцем и др.

В *пегматитах*, генетически связанных с гранитами и с щелочными интрузивными породами, из плагиоклазов встречается главным образом альбит, развивающийся большей частью позднее, метасоматическим путем в виде мелкозернистых масс преимущественно за счет кали-натровых полевых шпатов. Основные плагиоклазы известны лишь в редко встречающихся пегматитах основных интрузивных пород (габбро). Гранитные

пегматиты, залегающие среди основных пород (габбро, амфиболиты), могут оказаться существенно плагиоклазовыми (олигоклазовыми), без кали-натровых полевых шпатов.

В процессе *регионального метаморфизма* при образовании кристаллических сланцев и жил так называемого альпийского типа развивается преимущественно альбит (богатые кальцием плагиоклазы менее устойчивы).

При гидротермальном изменении плагиоклазы замещаются канкринитом, кальцитом и цеолитами. При выветривании кислые плагиоклазы замещаются галлуазитом, средние и основные — монтмориллонитом и иногда гиббситом. При выветривании горных пород плагиоклазы с течением времени подвергаются полному разложению под действием почвенных вод, содержащих CO_2 , O_2 , гуминовые кислоты и т. д. Щелочи и щелочные земли при этом выносятся и не исключена возможность образования бокситов.

Практическое значение и месторождения. Сплошные скопления плагиоклазов вследствие пониженного содержания в них щелочей редко могут представлять промышленный интерес. Кислые плагиоклазы употребляются для некоторых специфических видов керамики и стекольного производства, в частности, при изготовлении телевизионных трубок.

Плагиоклазы с лунным отливом известны в некоторых пегматитовых жилах *Шайтанки* и *Липовки* (Ср. Урал), а также в *Уточкиной пади* близ Улан-Удэ (Бурятия).

Иризирующие плагиоклазы (альбит-олигоклаз) в значительных количествах присутствуют в слюдоносно-керамических гранитных пегматитах Северной Карелии, в качестве примера можно привести *Слюдяноборское* месторождение в Беломорском районе и *Хетоламбинское* в Лоухском.

Красиво отливающие синим цветом темно-серые или почти черные лабрадориты используются в качестве облицовочного полированного камня. Они добываются на *Головинском* месторождении в Житомирской области на Украине. Эти месторождения были случайно открыты при прокладке дороги в 1835 г. В то время лабрадоровые камни ценились очень высоко. В России амфиболизированные габбро со светлоокрашенным, полупрозрачным, в отличие от украинского, лабрадором, известны в *Кемском* районе (Северная Карелия).

Солнечный и лунный камни, иризирующие полевые шпаты употребляются обычно для изготовления вставок в ювелирные изделия в виде кабошонов.

Прекрасно образованные кристаллы кислого плагиоклаза удается выбить на границе полевошпатовой и кварцевой зон в пегматитовой жиле *Медведка Южная* близ Чупы (Северная Карелия). Пластинчатые до линзовидных кристаллы битовнита и их сростки наблюдаются в составе лапиллей (мелких вулканических бомбочек) вулкана *Большой Толбачик* (Камчатка).

Подгруппа ортоклаза (кали-натриевых полевых шпатов)

Относящиеся сюда кали-натриевые полевые шпаты в зависимости от температуры могут кристаллизоваться в разных модификациях (моноклинной и триклинной). Вследствие того что K^{1+} и Na^{1+} существенно различны друг от друга по размерам ионных радиусов (соответственно: 1,33 и 0,98 Е), образующиеся при высоких температурах твердые растворы при постепенном понижении температуры распадаются, образуя так называемые *пертиты*, обычно представляющие закономерные сростания продуктов распада твердых растворов.

Все это, естественно, обуславливает значительные усложнения в составе и структуре относящихся сюда минеральных видов. Общую их систематику в соответствии с имеющимися данными можно представить в следующем виде.

Моноклинный высокотемпературный ряд:

- санидин — $K[AlSi_3O_8]$;
- натронсанидин — $(K,Na)[AlSi_3O_8]$.

Моноклинный низкотемпературный ряд:

- ортоклаз — $K[AlSi_3O_8]$;
- натронортоклаз — $(Na, K)[AlSi_3O_8]$.

Триклинный ряд:

- микроклин — $K[AlSi_3O_8]$;
- анортоклаз — $(Na,K)(AlSi_3O_8)$.

Таким образом, для соединения $K[AlSi_3O_8]$ существуют прежде всего две моноклинные модификации (санидин, устойчивый при температуре выше 900 °С, и ортоклаз, устойчивый при более низкой температуре) и одна триклинная, но очень близкая к моноклинным, называемая микроклином. Переход от моноклинных модификаций к триклинной является постепенным и протекает чрезвычайно медленно.

САНИДИН — $K[AlSi_3O_8]$. Из примесей большей частью содержит Na_2O , изредка BaO (до 5 %).

Сингония моноклинная; моноклинно-призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/m(C_{2h}^3)$. $a_0 = 8,42$; $b_0 = 12,92$; $c_0 = 7,14$; $\beta = 116^\circ 06'$. Кристаллы бесцветные, прозрачные. Как *высокотемпературный* минерал встречается в виде порфирированных выделений в современных лавах и некоторых эффузивных изверженных породах (в частности, трахитах).

Блеск типичный стеклянный. Показатели преломления, спайность, твердость, удельный вес — такие же, как у ортоклаза (см. ниже). Отличается от ортоклаза по некоторым оптическим константам, главным образом по малому углу оптических осей: у санидина не больше 30°, тогда как у ортоклаза 60–80°.

Впервые был встречен в трахитах на о. Пантеллерия (Италия). Наблюдался также в трахитах и других эффузивных породах на Кавказе, в вулканических выбросах на Монте-Сомма и др.

ОРТОКЛАЗ — $K[AlSi_3O_8]$ или $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. От греч. *ортотклас* — прямораскальывающийся. Действительно, угол между спайностями равен 90° . Бесцветная прозрачная разновидность ортоклаза, нередко псевдоромбоэдрического облика, носит название адуляра. В процессе нагревания при температуре около $900^\circ C$ переходит в санидин — модификацию, отличающуюся по некоторым оптическим константам.

Химический состав. Для чисто калиевой разновидности: K_2O — 16,9 %, Al_2O_3 — 18,4 %, SiO_2 — 64,7 %. Часто присутствует Na_2O в количестве нескольких процентов, иногда превышая содержание K_2O (натронортотклас). Примеси: BaO , FeO , Fe_2O_3 и др.

Сингония моноклинная; моноклинно-призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/m(C_{2h}^3)$. $a_0 = 8,60$; $b_0 = 13,06$; $c_0 = 7,19$. Облик кристаллов чаще всего призматический (рис. 350). Господствующие грани призмы $\{110\}$ обычно сочетаются с гранями пинакоидов $\{010\}$, $\{001\}$, иногда $\{101\}$, $\{201\}$ и др. Прозрачные или полупрозрачные кристаллы адуляра обладают характерной формой, изображенной на рис. 351. Двойники простые довольно часты. Плоскостью срастания чаще всего служит (010) , а двойниковой осью является $\pm(010)$ — двойниковые по карлсбадскому закону (рис. 352). При этом грань (001) одного индивида иногда сливается с гранью другого индивида в одну плоскость (рис. 352, справа). Различие между ними устанавливается лишь по блеску и направлениям спайности. Изредка наблюдается бавенский — с двойниковой плоскостью (021) (рис. 353) — и другие законы двойникования (рис. 354).

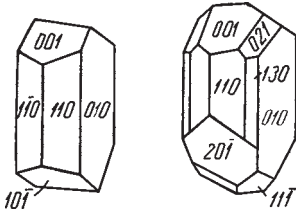


Рис. 350. Кристаллы калиевого полевого шпата

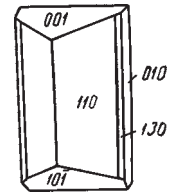


Рис. 351. Кристалл адуляра

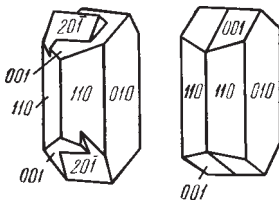


Рис. 352. Двойники по карлсбадскому закону

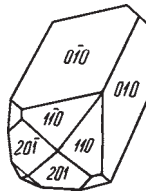


Рис. 353. Двойники по бавенскому закону

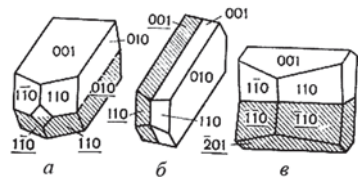


Рис. 354. Двойники калиевых полевых шпатов: а — по манебахскому; б — по альбитовому и в — по периклиновому законам

Цвет. Обычные непрозрачные ортоклазы обладают кремовым, телесным, светло-розовым, желтовато-серым, буровато-желтым, красновато-белым, иногда мясо-красным цветом. **Блеск** стеклянный, особенно у адуляра.

Твердость 6–6,5. **Спайность** совершенная по {001} и {010} под углом 90°.

Диагностические признаки. Макроскопически ортоклазы довольно легко узнаются по желтоватым и красноватым светлым окраскам, высокой твердости и углу между спайностями. Правда, отличить его от не менее распространенного микроклина аналогичной окраски на глаз (без микроскопического изучения) невозможно.

Происхождение. Ортоклаз, как и другие кали-натриевые полевые шпаты, встречается главным образом в *кислых*, частью в *средних* по кислотности *изверженных* породах.

В *гранитных* пегматитах ортоклаз по сравнению с микроклином относительно редок. Так же как и микроклин он в более поздние стадии пегматитового процесса подвергается альбитизации, т. е. замещению альбитом. При процессах выветривания под влиянием действия поверхностных агентов (O_2 , CO_2 , H_2O и др.) ортоклаз, микроклин и другие полевые шпаты подвергаются каолинизации. Остаточные продукты выветривания в виде каолиновых глин накапливаются в коре выветривания или размываются текущими водами. В условиях тропического или субтропического выветривания, как уже указывалось, могут возникать бокситы и другие продукты латеритного выветривания.

О практическом значении ортоклазовых пород сказано ниже, при описании микроклина.

МИКРОКЛИН — $K[AlSi_3O_8]$. От греч. *микроклин* — незначительно отклоненный: угол между плоскостями спайности (010) : (001) отличается от прямого угла всего на 20'.

Химический состав аналогичен составу ортоклаза. Почти всегда содержит Na_2O в существенных количествах. Кроме того, в зеленых разновидностях микроклина устанавливаются чаще, чем в обычных микроклинах и ортоклазах, примеси Rb_2O (иногда до 1,4 %) и Cs_2O (до 0,2 %).

Сингония триклинная; пинакоидальный в. с. Пр. гр. $P1(C_2)$. Двойники имеют такой же вид, как у ортоклаза. Весьма характерны тонкие полисинтетические и решетчатые двойники, наблюдаемые в отдельных зернах под микроскопом при скрещенных николях. **Агрегаты.** В пегматитовых жилах часто наблюдается в виде необычайно крупнокристаллических агрегатов, легко раскалывающихся при ударе по плоскостям спайности. Размеры индивидов, устанавливаемых по спайности, нередко измеряются десятками сантиметров, иногда даже метрами. Часто встречается также в виде друз хорошо образованных кристаллов.

Цвет микроклина обычно такой же, как ортоклаза. Встречается, однако, разновидность интенсивного зеленого цвета, называемая *амазонитом*.

Эта окраска, вызванная, по противоречивым гипотезам, ничтожными примесями Pb, Rb или Nb, бывает неоднородной, приуроченной нередко к периферии кристаллов, или распространяется внутрь их в форме жилков, линзочек или неправильной формы пятен, иногда в соседстве с прожилками белого кварца. **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности слегка перламутровый.

Твердость 6–6,5. **Спайность**, так же как у ортоклаза, совершенная по (001) и (010). **Уд. вес** 2,54–2,57.

Диагностические признаки. По внешним признакам микроклин неотличим от ортоклаза. В тонких шлифах под микроскопом легко узнается по характерному решетчатому строению отдельных индивидов, хорошо наблюдаемому при скрещенных николях, а нерешетчатый микроклин — по оптическим константам.

Происхождение и месторождения. По сравнению с ортоклазом гораздо шире распространен в *интрузивных кислых* и *щелочных* породах (гранитах, гранодиоритах, сиенитах и др.). Главным минералом он является также в *пегматитовых* образованиях. В них широко развиты микроклин-пертиты, в которых выделения альбита как продукта распада твердого раствора располагаются в микроклиновой среде, обладающей иногда решетчатым строением. Для пертитов, образовавшихся в процессе распада (микропертиты), характерны малые размеры вростков альбита, наблюдаемых обычно под микроскопом. При повышенной активности воды, что характерно для режима кристаллизации расплава в пегматитах, температура плавления заметно понижается и кривая солидуса пересекает купол распада на диаграмме смесимости кали-натровых полевых шпатов. В этом случае в равновесии находятся два полевых шпата, которые растут совместно. Альбит в таких условиях дает достаточно крупные выделения в преобладающем калиевом полевоом шпате, образуются пертиты роста. Пертитовые вростки альбита в таких образованиях, например в амазоните, нередко заметны на глаз или выделяются на полированных штуфах.

Из спутников микроклина чаще других встречаются кварц, альбит, иногда нефелин (в щелочных нефелиновых пегматитах) и слюды. Распространены оригинальные закономерные (топотаксические) срастания микроклина с кварцем, носящие название «еврейского камня» или «письменного гранита».

В России, на северо-западе Европейской ее части (*Приладожская* и *Северо-Карельская* пегматитовые провинции) месторождения высокосортных полевых шпатов (как керамического сырья) представлены секущими и пластовыми пегматитовыми жилами в гнейсах, содержащими, кроме микроклина и плагиоклаза, кварц, мусковит, местами биотит. Высоким качеством отличаются также пегматиты на Ср. Урале, залегающие среди нефелиновых сиенитов.

Известные месторождения амазонита (как поделочного камня) распространены в *Ильменских горах*, где он был открыт еще в 1784 г. Здесь амазонит встречается в довольно крупных массах, местами густо-окрашенных в зеленый, местами в голубовато-зеленый, яблочно-зеленый, изредка в бирюзовый и другие оттенки с переходами в желтовато-серый и желтый. Месторождения высококачественного амазонита известны в *Кейвах* (Кольский полуостров).

Прозрачный желтого цвета железистый ортоклаз ювелирного качества известен на острове *Мадагаскар*.

Применение полевых шпатов основано на их свойстве при сравнительно невысоких температурах плавления (1100–1300 °С) давать стекло, которое с прибавками каолина и кварца при застывании образует плотную белую, слегка просвечивающую массу, называемую фарфором, идущим на изготовление посуды, а также глазури и эмалей. В значительных массах кали-натриевые полевые шпаты употребляются для изготовления так называемого электрического фарфора, связующих масс для точильных камней и обсыпки для сварочных электродов. Особо чистые сорта идут на изготовление искусственных фарфоровых зубов, специальных опалесцирующих стекол, а также для других целей.

Амазонит, окрашенный в красивый зеленый цвет, употребляется для изготовления украшений и разных поделок (ваз, шкатулок, пепельниц и пр.).

АНОРТОКЛАЗ — $(\text{Na},\text{K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. **Сингония** триклинная. От греч. *анортоклаз* — не ортоклаз (т. е. аналогичен только по виду). В виде примеси часто содержит CaO (иногда до нескольких процентов). Название «анортоклаз» присвоено триклинным полевым шпатам, в которых содержание Na_2O преобладает над содержанием K_2O . В литературе нередко можно встретить применение этого названия в более широком смысле, включающем вообще все моноклинные полевые шпаты, в том числе и микроклин (независимо от содержания Na_2O).

По физическим свойствам сходен с микроклином. От последнего отличается лишь по оптическим константам. **Уд. вес** 2,56–2,60. При нагревании легко переходит в моноклинную модификацию, по охлаждении вновь становится триклинным.

Встречается в богатых натрием вулканических породах. Первоначально был установлен в андезитовых лавах на о. Пантеллерия (Италия).

Подгруппа гиалофана

К этой подгруппе относятся кали-бариевые полевые шпаты, кристаллизующиеся в моноклинной сингонии. Они представлены изоморфными смесями ряда $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Кроме того, в их состав входят в небольших количествах $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$.

Установленные до сих пор минеральные виды не полностью представляют этот ряд. Известны гиалофаны с содержанием молекулы $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$

до 35 %, в одном случае — около 50 % и, наконец, представители близких к чисто бариевому моноклинному полевому шпату, названному цельзианом.

ГИАЛОФАН — $(50 \% - n)K[AlSi_3O_8] \cdot (50 \% + n) Ba[Al_2Si_2O_8]$, где $n = 0-30 \%$. В виде примесей устанавливаются Na_2O , CaO , иногда SrO и др. В изодиморфной серии ортоклаз ($K[AlSi_3O_8]$)—*цельзиан* ($Ba[Al_2Si_2O_8]$) наблюдается смена структурного состояния от симметрии ортоклаза $C2/m(C_{2h}^3)$ к $I2/c(C_{2h}^6)$ при содержании цельзиановой молекулы 80 % мол. Следовательно, к гиалофанам, строго говоря, следует относить индивиды с составом, соответствующим приведенной формуле. При $n < 30 \%$ имеем Ва-ортоклаз, а при $n > 30 \%$ — цельзиан. Нередко ко всем барийсодержащим калиевым полевым шпатам применяется термин гиалофаны, что не вполне оправдано.

Сингония моноклинная. Кристаллы гиалофанов аналогичны кристаллам ортоклаза (адуляра). Двойники те же. Тожественны и их кристаллические структуры, что обуславливается близостью ионных радиусов катионов K^{1+} и Ba^{2+} (1,33 и 1,38 Å). Замене ионов K^{1+} ионами Ba^{2+} отвечает эквивалентная замена Si^{4+} на Al^{3+} по схеме изоморфизма, формально аналогичной плагиоклазовой.

Кристаллы водяно-прозрачные, иногда серые с желтоватым, зеленоватым или голубоватым оттенком, реже красные. Встречаются в виде друз в пустотах или в виде прожилков. **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый.

Твердость 6–6,5. **Спайность** такая же, как у ортоклаза. **Уд. вес** 3,01–3,32 (последняя цифра для гиалофана с 30 % $Ba[Al_2Si_2O_8]$). П. п. тр. плавятся с большим трудом. В кислотах не растворяются. От ортоклаза могут быть отличены по присутствию бария и явно повышенному удельному весу, а также по оптическим константам.

Ортоклазы, содержащие в небольших количествах барий, встречаются в магматических изверженных породах. Богатые барием разности наблюдались в контактово-метасоматических месторождениях. Найдены в районе р. *Слюдянки* (Южное Прибайкалье) во флогопито-кальциевых жилах, где они в виде серых кристаллов ассоциируют с диопсидом, скаполитом и кальцитом или непосредственно развиваются метасоматическим путем по розовому ортоклазу.

ЦЕЛЬЗИАН — $Ba[Al_2Si_2O_8]$. Содержание BaO обычно колеблется от 34 до 42 %. Сингония моноклинная. Пр. гр. $I2/c(C_{2h}^6)$. Структура цельзиана (как и анортита от альбита) несколько отличается от структуры ортоклаза, что выражается удвоением ячейки. Эта особенность передается нестандартным аспектом пространственной группы (C_{2h}^6), для сохранения единства описания изменений параметров решетки в этом изодиморфном ряду. Встречается в виде хорошо образованных кристаллов короткопризматического ортоклазового облика, иногда богатых гранями. Известны и длиннопризматические формы. Двойники — по манебахско-

му, бавенскому и карлсбадскому законам. Наблюдался также в сплошных зернистых массах.

Цвет прозрачный, бесцветный или просвечивающий. Иногда имеет аллохроматическую красную или черную окраску, обусловленную примесями окиси железа или окислов марганца. **Блеск** стеклянный. **Твердость 6**. **Спайность** такая же, как у ортоклаза. **Уд. вес** 3,32–3,37.

Наблюдался в контактово-метасоматических месторождениях, так же как и гиалофаны, в *Якобсберге* (Швеция), на полуострове *Карнарвон* в Уэльсе (Англия) в ордовикской песчано-сланцевой толще с прослоями туфов марганцевых руд и в других местах.

2. Группа скаполита

Эта замечательная по широкому изоморфизму группа минералов имеет много общего по химическому составу с группой плагиоклазов. В отличие от последних здесь мы имеем наличие дополнительных анионов в виде Cl^{1-} , $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$, иногда Fe^{1-} и OH^{1-} . Не исключается также присутствие анионов $[\text{HSO}_4]^{1-}$, $[\text{HCO}_3]^{1-}$. Соответственно этому общий заряд в кристаллических структурах уравнивается вхождением дополнительных катионов Na^{1+} и Ca^{2+} .

Так же как и в ряду плагиоклазов здесь по мере изменения состава, очевидно, происходит замена $\text{NaSi}-\text{CaAl}$. Имеют место и взаимные соотношения между анионами Cl , более тесно связанными с натриевыми разновидностями, и группами $[\text{CO}_3]$ и $[\text{SO}_4]$, характерными для более богатых кальцием разновидностей. При этом замещения по схеме $\text{NaCl}-\text{Ca}[\text{CO}_3, \text{SO}_4]$ могут происходить независимо от замещений в каркасе, что усложняет картину изоморфизма в этой группе.

Конечные члены этого ряда представлены чисто натриевым минеральным видом — *мариалитом* (Ma) и чисто кальциевым — *мейонитом* (Me). Для разновидностей промежуточного состава принята такая же классификация, как и для плагиоклазов (по процентному содержанию мейонитовой молекулы). Скаполит обозначает группу в целом, не являясь названием минерального вида.

Вполне естественно, что в соответствии с изменением химического состава минералов этой группы закономерно меняются и их физические свойства.

МАРИАЛИТ — $\text{Na}_4[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_3\text{Cl}$ и **МЕЙОНИТ** — $\text{Ca}_4[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]_3[\text{CO}_3, \text{SO}_4]$.

Групповое название происходит от греч. *скапос* — столб, посох и *литос* — камень. Наименование, очевидно, присвоено в связи с формой кристаллов. Разновидность: *глауколит*, или главколит (не следует смешивать с глауконитом — гидросиликатом Fe и K), синего цвета, имеющий средний состав. В прежней литературе существовало много названий *других* разновидностей, являющихся по существу синонимами.

Химический состав. Количество SiO_2 падает по мере увеличения мейонитовой молекулы от 56 до 47 %; соответственно падают и содержания Na_2O и Cl , а CaO и CO_2 — увеличиваются.

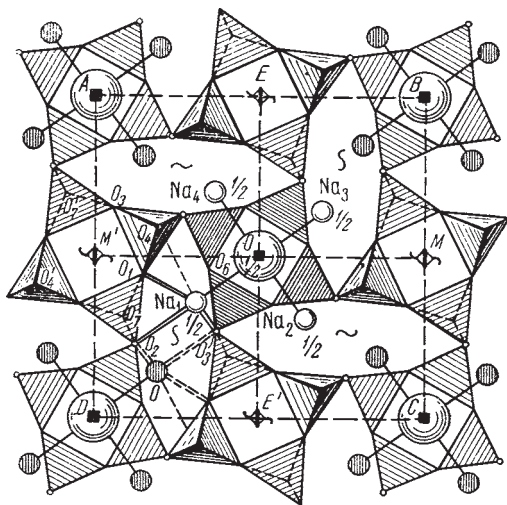


Рис. 355. Кристаллическая структура скаполита в проекции вдоль оси c . Крупные шары — Cl^- , меньшие шары — Na^+ или Ca^{2+} . Маленькие полые кружочки в вершинах четверных колец осей A, B, C, D и O изображают ионы кислорода, связывающие кольца

мейониту в соответствии с правилом изоляции алюминия в тетраэдрах происходит его единственно возможное размещение через один тетраэдр с кремнием. Такое упорядочение сказывается на симметрии структуры.

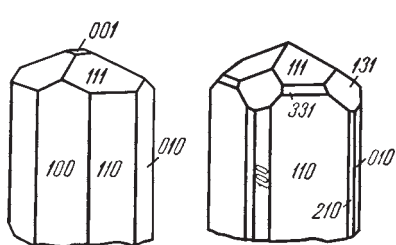


Рис. 356. Кристаллы скаполита

кристаллы имеют призматический облик и обычно вытянуты по направлению вертикальной оси (рис. 356). Наиболее распространены грани призм $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{210\}$, притупленных гранями дипирамид $\{111\}$, $\{131\}$, $\{331\}$, а также $\{101\}$ и др. Кристаллы встречаются лишь в друзовых пустотах, а в массе породы он развивается

в виде неправильных зерен или зернистых агрегатов, иногда образуя сплошную скаполитовую породу.

Цвет. Скаполиты в вулканических породах обычно бесцветны, образующиеся же в кристаллических сланцах и известняках, наоборот, непрозрачны, окрашены в серый, иногда густой голубой (глауколит), реже красный цвет. Мариалиты из пегматитов имеют розовый или фиолетовый цвет до светло-коричневого и желтого, иногда проявляя заметный дихроизм.

Блеск стеклянный, на плоскостях спайности с перламутровым отливом. $N_m = 1,550-1,595$ и $N_p = 1,540-1,556$ (возрастают по мере увеличения мейонитовой молекулы).

Сингония тетрагональная; тетрагонально-дипирамидальный в. с. L^4PC . Пр. гр. $I4/m(C_{4h}^5)$. $a_0 = 12,06$; $c_0 = 7,51$ — для чистого мариалита; $a_0 = 12,17$; $c_0 = 7,65$ — для мейонита; симметрия понижается до $P4_2/n(C_{4h}^1)$ у промежуточных составов. **Кристаллическая структура.** Для скаполита характерны сложные кольца из четырех тетраэдров с вершинами, попеременно обращенными то вверх, то вниз. Эти кольца образуют колонки параллельно оси c кристалла. На рис. 355 изображена проекция тетраэдрического каркаса на плоскость (001) . Внутри него существуют пространства для катионов Na^+ и Ca^{2+} , а также большие полости для анионов Cl^- , $[\text{SO}_4]^{2-}$ или $[\text{CO}_3]^{2-}$.

При переходе от мариалита к

Облик кристаллов. Встречающиеся кристаллы имеют призматический облик и обычно вытянуты по направлению вертикальной оси (рис. 356). Наиболее распространены грани призм $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{210\}$, притупленных гранями дипирамид $\{111\}$, $\{131\}$, $\{331\}$, а также $\{101\}$ и др. Кристаллы встречаются лишь в друзовых пустотах, а в массе породы он развивается

Твердость 5–6. Хрупкий. **Спайность** по {100} ясная и по {110} несовершенная; часто проявляется ступенчато. Излом неровный. **Уд. вес** возрастает к мейниту от 2,61 до 2,75.

Диагностические признаки. Скаполиты от похожих на них полевых шпатов отличаются по явнотетрагональной форме кристаллов, по слабо выраженной спайности (по тетрагональной призме) и несколько меньшей твердости.

П. п. тр., выделяя летучие составные части, вспучиваются и затем плавятся в белое пузыристое стекло. В HCl отчасти разлагаются — тем легче, чем больше содержат мейонитовой молекулы. При этом кремнезем выделяется не в виде студня, а в виде иловатого осадка.

Происхождение и месторождения. Как продукты *пневматолитовых* процессов скаполиты встречаются в пустотах вулканических пород в виде друз хорошо образованных бесцветных кристаллов. Мариалит изредка наблюдается в миароловых пегматитах совместно с турмалином, топазом, бериллом и апатитом, он образуется из *флюидной фазы* на последнем этапе пегматитового процесса и выполняет пустоты. Мариалит и мейонит нередко наблюдаются в *контактово-метасоматических* месторождениях на границе интрузивов кислых и щелочных пород с известняками и доломитами. Ассоциируют с гранатами, пироксенами, иногда апатитом и др. Довольно часто наблюдаются явления замещения скаполитами других минералов, особенно плагиоклазов. При этом подмечено, что, как правило, скаполиты имеют более основной состав, чем плагиоклазы (Na_2O частично выносятся). Иногда сопровождаются цеолитами.

Давно известны находки скаполитов во многих флогопитовых месторождениях по р. *Слюдянке* (Южное Прибайкалье). Обычно ассоциируют с диопсидом и кальцитом в составе кальцифиров. Иногда отдельные кристаллы мейонита достигают 0,5 м длину. Цвет их обычно бледный соломенно-желтый или грязно-зеленый. Образовались они здесь метасоматическим путем при реакциях пегматитов с известняками. Здесь же были обнаружены в сплошных массах мариалиты, окрашенные в голубой, серовато-синий или синеvато-фиолетовый цвет.

Мейонит характерен для кварц-двупироксеновых плагиосланцев *Алданского* щита и других метаморфических пород преимущественно основного состава от зеленосланцевой до гранулитовой фаций метаморфизма. Розово-фиолетовым непрозрачным мариалитом, под воздействием низкотемпературных гидротерм в условиях ретроградного метаморфизма, замещен плагиоклаз (андезин) в полосчатых амфиболитах, вмещающих пегматитовую жилу на *Климовском* участке месторождения керамического сырья близ пос. Чкаловский (Северная Карелия). Крупнокристаллические массы бледно-розового мейонита слагают мощную жилу в зоне контакта гранитогнейсов и мраморов на острове *Пусунсаари* близ Питкяранты (Северное Приладожье).

Весьма значительное распространение скаполитов было обнаружено в скарновых магнетитовых месторождениях *Приангарья*, *Южной Якутии* и *Кустанайской* области (Казахстан). Здесь скаполиты принимают участие не только в составе метасоматически измененных вмещающих пород, но и в самих магнетитовых рудах. Кристаллы мариалита ювелирного качества известны в пегматитовом месторождении *Кукурт* на Восточном Памире (Таджикистан).

Скаполиты сравнительно легко подвергаются вторичным изменениям, особенно при выветривании. В псевдоморфозах по скаполитам наблюдались хлориты, эпидот, пренит, цоизит, альбит, слюды и другие минералы. В процессе выветривания за счет скаполитов образуются каолиновые глины.

3. Группа лейцита

Здесь, кроме лейцита и поллуцита, рассмотрим очень близкий к лейциту по ряду свойств анальцит, содержащий воду цеолитного характера.

ЛЕЙЦИТ — $K[AlSi_2O_6]$ или $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$. Название происходит от греч. *лейкос* — светлый. Является порообразующим минералом в некоторых богатых щелочами и относительно бедных кремнеземом эффузивных породах (лейцитовых базальтах, фергуситах, фонолитах, трахитах и др.).

Химический состав. K_2O — 21,5 %, Al_2O_3 — 23,5 %, SiO_2 — 55,0 %. В виде примесей присутствуют в незначительных количествах Na_2O , CaO , H_2O .

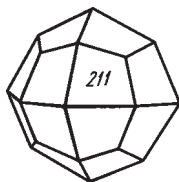


Рис. 357. Кристалл лейцита

Сингония. Обладает диморфизмом. При температуре выше 620 °С устойчива кубическая модификация, ниже этой температуры лейцит претерпевает полиморфное превращение в тетрагональную модификацию. **Облик кристаллов** чрезвычайно характерен: наблюдается в виде хорошо образованных со всех сторон полиэдрических кристаллов — тетрагон-триоктаэдров (рис. 357). Характерные формы: {211}, редко {110} и {100}. Поверхность

граней матовая; иногда на них устанавливается двойниковая штриховка. Двойники по (100). Изредка наблюдается в виде зернистых агрегатов.

Цвет. Бесцветный, белый с сероватым или желтоватым оттенком; часто также пепельно-серый. **Блеск** в изломе стеклянный, жирный. $N_g = 1,509$ и $N_p = 1,508$.

Твердость 5–6. Хрупок. **Спайность** отсутствует. Излом раковистый. **Уд. вес** 2,45–2,50.

Диагностические признаки. Весьма характерны форма кристаллов и светлая окраска, а под микроскопом — оптические аномалии и низкий показатель преломления.

П. п. тр. не плавится. В HCl растворяется с выделением порошковатого кремнезема.

Происхождение и месторождения. Лейцит является типичным высокотемпературным *магматическим* минералом, образующимся при затвердении лав, богатых щелочами (главным образом K_2O) и бедных SiO_2 . Поэтому совместно с кварцем он не наблюдается. Обычно с ним ассоциируют щелочные пироксены (эгирин или эгирин-авгит), нефелин и др. В виде отдельных кристаллов встречается также в вулканических выбросах — пеплах и туфах. Встречается и в интрузивных высококальциевых основных и ультраосновных породах.

Под воздействием позднейших процессов нередко наблюдаются явления химических превращений. Известны псевдоморфозы ортоклаза и серицита (калиевой слюды) по кристаллам лейцита. Иногда они замещаются также нефелином и альбитом и притом в различных количественных соотношениях. Такие псевдоморфозы носят название псевдолейцита, или эпилейцита. Нередки случаи превращения лейцита в анальцим при реакциях с натрийсодержащими растворами. Этот процесс широко развивается также в почвах с переходом калия в раствор. В связи с этим становится понятным плодородие почв, образующихся на лейцитсодержащих породах.

В России лейцитсодержащие породы имеются в *Маймеча-Котуйской* провинции (Красноярский край). Лейцит отмечен и в базальтах мыса *Дежнева* (Чукотка). Входит в состав богатых калием интрузивных оливин-пироксен-полевошпатовых пород — фергуситов и шонкинитов, встречающихся на *Алдане* (Восточная Сибирь).

В значительных количествах в виде крупных и мелких кристаллов лейцит содержится в лавах на *Монте-Сомма* (Везувий). Эпилейцитовые эффузивные породы были встречены в Казахстане на р. *Ишим*, в Армении и в других местах.

Практическое значение. В некоторых странах, например в Италии, лейцитовые породы разрабатываются как минеральное сырье для получения калиевых продуктов и металлического алюминия. Следует иметь в виду, что лейцит по сравнению с ортоклазом содержит меньше SiO_2 и больше Al_2O_3 .

АНАЛЬЦИМ — $Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$ или $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$. *Анальцис* по-гречески — бессильный. Название было дано за его свойство лишь слабо электризоваться при трении.

Химический состав (в %): Na_2O — 14,07, Al_2O_3 — 23,29, SiO_2 — 54,47, H_2O — 8,17. Установлена также разновидность, богатая K_2O (до 5,5 %). В небольших количествах иногда содержатся CaO и MgO .

Сингония кубическая; гексаоктаэдрический в. с. Пр. гр. $Ia\bar{3}d(O_h^{19})$. $a_0 = 13,71$. Кристаллизуется точно в таких же формах, как и лейцит (см. рис. 357). Реже встречаются кубические кристаллы, притупленные на углах гранями тетрагонтриоктаэдра (рис. 358). Наблюдается также в зернистых агрегатах, в виде друз кристаллов в пустотах, кристаллических корочек и жеод.

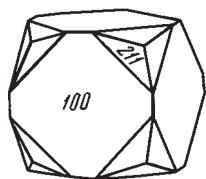


Рис. 358. Кристалл
анальцима

Цвет. Бесцветный, белый с сероватым, красноватым или зеленоватым оттенком, иногда мясо-красный (благодаря пигментации окисью железа). **Блеск** стеклянный. $N = 1,489-1,479$.

Твердость 5–5,5. Хрупок. **Спайность** практически отсутствует, иногда заметна по $\{001\}$. **Уд. вес** 2,2–2,3.

Диагностические признаки. От похожего на него лейцита отличается прежде всего по составу, более

низкой твердости, более низкому показателю преломления и по поведению п. п. тр.

П. п. тр., в отличие от лейцита, легко сплавляется в прозрачное стекло. При нагревании легко выделяет воду и мутнеет (у лейцита этого не наблюдается). В HCl вполне разлагается с образованием в воде осадка иловатого кремнезема.

Происхождение и месторождения. Аналогично цеолитам анальцим обычно встречается как продукт *низкотемпературной гидротермальной* деятельности, связанной с последними стадиями магматических процессов. Часто образование его происходит при температуре, по всей вероятности, ниже 100°C .

В редких случаях образуется, по-видимому, как первичный минерал при кристаллизации магмы, богатой Na и H_2O , находившейся под большим давлением. В так называемых тешенитах (анальцимовых габбро) он, являясь единственным алюмосиликатом натрия, кристаллизуется самым последним в промежутках между ранее выделившимися силикатами. Таковы, например, тешениты *Кавказа*.

В *пегматитах* щелочных пород, богатых натрием (нефелиновых сиенитов), он наблюдается в числе последних гидротермальных минералов, замещающей большей частью нефелин.

В России большой известностью пользуются крупные кристаллы анальцима из месторождений исландского шпата в басс. р. *Нижняя Тунгуска* (Эвенкия, Средняя Сибирь), где анальцим в ассоциации с кальцитом и цеолитами расположены в пустотах и трещинах среди покровов основных пород (траппов). С базальтами связаны находки анальцима на *Северном Тимане*. Анальцим обнаруживается в щелочных пегматитах *Ильменских гор* (Ю. Урал), *Хибинского* и *Ловозерского* массивов нефелиновых сиенитов (Кольский полуостров).

Крупные прозрачные кристаллы находятся в вулканических туфах на *Циклоповых островах* близ Катаньи (Сицилия). В виде новообразований анальцим возникает иногда и при экзогенных процессах. Его находят, например, в почвах, образовавшихся на месте лейцитовых пород, изредка в осадочных породах.

ПОЛЛУЦИТ — $\text{Cs}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$. Синоним: поллукс. В настоящее время известны промышленные скопления этого минерала, единственного пока по богатству цезием.

Химический состав непостоянен. Практически всегда содержит натрий и воду в результате изоморфного смешения с анальцитом. Содержание Cs_2O достигает 30–32 %. Чистый поллуцит является аналогом лейцита.

Следовательно, изоморфные смеси образуются между безводным и водным силикатами: $\text{Cs}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] - \text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. В незначительных количествах присутствуют также Rb_2O , K_2O и Tl_2O_3 .

Сингония кубическая; гексаоктаэдрический в. с. Пр. гр. $Ia\bar{3}d(O_h^{10})$. $a_0 = 13,69$. **Кристаллическая структура** аналогична структуре анальцита. **Облик кристаллов.** Ясно образованные кристаллы встречаются в пустотах, но вообще редки. Представляют комбинацию {100} и {210}. Чаше наблюдается в виде жилок или сплошных масс.

Цвет. Бесцветный прозрачный, до белого и серого. **Блеск** типичный стеклянный. $N = 1,524 - 1,506$.

Твердость 6,5. **Спайность** практически отсутствует. Излом раковистый. **Уд. вес** 2,86–2,90.

Диагностические признаки. Встречается в ассоциации с литиевыми минералами в виде стекловидных масс, похожих на кварц, от которого легко отличается по оптическим свойствам (в порошке под микроскопом изотропен). Цезий легко устанавливается спектральным анализом. Для поллуцита очень характерны также многочисленные тонкие прожилки вторичных минералов белого, серого, сиреневого и розового цвета.

П. п. тр. тонкие осколки закругляются по краям; плавится в белую эмаль, причем пламя окрашивается в красновато-желтый цвет. При накаливании становится мутным (теряет воду). В HCl при нагревании растворяется с трудом с выделением порошкового кремнезема; раствор с хлористой платиной дает обильный осадок двойной хлористой соли цезия и платины.

Происхождение и месторождения. Как гидротермальный минерал встречается в миаролитовых пустотах в гранитных пегматитах. Парагенетически связан с литиевыми силикатами (петалитом, лепидолитом), литиевыми фосфатами (амблигонитом), кварцем и другими минералами. В сплошных массах поллуцита наблюдаются многочисленные тончайшие белые прожилки каолиноподобных продуктов его разрушения.

Первоначально поллуцит был установлен в пустотах среди гранитов на о. Эльба (Италия). На территории России поллуцит присутствует с альбитом, лепидолитом, монтебразитом, эльбаитом и сподуменом в редкометалльных жилах *Воронье-Тундровского* пегматитового поля (Кольский полуостров). Крупные выделения известны в литиевых пегматитах месторождения *Кара-Адыр* (Тува). Кроме того, поллуцит известен в пегматитах *Малханского* хребта в Забайкалье и в др. местах.

Крупнейшим месторождением поллуцитовых руд являются залегающие в докембрийских гнейсах гранитные пегматиты *Берник-Лейк* в Манитобе (Канада). В значительных скоплениях он был обнаружен в районе

лепидолитовых месторождений *Карибиб* (Юго-Западная Африка). Описан также в месторождениях *Варутреск* (Швеция), *Геброн* (США) и других местах.

Практическое значение. Поллуцит является важнейшим источником получения солей цезия, используемых для различных целей в лабораторной и аналитической практике. Очень важно применение цезия для светочувствительных автоматических электроаппаратов и для разрядных ламп. Благодаря цезиевым фотоэлементам была технически разрешена проблема передачи изображений на расстояние (телевидение) и пр.

4. Группа нефелина

Здесь относятся еще более бедные кремнеземом алюмосиликаты типа $R[\text{AlSiO}_4]$, где $R = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$. Кристаллизуются они в гексагональной сингонии. $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ и $\text{K}[\text{AlSiO}_4]$ при высоких температурах образуют непрерывный ряд твердых растворов. Здесь рассмотрим один нефелин.

НЕФЕЛИН — $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$, или, приближенно, — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Название происходит от греч. *нефели* — облако (при разложении в крепких кислотах дает облаковидный кремнезем). Нередко является породообразующим минералом в щелочных изверженных породах, богатых натрием.

Химический состав точно не отвечает формуле. SiO_2 всегда содержится в некотором избытке (до 12 %), что связано с заменой некоторого количества ионов натрия на вакансии с сопряженным замещением алюминия ионом кремния по схеме: $?\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Na}^{1+} \text{Al}^{3+}$. Содержание K_2O молекулы также колеблется, так как нефелин образует ограниченный изоморфный ряд с *кальсилитом* $\text{K}[\text{AlSiO}_4]$. Кроме того, устанавливаются примеси CaO (до 0,5–7 %), иногда Fe_2O_3 , Cl и H_2O .

Сингония гексагональная; гексагонально-пирамидальный в. с. L^6 . Пр. гр. $P6_3 (C_6^6)$. $a_0 = 10,05$; $c_0 = 8,38$. **Кристаллическая структура** основана на алюмокремнекислородном каркасе, подобном каркасу тридимита, но слегка деформированном. Дальнейшее понижение симметрии связано с упорядоченным распределением катионов натрия и калия по пустотам каркаса. Алюминий и кремний также упорядочены, располагаясь в тетраэдрах через один. Две трети ионов алюминия в структуре расположены иначе, чем одна треть, что сказывается на технологическом процессе извлечения окиси алюминия из нефелина; одна треть Al труднее переходит в раствор. Замечательно также, что при разложении его в природных условиях две трети ионов алюминия образуют натролит, а одна треть — каолинит или гиббсит.

Облик кристаллов призматический, короткостолбчатый (рис. 359) или толстотаблитчатый. Главное развитие имеют призма $\{10\bar{1}0\}$ и пинакоид $\{0001\}$, а также грани пирамиды $\{10\bar{1}1\}$ и призмы $\{11\bar{2}0\}$. Простые по внешнему виду формы кристаллов нефелина в действительности нередко представляют двойниковые сростки (с неправильными границами),

о чем свидетельствуют фигуры вытравления и штриховатость граней (см. рис. 359). Кристаллы встречаются редко, большей частью в пустотах среди пород. **Агрегаты.** Обычно распространен в виде неправильной формы вкрапленных в породу кристаллических зерен или в виде сплошных масс, часто очень крупнозернистых. **Цвет.** Бесцветный, но чаще серовато-белый, или серый с зеленоватым, желтоватым, буроватым, красноватым оттенком. Непрозрачные светлоокрашенные крупнокристаллические или сплошные разновидности часто называют элеолитом. **Блеск** на плоскостях кристаллов стеклянный, в изломе жирный. $Nm = 1,532-1,547$ и $Np = 1,529-1,542$.

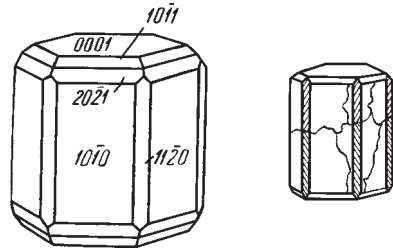


Рис. 359. Кристаллы нефелина

Твердость 5–6. Хрупок. **Спайность** практически отсутствует или наблюдается несовершенная спайность по $\{0001\}$ и $\{1010\}$. **Уд. вес** 2,6.

Диагностические признаки. На глаз нефелин не всегда легко узнать. В щелочных, богатых натрием породах он характеризуется сероватой окраской с теми или иными оттенками и типичным *жирным блеском*. На выветрелых поверхностях легко узнается по небольшим матовым пленкам или корочкам, образующимся в углублениях в виде продуктов химического разрушения.

П. п. тр. плавится, иногда довольно легко, окрашивая пламя в желтый цвет. Кислотами разлагается.

Происхождение и месторождения. Нефелин распространен почти исключительно в *магматических*, бедных кремнеземом щелочных горных породах: нефелиновых сиенитах и их пегматитах, фонолитах и др. Среди них иногда встречаются шпильры, почти сплошь состоящие из нефелина. В более богатых кремнеземом магматических дериватах он ассоциирует с альбитом и содалитом, а при избытке SiO_2 , выражающемся в присутствии свободного кремнезема (кварца, например), уже не встречается.

В глубинных нефелиновых породах в парагенезисе с ним обычно можно встретить эгирин (щелочной пироксен), щелочные полевые шпаты (альбит, микроклин), иногда щелочную роговую обманку, нередко продукты гидротермального изменения нефелина — главным образом канкринит, содалит и цеолиты. Кроме того, характерно, особенно в пегматитах, присутствие минералов циркония и титана (циркон, эвдиалит, титанит, ильменит и др.).

При выветривании нефелин сравнительно легко разрушается и выщелачивается. Вначале он покрывается в виде пленок белыми остаточными продуктами химического разрушения, а в конце концов возникают кавернозные полости на поверхности глыб нефелинсодержащих пород. Иногда, при воздействии вод, богатых карбонат-ионами, нефелин замещается красновато-коричневой массой, состоящей из канкринита, гиббсита и цеолитов и называемой шпреуштейном.

Нефелиновые породы нередко слагают крупные массивы. На Южном Урале большой известностью пользуется массив гнейсовидных нефелиновых сиенитов (миаскитов) в *Ильменских горах*, к миаскитовым пегматитам приурочены многочисленные копи различных редких минералов. В *Вишневых горах* также известны щелочные пегматитовые жилы, например *Курочкин лог*, откуда происходят крупные выделения розового, мяскокрасного нефелина с канкринитом, альбитом, калишпатом, биотитом, эгирином и ильменитом. В *Хибинах* с нефелиновыми породами (уртитам и ричесорритами) связано крупное месторождение апатита. Крупные кристаллы нефелина присутствуют в богатых нефелином основных породах массива *Кия-Шалтырь* в Кузнецком Алатау (Южная Сибирь).

Практическое значение. Сплошные нефелиновые массы и отходы обогатительных фабрик, состоящие (после извлечения апатита или других полезных ископаемых) главным образом из нефелина, могут быть использованы в самых различных отраслях промышленности.

В небольших количествах нефелин используется в стекольном производстве без добавки щелочей для получения зеленых стекол. В керамической промышленности может служить заменителем полевого шпата. Вследствие относительно легкой разлагаемости в кислотах нефелиновые отходы обогатительных фабрик могут быть использованы для получения из них глинозема (содержание Al_2O_3 колеблется в пределах 31–34 %) а также силикагеля, соды, ультрамарина и других продуктов.

5. Группа содалита

Минералы группы содалита, кристаллизующиеся в кубической сингонии, по своему составу близки к минералам группы нефелина, но, в отличие от них, содержат в качестве дополнительных анионов Cl^{1-} , S^{2-} , $[SO_4]^{2-}$. В соответствии с этим в число катионов входят дополнительные катионы Na^{1+} и Ca^{2+} .

СОДАЛИТ — $Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$ или $3Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2NaCl$. Название обусловлено содержанием в минерале натрия (сода); *литос* по-греч. — камень. Как и другие минералы группы, за исключением лазурита, встречается в изверженных породах, богатых натрием и бедных кремнеземом.

Химический состав. Na_2O — 25,5 %, Al_2O_3 — 31,7 %, SiO_2 — 37,1, Cl — 7,3 %. В небольших количествах устанавливается также K_2O и Ca_2O . Содержащая серу разновидность называется гакманитом.

Сингония кубическая; гексатетраэдрический в. с. Пр. гр. $P\bar{4}3n(T_d^4)$. $a_0 = 8,87$. **Кристаллическая структура** типичная каркасная (рис. 360). Ионы Cl располагаются в вершинах и в центре куба, находясь в центре кубоктаэдрической полости алюмокремнекислородного каркаса с полным упорядочением кремния и алюминия в тетраэдрах. Будучи окружены тетраэдрической группировкой ионов натрия, они образуют кластеры $[Na_4Cl]^{3+}$. Ионы натрия при этом расположены по два в шестерных кольцах карка-

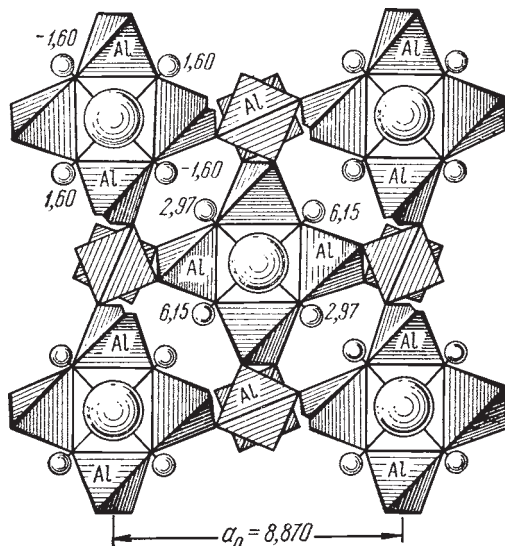


Рис. 360. Кристаллическая структура содалита в проекции на грань куба вдоль оси c . Ионы Cl^- (крупные шары) располагаются в вершинах квадрата на высоте 0 и в середине на высоте $1/2 c = 4,435 \text{ \AA}$. Малые шары — ионы Na^+ (цифры при них указывают на относительную их высоту). В каркасе из тетраэдров алюмокислородные группы AlO_4 показаны значком Al. Для наглядности те вершины тетраэдров, которые должны быть связаны с выше- и ниже расположенными ячейками, показаны обломанными

са. **Облик кристаллов** ромбододекаэдрический (рис. 361). Образованы гранями $\{110\}$ и $\{100\}$. Крайне редко наблюдаются другие формы. Двойники нередки по (111) , т. е. двойниковой осью служит тройная ось. **Агрегаты.** Встречается также в зернистых массах.

Цвет. Бесцветный или серый с желтоватым или синеватым оттенком, синий до фиолетового, зеленый, розовый до малинового. Гакманит на свежем сколе имеет ярко-розовую окраску, которая в течение нескольких минут на свету полностью исчезает, сменяясь бледным зеленовато-серым цветом. **Блеск** стеклянный, в изломе жирный. $N = 1,483-1,490$.

Твердость 5,5–6. **Спайность** по $\{110\}$ ясная. Излом неровный. **Уд. вес** 2,13–2,29.

Диагностические признаки. От щелочных силикатов других групп отличается оптической изотропией. Однако от нозеана и гаюина отличить без химической реакции очень трудно. От темноокрашенного флюорита отличается по легкой разлагаемости кислотами.

П. п. тр. сплавляется, вспучиваясь, в бесцветное стекло. В закрытой трубке прозрачные разности мутнеют. Растворяется в HCl , при выпаривании выделяет студенистый кремнезем. Если воздействовать на минерал HNO_3 и затем раствор медленно выпаривать на предметном стекле,

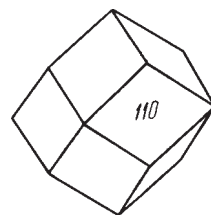


Рис. 361. Кристалл содалита

то образуются кристаллики NaCl. Можно проверить также с AgNO₃ наличие хлора.

Происхождение и месторождения. Содалит является первичным минералом изверженных щелочных пород, по преимуществу эффузивных.

Первично-магматический содалит является частью содалитовых нефелиновых сиенитов (тавитов), находящихся среди нефелиновых сиенитов *Ловозерского* щелочного массива (Кольский полуостров). Как поздний минерал часто замещает нефелин и другие алюмосиликаты щелочей в нефелиновых сиенитах, нередко присутствует в их пегматитах (*Хибинский* и *Ловозерский* массивы на Кольском полуострове). В *Ильменских* и *Вишневых* горах (Ю. Урал) он наблюдался в нефелиновых пегматитах в виде небольших скоплений и прожилков синего цвета в ассоциации с канкринитом, иногда в виде включений в анальциме.

Содалит известен также в массивах содалитовых сиенитов *Тутека* и *Дараи-Пиоза* в Алайском хребте и в долине р. *Тагобы-Сабах* в Туркестанском хребте (Таджикистан), в щелочных породах (мариуполитах) *Октябрьского* массива в Приазовье (Украина) и пр. Обычно ассоциирует с нефелином, альбитом, канкринитом, эгирином, цирконом и другими минералами. В зоне окисления, как и все другие богатые щелочами минералы, постепенно разлагается.

НОЗЕАН — Na₈[AlSiO₄]₆[SO₄] · H₂O. Назван в честь немецкого геолога К. Нозе (XIX в.). Вода имеет цеолитный характер и содержится в переменных количествах.

Сингония кубическая; гексаоктаэдрический в. с. Пр. гр. $P\bar{4}3n(T_d^2)$. $a_0 = 9,07-9,11$. **Кристаллическая структура** близка к содалитовой, но каркас существенно раздвинут из-за вхождения сульфат-ионов, более крупных в сравнении с хлором. Упорядоченное распределение сульфат-ионов и воды приводит к изменению симметрии структуры. По свойствам чрезвычайно похож на содалит.

Цвет серый с желтоватым, зеленоватым или голубым оттенком, реже белый. $N = 1,495$. **Твердость** 5,5. **Спайность** по (110) средняя. **Уд. вес** 2,28–2,40. Часто содержит включения посторонних минералов. Кристаллы вследствие этого производят впечатление сильно разъеденных.

Встречается в щелочных изверженных породах, главным образом эффузивных, например, в щелочных лавах Канарских островов, островов Зеленого мыса, в Минусинском районе (Хакассия), в Альбанских горах (Италия) и других местах. Отмечен и в интрузивных породах — нозеановых сиенитах (науяитах) щелочных массивов *Илимаусак* (Южная Гренландия) и *Ловозерского* на Кольском полуострове. На *Турьем* мысе (Терский берег Кольского полуострова) нозеан является главным породообразующим минералом жильных щелочных пород (нозеанитов).

ГАЮИН — Na_{4,5}Ca₂K[AlSiO₄]₆[SO₄]_{1,5}(OH)_{0,5}. Назван в честь французского кристаллографа Р. Ж. Гаюи (1752–1838). Изоморфная смесимость с нозеаном — ограниченная.

Сингония кубическая; гексатетраэдрический в. с. Пр. гр. $P\bar{4}3n(T_d^4)$. $a_0 = 8,90-8,921$. **Кристаллическая структура.** Изоструктурен содалиту, но каркас сильно раздвинут. Различные по составу катион-анионные кластеры упорядочены, так что локальная симметрия понижена, но в реальных кристаллах чередуются области (домены) с различной ориентацией, так что средняя пространственная симметрия такая же, как у содалита. Встречается в кристаллах додекаэдрического или октаэдрического облика, но чаще в виде оплавленных и округленных зерен.

Цвет ярко-синий, небесно-голубой, зеленовато-синий, реже желтый и красный. **Блеск** стеклянный, жирный в изломе. $N = 1,495-1,504$.

Твердость 5,5. **Спайность** по {110} средняя. **Уд. вес** 2,4–2,5. П. п. тр. растрескивается, сплавляется в зеленовато-голубое стекло.

На территории России гаюин был обнаружен в лазуритовом *Мало-Быстринском* месторождении (на р. Слюдянке, Южное Прибайкалье) в зонах замещения пегматита в контакте с доломитом. Встречен в лавах на *Монте-Сомма* (Везувий) в ассоциации с нефелином и лейцитом, в *Альбанских* горах (Италия) и во многих других местах.

ЛАЗУРИТ — $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{AlSiO}_4]_6(\text{SO}_4)_{1,4}\text{S}_{0,6}$. Название дано по ярко-синей окраске минерала. Синонимы: ляпис-лазурь, ультрамарин (искусственный). Может содержать серу отчасти в форме сульфитных $[\text{SO}_3]^{2-}$ и полисульфидных $[\text{S}_x]^{2-}$ ионов, где $x = 2, 3$ и 4 , а также в виде H_2S . Именно с полисульфидными ионами связана наиболее интенсивная, густо-синяя до фиолетовой окраска.

Химический состав лазурита из Мало-Быстринского месторождения (в %): $\text{Na}_2\text{O} - 16,8$, $\text{CaO} - 8,7$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 27,2$, $\text{SiO}_2 - 31,8$, $\text{SO}_3 - 11,8$, $\text{S} - 0,34$, $\text{Cl} - 0,25$ и немного H_2O , SrO , MgO , K_2O , Fe_2O_3 и CO_2 .

Сингония кубическая; гексатетраэдрический в. с. Пр. гр. $P\bar{4}3n(T_d^4)$. $a_0 = 9,05-9,10$. У некоторых богатых сульфидной и полисульфидной серой разновидностей, сингония ромбическая, моноклинная и триклинная. **Кристаллическая структура** подобна структуре содалита, катион-анионные кластеры упорядочены в низкосимметричных разностях. Кристаллы крайне редки, представлены ромбододекаэдрами. Обычно встречается в сплошных плотных массах.

Цвет лазурита густой лазурево-синий до фиолетового, иногда розовый, голубой или зеленовато-синий, зеленый. **Блеск** стеклянный. N около 1,50 (колеблется).

Твердость 5,5. Хрупок. **Спайность** по {110} несовершенная. **Уд. вес** 2,38–2,42.

Диагностические признаки. Для лазурита прежде всего характерен его интенсивный ярко-синий или голубой цвет как в массе, так и в тонких шлифах. Похож на синий содалит, но парагенетические соотношения совсем иные: первый — с щелочными силикатами, второй — с кальцитом, доломитом. От содалита отличается и по выделению H_2S при разложении кислотами.

П. п. тр., вспучиваясь, легко сплавляется в белое стекло. После прокаливания до темно-красного каления иногда усиливает свою окраску. В HCl разлагается, выделяет H₂S (чувствуется по запаху) и после выпаривания оставляет студенистый кремнезем.

Происхождение и месторождения. Редко встречающиеся месторождения приурочены к контактам щелочных изверженных пород (сиенитов, гранитов и их пегматитов) с карбонатными породами. В ассоциации с ним, кроме кальцита, нередко наблюдаются пирит в виде мелких зернышек, хорошо видимых на полированных образцах, а также канкринит и другие минералы, за исключением кварца. Изредка обнаруживается в щелочных лавах (Везувий).

Знаменитое на территории России месторождение — *Мало-Быстринское*, находится в Тункинских горах, на р. Слюдянке в Южном Прибайкалье, где лазурит образовался метасоматическим путем в результате реакций между пегматитом и доломитовыми породами. Здесь ему сопутствуют светлоокрашенный диопсид, скаполит, флогопит и кальцит, канкринит, иногда пирит и самородная сера. Первые находки лазурита в этом районе были сделаны в 1784 г. (по указанию местных крестьян).

Стариннейшим месторождением, пользовавшимся большой славой и описанным еще Марко Поло (1271), является месторождение *Сары-Санг* в Бадахшане (Афганистан), где массы лазурита разных оттенков (от индигового до голубого) образовались метасоматическим путем в известняках. Аналогичное месторождение *Ляджвардара* известно неподалеку от Сары-Санга, на Западном Памире (Таджикистан).

Практическое значение. Как красивый поделочный камень лазурит привлекал к себе внимание издавна. Об этом камне мы находим упоминания у писателей древних веков различных стран. В Древней Греции и Римской империи лазурит пользовался особой славой как сырье для приготовления прочной и красивой краски.

Широко известны старинные изделия из лазурита в виде чаш, шкатулок, колец, статуэток, амулетов и множества безделушек. В XVII в. лазуритовый камень употребляется для отделки драгоценностей, украшения мебели и каминов. В виде тонкого облицовочного материала он шел на инкрустации в сочетании с золотом, бронзой и другими металлами. Особенно ценились разности василькового цвета с крапинками пирита. Мы встречаем этот камень в Санкт-Петербурге в колоннах Исаакиевского собора, на стенах в Зимнем дворце, в Эрмитаже в вазах, столах и пр.

6. Группа канкринита

Минералы, относящиеся к этой группе, по ряду свойств очень близки к группе нефелина. Отличаются по химическому составу и тем, что содержат в качестве добавочных анионов [CO₃]²⁻ и [SO₄]²⁻.

КАНКРИНИТ — $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3, \text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Назван в честь Е. Ф. Канкринина, российского министра финансов (XIX в.). Судя по данным химических анализов, существует непрерывный ряд между *канкринитом*, содержащим в качестве дополнительного аниона группу CO_3 , и *вишневитом* (сульфат-доминантным канкринитом), содержащим дополнительный анион SO_4 . Обнаружен также гидроксиканкринит $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Химический состав непостоянный (в %): SiO_2 — 33,7–34,7, Al_2O_3 — 29,0–29,4, Na_2O — 15,6–18,9, CaO — 1,2–4,2, K_2O — 1,4–5,1 (повышается по мере падения суммы $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$), CO_2 — 0,3–6,3, SO_3 — 4,6–6,2 (в сульфат-канкринитах), H_2O — 3,9–7,6.

Сингония гексагональная; гексагонально-пирамидальный в. с. L^6 . Пр. гр. $P6_3(C_6^6)$. $a_0 = 12,75$; $c_0 = 5,18$. В кристаллической структуре существует два вида каналов, составленных шестерными кольцами $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ -тетраэдров и шестерными и четверными кольцами. Последний из этих двух типов каналов имеет пережимы, т. к. состоит из уложенных в стопку полостей, составленных пятью шестерными и шестью четверными кольцами. **Облик кристаллов.** Кристаллы встречаются редко, обычно в виде призм с гранями тупой дипирамиды (рис. 362). **Агрегаты.** Обычно наблюдается в сплошных массах, иногда в виде каемок вокруг нефелина как продукт его изменения.

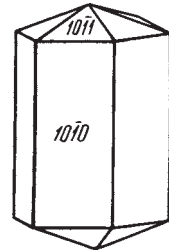


Рис. 362.
Кристалл канкринита

Цвет канкринита белый, желтый, серый с желтоватым или зеленоватым оттенком, иногда красновато-розовый (от микроскопических чешуек Fe_2O_3), вишневит — серый, светло-голубой или синевато-голубой, синий (бывают и бесцветные разности). **Блеск** на плоскостях спайности стеклянный с перламутровым отблеском, в изломе не по спайности — жирный. Для карбонат-канкринита: $Nm = 1,515$ – $1,524$ и $Np = 1,491$ – $1,502$. Для вишневита $Nm = 1,489$ – $1,530$ и $Np = 1,488$ – $1,535$.

Твердость 5–5,5. Хрупок. **Спайность** по призмe $\{10\bar{1}0\}$ ясная или совершенная. **Уд. вес** 2,42–2,48.

Диагностические признаки. Канкринит, как правило, встречается в нефелиновых породах. От нефелина, за счет которого он образуется, отличается наличием спайности. Вишневит легко узнается по синевато-голубой окраске и спайности.

П. п. тр. плавится с трудом в пузыристое стекло. При накаливании, в противоположность нефелину, становится мутным, очевидно, вследствие освобождения CO_2 . В HCl растворяется с шипением. Студенистый кремнезем начинает осаждаться лишь при кипячении и выпаривании.

Происхождение и месторождения. Образуется в постмагматическую стадию при воздействии углекислых или сернокислых растворов на ранее выкристаллизовавшиеся массы нефелина. В свою очередь сам

нередко претерпевает изменения, переходя в слюды, цеолиты, карбонаты и др.

В зоне выветривания разрушается подобно нефелину. Первоначально в виде мучнистых корок образуются цеолиты, позднее — галлуазит.

В *Ильменских* и *Вишневых* горах карбонат-канкринит и голубой вишневит встречаются в нефелиновых пегматитах, часто в ассоциации с содалитом, кальцитом, цеолитами, гиббситом, остатками нефелина, уцелевшего от замещения, и другими минералами. В *Тункинских* горах (Прибайкалье) канкринит встречается среди гранита вместе с цирконом, кальцитом и магнетитом. В щелочных пегматитах *Даху-Унурского* массива (нагорье Сангилен, Тува) канкринит образует кристаллы до метра. Канкринит и гидроксиканкринит отмечены в *Хибинском* и *Ловозерском* массивах (Кольский полуостров) в качестве породообразующих минералов некоторых разновидностей фельдшпатоидных сиенитов. Канкринитовые сиениты развиты в *Арбарастахском* комплексном ультраосновно-щелочном карбонатитовом массиве (Алданский щит). За рубежом известен в генетической связи главным образом с нефелиновыми сиенитами.

7. Группа гельвина

Здесь рассматривается каркасные бериллосиликаты группы гельвина. В отличие от фельдшпатоидов, к которым относятся все представители группы содалита, минералы гельвиновой группы, будучи бериллосиликатами, характеризуются недосыщением ионов кислорода валентным усилием со стороны тетраэдрических катионов (Be^{2+}), что компенсирует более высокий заряд внекаркасных катионов, которыми служат переходные металлы и цинк — носители интенсивной окраски. Положение минералов этой группы среди фельдшпатоидов несколько условно, основанием для такого шага служит их структурное подобие минералам группы содалита. Между тремя крайними членами группы гельвина существует неограниченный изоморфизм, поэтому отнесение к одному из трех минеральных видов происходит по преобладающему в катионной позиции металлу.

ГЕЛЬВИН — $\text{Mn}_8[\text{BeSiO}_4]_6\text{S}_2$. Назван по цвету, от греч. *геллос* — солнце.

ДАНАЛИТ — $\text{Fe}_8[\text{BeSiO}_4]_6\text{S}_2$. Назван в честь минералога из США Дж. Д. Дэна (Dana), (1813—1895).

ГЕНТГЕЛЬВИН — $\text{Zn}_8[\text{BeSiO}_4]_6\text{S}_2$. По сходству с гельвином и в честь первооткрывателя минерала А. Гента (1820—1893).

Сингония кубическая; гексатетраэдрический в. с. **Кристаллическая структура** аналогична структуре содалита. Встречается в виде тетраэдрических кристаллов или шарообразных масс.

Цвет желтый, медово-желтый, янтарный, оранжевый до желто- и красно-коричневого, реже зеленый (гельвин), вишнево-красный, красно-бурый, желтовато-бурый, серый, (даналит), зеленый, голубовато-зеленый, желто-зеленый, реже красный, розовый до сиреневого (гентгельвин).

Черта белая. Полупрозрачный. **Блеск** стеклянный сильный, смолистый до восковидного. $N = 1,728-1,749$ (гельвин); $1,734-1,750$ (гентгельвин) и $1,737-1,771$ (даналит).

Твердость 6–6,5. Излом неровный, раковистый. **Спайность** заметная по {111}. **Уд. вес** 3,20–3,45 (гельвин), 3,27–3,52 (даналит) и 3,55–3,70 (гентгельвин).

Диагностические признаки. Очень похож на гранат. Отличается наличием серы, легко устанавливаемой с помощью реакции на серную пещень или с As_2O_3 в H_2SO_4 при кипячении порошка (гельвин покрывается ярким канареечно-желтым налетом As_2S_3).

П. п. тр., вспучиваясь, плавится в желтовато-бурое непрозрачное стекло. С бурой дает реакцию на Mn. Растворяется в HCl с выделением H_2S ; при выпаривании образует студенистый осадок кремнезема.

Происхождение и месторождения. Гельвин встречается в пегматитовых жилах в ассоциации с кварцем, альбитом и амазонитом в *Ильменских* горах (Ю. Урал) и в *Западных Кейвах* (Кольский полуостров). Гельвин и гентгельвин встречены в щелочно-гранитных литиевых пегматитах массива *Коргере-Даба* (Тува). На месторождении *Люпико* в Питкярантском районе (Северное Приладожье) гельвин и даналит отмечены в грейзенизированных везувиан-диопсид-магнетит-хлорит-флюоритовых скарнах с другими минералами бериллия и сульфидами. Даналит с альбитом, мусковитом, пиритом и касситеритом встречается в оловоносных кварцевых жилах *Нового Дурулгуя* (Читинская обл.).

В Украине гельвин имеется в бериллиеносных метасоматитах *Перги* (Житомирская обл.). В Норвегии встречался в авгитовых сиенитах в районе *Лангезундфиорда*. В США известен в некоторых слюдяных копиях близ *Амелия Курт* (Вирджиния), а в значительных массах — в *контактных зонах* риолитов и гранитов с известняками в ассоциации с магнетитом и флюоритом в *Сиерра* и *Сокорро* (штат Нью-Мексико).

Практическое значение. В случае существенных скоплений может иметь промышленное значение как руда на бериллий.

8. Группа цеолитов

Сюда относят обширную группу минералов, представляющих собой по существу водные алюмосиликаты, главным образом Ca и Na, отчасти Ba, Sr, K и крайне редко Mg и Mn. Судя по списку элементов, эта группа в химическом отношении имеет прямое отношение к рассмотренным выше безводным алюмосиликатам. К цеолитам можно относить и рассмотренный выше анальцим.

Несмотря на то что общее число элементов, участвующих в этих соединениях, невелико, мы имеем весьма значительное количество минеральных видов, отличающихся друг от друга не столько по содержанию воды, сколько по соотношениям катионов между собой, часто не укладывающимся

в простые химические формулы. Общая химическая формула может быть выражена таким образом: $A_m X_p O_{2p} \cdot nH_2O$, где $X = Si, Al$. Каких-либо определенных соотношений между содержанием щелочей и кремнезема в различных минералах не наблюдается.

Многое еще не совсем ясно в наших представлениях о разных типах анионных радикалов, характеризующих минералы рассматриваемой группы. Тем не менее цеолиты обладают целым рядом общих совершенно своеобразных свойств, и не вызывает никакого сомнения то, что они составляют особую группу или семейство. Рентгенометрические исследования показывают, что кристаллические структуры их состоят из каркасов алюмокремнекислородных тетраэдров, отличающихся от других типов каркасных структур тем, что полости в них представлены более широкими «каналами». Такая более открытая кристаллическая жесткая основа содержит в себе слабо связанные с ней молекулы воды. При осторожном нагревании вода может быть постепенно удалена без разрушения кристаллической структуры в целом. Замечательно, что удаленная этим путем вода вслед за тем снова может быть поглощена до прежних пределов или заменена молекулами других веществ (сероводорода, этилового спирта, аммиака и пр.), причем кристаллическая среда сохраняет однородность; соответственно меняются лишь оптические свойства. Отсюда естественно, что содержание воды в цеолитах является переменной величиной и зависит от внешних условий (температуры и упругости паров воды в окружающей среде). Так называемая цеолитная вода именно тем и отличается от кристаллизационной, что при нагревании она выделяется не скачками при каких-либо определенных температурах, а постепенно.

Другой характерной особенностью, ярко выраженной у большинства цеолитов, является та легкость, с какой происходит обмен между катионами, уравнивающими отрицательный заряд каркаса кристаллической решетки, и катионами в окружающем водном растворе. Те или иные катионы раствора способны вытеснять катионы, располагающиеся в «пустотах» среди каркаса цеолитов, без нарушения их структуры. Это свойство используется в практике, главным образом при применении искусственно изготовляемых цеолитов в качестве пермутита для смягчения жестких вод.

В противоположность более «закрытым» каркасным структурам полевых шпатов, в которых каждая «пустая» ячейка занята катионами, в структурах цеолитов свободные пространства использованы не полностью. При сопоставлении данных химических анализов в соответствии со структурами выясняется, что, помимо обычно наблюдаемого в полевых шпатах типа замены катионов с сохранением общего заряда, числа ионов и объема (например, $NaSi-CaAl$ или $KSi-BaAl$), в цеолитах существует другой тип замены: $Ca-Na_2$, $Ba-K_2$, $NaCa_2-Na_3Ca$.

Как видим, в этих случаях общий заряд заменяемых катионов одинаков с зарядом заменяющих примерно равновеликих катионов, однако

число ионов различно. Очевидно, кристаллические структуры цеолитов имеют какой-то «запас» пространства для такого рода подстановок.

Минералы группы цеолитов по сравнению с безводными алюмосиликатами характеризуются меньшей твердостью, меньшим удельным весом, меньшими показателями преломления и более легкой разлагаемостью кислотами. Большинство их вспучивается перед паяльной трубкой, чем и обусловлено их название: от греч. *цео* — вскипать.

Много общего мы находим и в условиях их образования. При *эндогенных* процессах они возникают в условиях низких давлений в самые последние низкотемпературные стадии гидротермальных процессов, встречаясь в ассоциации большей частью с кальцитом, халцедоном, кварцем, гиббситом и другими минералами. Они встречаются, как правило, в гидротермально измененных магматических породах, часто в пузыристых эффузивах (мандельштейнах), особенно в базальтах (при подводных извержениях), затем в пегматитах, где образуется в числе последних минералов, либо в пустотах, либо метасоматическим путем за счет ранее выделившихся минералов (полевых шпатов, нефелина и др.); в ряде гидротермальных рудных месторождений и в некоторых современных отложениях горячих источников.

В *экзогенных* условиях цеолиты имеют также широкие области распространения. Имеются указания, например, на образование цеолитов в почвах. Как новообразования цеолиты встречаются в осадочных породах молодого возраста.

Цеолиты, как природные, так и их синтетические аналоги, находят широкое применение в промышленности, особенно в химической, в качестве материала поверхностей для нанесения катализаторов, в роли сорбентов, ионообменников и молекулярных сит для разделения нефтепродуктов на фракции, в вакуумных насосах и пр.

ШАБАЗИТ-Са — $(Ca, K_2, Na_2, Sr)[Al_2Si_4O_8] \cdot 6H_2O$. Название происходит от слова *хабазис*, которым назывался какой-то камень, воспетый греческим поэтом Орфеем. Синоним: хабазит. Обнаружены различные экзепляры с преобладанием каждого из перечисленных в катионной позиции элементов, в связи с чем выделены еще три минеральных вида, отличающихся соответствующими суффиксами.

Химический состав непостоянный даже для образцов из одного и того же месторождения. Чаще всего отвечает написанной химической формуле. В небольших количествах содержится также Ba и Sr.

Сингония тригональная. **Облик кристаллов** ромбоэдрический, близкий к кубическому (рис. 363). Двойники прорастания часты, нередко с выступающими на гребнях трехгранными углами. Чаще встречается в виде кристаллических друз, корочек, секретий и плотных агрегатов.

Цвет шабазита белый с красноватым или буроватым оттенком. **Блеск** стеклянный. $Ng = 1,480-1,490$ и $Nm = 1,478-1,485$.

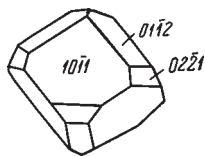


Рис. 363. Кристалл шабазита

Твердость 4–5. Хрупкий. **Спайность** по ромбоэдру ясная. **Уд. вес** 2,08–2,16.

Диагностические признаки. Для шабазита характерны ромбоэдрические кристаллы и спайность по ромбоэдру, углы между гранями которого близки к прямым. По этим признакам он отличается почти от всех других цеолитов. Кальцит обладает меньшей твердостью и легко отличим по отношению к HCl.

П. п. тр. вспучивается и с трудом плавится в пузыристую просвечивающую эмаль. В HCl разлагается с выделением иловатого кремнезема.

Происхождение и месторождения. Чаще всего встречается во многих странах в виде отдельных кристаллов и корок с кальцитом в составе миндалин в округлых пустотах пузыристых базальтов, фонолитов и других эффузивных пород, нередко в ассоциации с *филлипситом* $\text{KCa}[\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16}] \cdot \sim 8\text{H}_2\text{O}$, кальцитом и другими минералами. Известен в составе гидротермально переработанных туфов основного состава в басс. р. *Нижняя Тунгуска* (Эвенкия, Красноярский край), в пегматитах *Хибинского* щелочного массива (Кольский полуостров). Обильные выделения шабазита со стильбитом и кальцитом наблюдаются в пустотах среди железорудных скарнов *Соколово-Сарбайского* месторождения (Северо-Западный Казахстан). В Исландии был встречен в ископаемых раковинах моллюсков. В обилии образуется при устье некоторых горячих источников.

НАТРОЛИТ — $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Название «натролит» дано Клапротом, в переводе оно означает — натровый камень.

Химический состав. Na_2O — 16,3 %, Al_2O_3 — 26,8 %, SiO_2 — 47,4 %, H_2O — 9,5 %. Изредка присутствуют Fe_2O_3 , а также K_2O .

Сингония ромбическая; пирамидальный в. с. L^2P . Пр. гр. $Fdd2(C_{2v}^{19})$. $a_0 = 18,3$; $b_0 = 18,6$; $c_0 = 6,57$. **Кристаллическая структура.** Основным структурным элементом является группа $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]$, состоящая из кольца четырех тетраэдров состава $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ с добавочным тетраэдром SiO_4 или чередующимся с ним AlO_4 (рис. 364). Эти группы располагаются в виде непрерывных цепочек вдоль оси c и связываются друг с другом с помощью свободных вершин тетраэдров $(\text{Si,Al})\text{O}_4$. В целом четыре таких цепочки располагаются вокруг винтовой оси (на рис. 364 не показана лишь цепочка над плоскостью чертежа). Молекулы H_2O образуют зигзагообразную цепочку, параллельную оси c , вокруг каждой двойной винтовой оси. Ионы Na^{1+} окружены четырьмя ионами O^{2-} и двумя молекулами H_2O . Подобно другим цеолитам, в натролите ионы Na могут заменяться из окружающих растворов другими катионами. **Облик кристаллов** обычно столбчатый. Кристаллы простые, образованы гранями призмы $\{110\}$, иногда пинакоидов $\{010\}$, $\{100\}$ и дипирамиды $\{111\}$ (рис. 365). Двойники по (110) , также по (100) . **Агрегаты.** Часто встречается в радиально-лучистых агрегатах или в виде кристаллических корок, а также плотный в форме сферолитов и волокнистых масс, иногда скрытокристаллический — халцедоновидный.

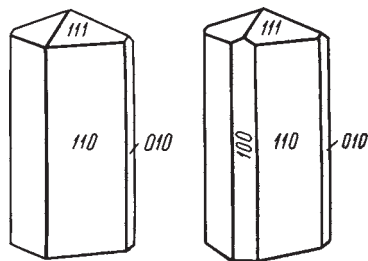
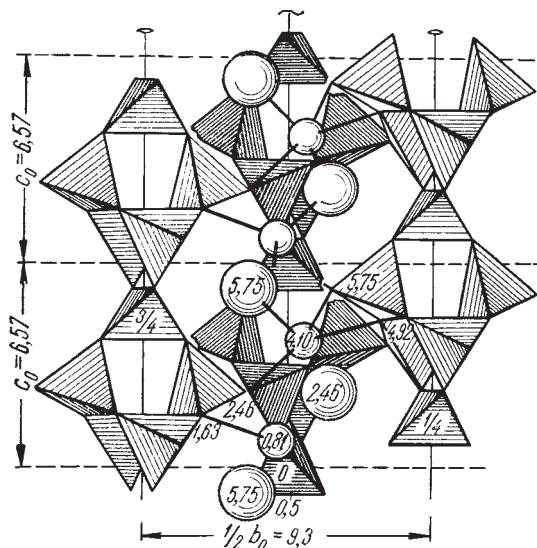


Рис. 365. Кристаллы натролита

Рис. 364. Кристаллическая структура натролита.

Проекция части остова на плоскость (100). По вертикали приведены две элементарные ячейки. Срединная вертикальная цепочка связанных тетраэдров, располагающаяся сзади плоскости чертежа, показана темнее. Крупные шары — молекулы H_2O , мелкие шары — ионы Na^{1+}

Цвет. Бесцветный или белый с желтоватым, зеленоватым и красноватым оттенком. **Блеск** стеклянный, у волокнистых масс — шелковистый. $N_g = 1,485-1,493$, $N_m = 1,476-1,482$ и $N_p = 1,473-1,480$.

Твердость 5–5,5. Хрупкий. **Спайность** по {110} средняя. **Уд. вес** 2,2–2,5.

Диагностические признаки. Макроскопически трудно отличить от других аналогичных по форме и условиям нахождения цеолитов.

Для точных определений приходится прибегать к измерению оптических констант, рентгенометрии или химическому анализу.

П. п. тр. легко плавится, не вспучиваясь, в прозрачное стекло. Вода при нагревании до $300^\circ C$ почти полностью удаляется, а по охлаждении вновь поглощается. В HCl растворяется с выделением студенистого кремнезема.

Месторождения. Часто встречается в миндалинах и жеодах эффузивных изверженных пород (базальта). Как продукт гидротермального изменения нефелина, а также в радиально-лучистых агрегатах известен в пегматитах нефелиновых сиенитов в *Вишневых* и *Ильменских* горах. Очень широко распространен в поздних гидротермальных жилах и в ядрах щелочных пегматитов в нефелиновых сиенитах *Хибинского* и *Ловозерского* массивов, где встречается с альбитом, калишпатом, эвдиалитом, апатитом и анальцимом.

СКОЛЕЦИТ — $Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$. От греч. *сколекс* — червь. Назван по свойству червеобразно искривляться перед паяльной трубкой.

Химический состав (в %): CaO — 14,3, Al_2O_3 — 26,0, SiO_2 — 45,9, H_2O — 13,8.

Сингония моноклинная; диэдрический безосный в. с. *P*. Пр. гр. C_2^4 . $a_0 = 5,67$; $b_0 = 6,54$; $c_0 = 18,44$. Псевдотетрагональный. **Кристаллическая структура** близка к структуре натролита, с заменой двух атомов натрия одним кальция. **Облик кристаллов** столбчатый, с развитием граней {110},

{111}, а также {010}. По виду кристаллов не отличим от натролита. Двойники по (100) со штриховкой на гранях {010}. **Агрегаты** игольчатые, радиально-лучистые. Наблюдается также в волокнистых сферолитовых массах.

Цвет. Бесцветный или белый. **Блеск** стеклянный, у волокнистых масс — шелковистый. $N_g = 1,519$, $N_m = 1,518$ и $N_p = 1,512$.

Твердость 5–5,5. Хрупкий. **Спайность** по {110} средняя. **Уд. вес** 2,2–2,4.

Диагностические признаки. Без данных химических анализов и проведения п. п. тр. не отличим от натролита, с которым нередко образует тесные сростания, иногда в пределах одного кристаллического индивида.

П. п. тр. вспучивается, червеобразно искривляется (отличие от натролита). Плавится в пузыристое стекло. В HCl разлагается с образованием студенистого кремнезема.

Месторождения. В России был встречен в качестве позднего минерала в щелочных пегматитах *Вишневых гор* (Урал). Широко распространен в пузыристых лавах базальта в виде миндалинов и жеод, в басс. *Нижней Тунгуски* (Эвенкия, Красноярский край) в *Исландии* и в *Колорадо* (США). Крупные кристаллы были встречены в *Пуна*, на юго-восток от Бомбея (Индия).

ГЕЙЛАНДИТ-Са — $(Ca, Sr, K_2, Na_2)[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 5H_2O$. **Химический состав.** CaO — 9,2 %, Al_2O_3 — 16,8 %, SiO_2 — 59,2 %, H_2O — 14,8 %. Обычно присутствует Na_2O , K_2O — до 3,5 %, часто SrO (иногда до 6,3 %), и BaO — до 2,5 %. Выделяются более редкие крайние члены твердых растворов этой группы: гейландит-К и гейландит-Sr.

Сингония моноклинная: моноклинно-призматический в. с. **Кристаллическая структура** обладает элементами слоистой структуры. **Облик кристаллов** изометрический или таблитчатый (рис. 366); обычно они встречаются поодиночке. Господствующие формы: {010}, {001}, {100} и {101}.

Агрегаты. Нередко наблюдается в листоватых массах с параллельным сростанием пластинок, в лучисто-листоватых агрегатах в виде секрещий в пустотах. **Цвет.** Бесцветный или белый, желтый, кирпично-красный (благодаря микроскопическим включениям Fe_2O_3). **Блеск** стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый. $N_g = 1,505$, $N_m = 1,499$ и $N_p = 1,498$.

Твердость 3,5–4. Хрупкий. **Спайность** по {010} совершенная. **Уд. вес** 2,18–2,22.

Диагностические признаки. От других цеолитов отличается по характерному пластинчатому облику кристаллов, совершенной спайности, обуславливающей перламутровый отлив, и пластинчато-зернистым агрегатам.

П. п. тр. расщепляется, вспучивается и сплавляется в белую эмаль. В HCl легко разлагается с выделением студенистого кремнезема.

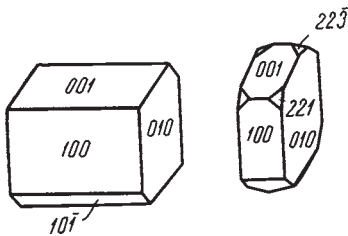


Рис. 366. Кристаллы гейландита

Месторождения. Распространён в пустотах трапных рек *Нидым* и *Гончак* бассейна *Нижней Тунгуски*, с кальцитом, анальцитом, апофиллитом и стильбитом. Встречается в пустотах эффузивных пород (базальтов и др.), например в Исландии. Спорадически наблюдался в жильных серебряных месторождениях *Андреасберг* в Гарце (Германия), *Конгсберг* (Норвегия) и др.

ФИЛЛИПСИТ-К — $(K_2, Ca, Na_2, Ba)_{2-3}[Al_{4-6}Si_{12-9}O_{32}] \cdot 12H_2O$.

Химический состав. SiO_2 — 44–48 %, Al_2O_3 — 22–24 %, CaO — 3–8 %, K_2O — 4–11 %, Na_2O (до 6 %), H_2O — 15–17 %. В этой группе выделены также филлипсит-Са и филлипсит-На с доминированием соответствующих катионов.

Сингония моноклинная: моноклинно-призматический в. с. **Облик кристаллов** столбчатый (вдоль оси *a*). Простые кристаллы редки. Обычно наблюдаются двойники, часто ромбического или квадратного сечения, а также четверники (рис. 367), иногда крестообразного сечения со штриховкой по $\{010\}$ параллельно ребру между *b* (010) и *m* (110). Встречаются и более сложные двойниковые сростания.

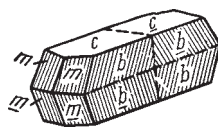


Рис. 367. Четверник филлипсита

Цвет. Бесцветный или белый с сероватым, желтоватым и красноватым оттенком. **Блеск** стеклянный. $Ng = 1,503$, $Nm = 1,500$ и $Np = 1,498$.

Твердость 4–4,5. Хрупкий. **Спайность** по $\{001\}$ и $\{010\}$ довольно ясная. **Уд. вес** 2,2.

Диагностические признаки. Характерны формы двойников. Очень похож на более редко встречающиеся гармотом и стильбит, но отличается от них по оптическим константам.

П. п. тр. сильно крошится, частично вспучивается и затем плавится в белую эмаль. В HCl растворяется с выделением хлопьевидного или студенистого кремнезема.

Месторождения. Как и другие многие цеолиты, встречается в пустотах эффузивных, в частности щелочных пород (лейцитовых базальтов и др.) в виде миндалин, секретий на стенках пустот, например, среди лав на *Монте-Сомма* (Везувий), в Сицилии, Исландии и в других местах. Образуется также в современных глубоководных осадках Тихого океана, вероятно, как продукт разложения вулканического пепла (до 20–30 % всего осадка).

ГАРМОТОМ — $(Ba, K_2, Na_2, Ca)_5[Al_{10}Si_{22}O_{64}] \cdot 24H_2O$. **Сингония** моноклинная. Чрезвычайно характерны двойники крестообразного сечения, вытянутые вдоль оси *a*, аналогичные двойникам филлипсита (рис. 368).

Цвет белый с сероватым или желтоватым оттенками, а также бурый, красный. $Ng = 1,508$, $Nm = 1,505$ и $Np = 1,503$.

Твердость 4,5. **Спайность** по $\{010\}$ заметная, по $\{001\}$ несовершенная. **Уд. вес** 2,44–2,50. П. п. тр. белеет, крошится и без вспучивания плавится довольно трудно в белое просвечивающее стекло. В HCl разлагается с выделением порошкообразного кремнезема.

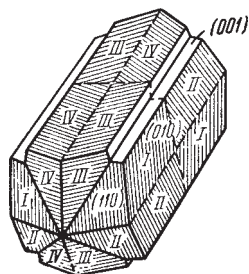


Рис. 368. Крестообразный четверник гармотома

Встречается в сходных с другими цеолитами условиях, главным образом в эффузивных изверженных породах, иногда в гнейсах и некоторых гидротермальных рудных месторождениях. В типичной для цеолитов ассоциации в полостях основных эффузивов обнаружен в долине р. *Воеволи-Хан* на севере Красноярского края. С кальцитом, хлоритом, натролитом и другими цеолитами гармотом содержится в полостях якупирангитов *Африканды* (Кольский полуостров), содержащих щелочные пироксен и амфибол, магнетит и перовскит. Отмечены находки его в месторождениях *Андреасберг* в Гарце (Германия) с галенитом, сфалеритом, кварцем и др.; в окрестностях *Строншиана* (Шотландия) с кальцитом, галенитом и др.

СТИЛЬБИТ — $(Ca, Na_2)[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 6H_2O$. От греч. *стильбе* — блистаю. Синоним: десмин.

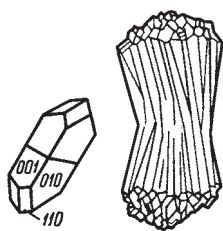


Рис. 369. Стильбит. Слева — двойник прорастания с двойниковой плоскостью (001); справа — снопообразный агрегат двойниковых индивидов

Сингония моноклинная, моноклинно-призматический в. с. L^2PC . Пр. гр. $C2/m(C_{2h}^3)$. Кристаллы уплощенно-вытянутые призматически-пинакоидальные. Часто встречается в виде двойников (рис. 369), нередко аналогично филлипситу и гармотому — в четверниках с крестообразным сечением. Эти сложные двойниковые кристаллы обычно расщепляются в снопообразные формы агрегатов (рис. 369), за что этот минерал и получил свое второе название (*десме* по-гречески — связка).

Цвет белый с желтоватым или красноватым оттенком. **Блеск** стеклянный, по спайности перламутровый. $N_g = 1,500$, $N_m = 1,489$ и $N_p = 1,493$.

Твердость 3,5–4. **Спайность** по {010} совершенная и по {100} ясная. **Уд. вес** 2,09–2,20. П. п. тр. расщепляется, вспучивается, принимает веерообразные и червеобразные формы и сплавляется в белую эмаль. В HCl разлагается с образованием порошкового кремнезема.

Встречается в пустотах и трещинах в виде секреций, преимущественно в эффузивных изверженных породах. Иногда устанавливается в рудных гидротермальных жилах. В России наблюдался на Ангаре близ д. *Черной*, в бассейне Нижней Тунгуски (Красноярский край), в *Малом Кунале* (Бурятия) и в других местах. Известен в Крыму (Карагач около Симферополя, Украина), около Боржоми (Грузия).

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава 1

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Количественное значение различных типов химических соединений в земной коре. Общее число названий минералов, встречающихся в старой и новой геологической литературе, достигает 6000. Однако при критическом подходе к установлению минеральных видов и их разновидностей на основе рациональной классификации подавляющее большинство этих названий должно быть оставлено по ряду соображений. Прежде всего, многие из них, как это доказано с помощью современных точных методов исследования, представляют собой механические смеси. Весьма значительное число названий оказалось синонимами одних и тех же минеральных веществ, отличающихся друг от друга либо по степени дисперсности кристаллической фазы, либо по некоторым внешним признакам (оттенку окраски, форме кристаллических индивидов и др.), либо по несущественным отличиям в химическом составе (особенно для названий разновидностей) и т. д.

Если упразднить все эти синонимы и вычеркнуть из списка минеральные смеси, то число действительных минеральных видов в настоящее время выражается цифрой немного менее 1500. Кроме того, сохраняется около 200 названий для разновидностей. Правда, следует заметить, что в ряде случаев реально существующие разновидности минеральных видов не имеют специальных названий.

По главным типам химических соединений число минеральных видов распределяется следующим образом.

1. Силикаты и алюмосиликаты — 25,8 %.
2. Фосфаты и их аналоги — 18,0 %.
3. Сульфиды и их аналоги — 13,3 %.
4. Окислы и гидроокислы — 12,7 %.
5. Сульфаты — 9,4 %.
6. Галогениды — 5,8 %.
7. Карбонаты — 4,5 %.

8. Самородные элементы — 4,3 %.
9. Бораты — 2,9 %.
10. Прочие — 3,3 %.

Как видим, наибольшее количество минеральных видов приходится на силикаты, фосфоры, окислы, сульфиды и сульфаты. На долю этих соединений в общей сложности падает около 80 %.

Однако в весовом отношении мы имеем существенно иную картину. Согласно данным пересчета кларков В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана и других, в известной нам части земной коры для главнейших типов химических соединений мы получаем следующий порядок цифр содержания в весовых процентах.

1. Силикаты — около 75 % (на долю полевых шпатов приходится 55 %).
2. Окислы и гидроокислы — около 17 %, причем на кварц (вместе с халцедоном и опалом) падает 12,6 %, а на окислы и гидроокислы железа — 3,6 %.
3. Карбонаты (главным образом кальцит и доломит) — около 1,7 %.
4. Фосфаты и их аналоги (преимущественно апатит) — около 0,7 %.
5. Хлориды и фториды — около 0,5 %, причем из хлоридов наибольшим распространением пользуется галит, из фторидов — флюорит.
6. Сульфиды и сульфаты — около 0,3–0,4 %; из сульфидов главенствующее значение имеет сульфид железа — пирит.
7. Самородные элементы — около 0,1 %; в том числе около 0,04 % приходится на долю азота и около 0,01 % — на долю кислорода.

Эти данные показывают, что одни только силикаты и кварц в земной коре составляют около 87 % по весу, тогда как такие типы химических соединений, как фосфаты и их аналоги, сульфиды, сульфаты, окислы (кроме кварца и окислов железа), которые в природных условиях представлены многочисленными минеральными видами, в весовом отношении составляют очень незначительную долю валового состава земной коры. Тем не менее следует подчеркнуть, что именно эти типы химических соединений содержат многие ценные металлы, столь важные для горно-металлургической, химической и других отраслей промышленности.

Некоторые особенности состава и распределения минералов в земной коре. Общее число природных химических соединений (минералов) несравненно меньше, чем их можно получить искусственным путем в лабораторных условиях, несмотря на то что природные реакции представляют гораздо более грандиозную по масштабам картину явлений. Число ежегодно открываемых новых минералов, несмотря на применение весьма совершенных и мощных современных средств исследования вещества, за последние десятилетия не столь уже значительно (обычно не больше 10). Общее число известных в настоящее время минеральных видов в области неорганической природы не выше 1500, тогда как число искусственных соединений, полученных до последнего времени, выражается многими сотнями тысяч и при современном развитии технических средств

синтеза весьма значительно увеличивается.

Если бы мы задались вопросом, каковы количественные значения разных по составу минералов в различных генетических типах природных образований в области земной коры, то на основе анализа фактических данных пришли бы к следующему выводу.

В эндогенных образованиях наименьшее число минеральных видов наблюдается в изверженных горных породах, возникших в условиях высоких температур и давлений. В постмагматических образованиях, особенно в гидротермальных месторождениях, устанавливается несравненно большее число самых разнообразных по типу соединений минеральных видов. Однако наиболее богаты минералами экзогенные образования, возникающие в условиях низких температур и давлений, в условиях водно-воздушной обстановки, т. е. при высоком парциальном давлении кислорода, и, наконец, в условиях широко развитой органической жизни на земле. Но все же и здесь общее число минералов совершенно незначительно по сравнению с тем количеством искусственных соединений, которые могут быть получены в лабораториях и заводах.

Это обстоятельство обусловлено рядом причин. Прежде всего, как на это давно уже обратил внимание В. И. Вернадский, в природных соединениях принимают участие *далеко не все ионы*, которые могут быть получены для каждого элемента в лабораторных условиях. Например, марганец в минералах устанавливается в двух-, трех- или четырехвалентном состоянии, а искусственно легко можно получить также соединения шести- и семивалентного марганца и, кроме того, металлический марганец и различные интерметаллические соединения. Вольфрам в природных условиях известен только в виде шестивалентного иона, а в лабораторных условиях, кроме того, получают соединения двух-, трех-, четырех- и пентавалентного вольфрама. Металлы группы платины в природных условиях встречаются главным образом в самородном виде и почти не образуют ионов (если не принимать во внимание редких сульфидов и арсенидов), тогда как среди искусственных продуктов мы знаем типичные ионные соединения с валентностью 2, 3, 4 и для Ru и Os даже 6 и 8. В соответствии с этим число известных минералов группы платины едва достигает 30, а число искусственных соединений выражается многими сотнями, и т. д.

Совершенно ясно, что в земной коре при процессах минералообразования, протекающих в сложной многокомпонентной среде, в условиях сравнительно нешироких пределов колебания окислительно-восстановительных потенциалов создаются весьма ограниченные возможности образования ионов различных валентностей. Следовательно, и *число возможных сочетаний* ионов при минералообразовании *резко сокращается*.

Второе важное обстоятельство, на которое обратил внимание еще А. Е. Ферсман, заключается в том, что многие элементы, характеризующиеся *низкими кларками*, в природных условиях не образуют самостоятельных

минералов. Это имеет место в тех случаях, когда ионы этих элементов по своим размерам и химическим свойствам близки к ионам широко представленных в данной среде элементов и в силу этого способны скрываться в виде изоморфных примесей в главных минералах, кристаллизующихся из данного расплава или раствора (изовалентный и гетеровалентный изоморфизм). Таковы, например, случаи «маскировки» гафния в минералах циркония; рения — в молибдените; галлия — в минералах алюминия и отчасти цинка; брома — в минералах хлора; самария, гольмия, лютеция и др. — в минералах иттрия; скандия — в минералах магния и железа и т. д. В лабораторных и заводских условиях, наоборот, мы имеем возможность создать любые концентрации для этих элементов и не только искусственно выделить самые различные их соединения, но и получить многие из них в металлическом состоянии.

Это явление «маскировки» имеет место и для элементов с более высокими кларками. Одним из наиболее ярких примеров может служить изоморфная примесь никеля (до 0,2 %) к магнию в силикатах (оливине и происшедшем из него серпентине). В массивах оливиновых и серпентинитовых пород таким путем рассеиваются огромные массы никеля (многие сотни миллиардов тонн в пересчете на металл), тогда как в рудных месторождениях, содержащих промышленные скопления сульфидов или арсенидов никеля (типа Садбери или Шнееберга), сосредоточиваются в целом несравнимо меньшие количества этого металла (едва ли превышающие 10 % всего содержащегося в земной коре никеля). Та же картина в эндогенных образованиях устанавливается для марганца, который входит в состав силикатов и других типов соединений в виде изоморфной примеси, с одной стороны, к железу, с другой — к кальцию. Действительно, многие минералы, богатые железом и кальцием, содержат повышенные количества марганца в виде изоморфной примеси (фаялит, геденбергит, диопсид, биотит, апатит, анкерит, сидерит и др.). В этом виде в общей сложности скрыты огромные количества марганца. То же относится к титану, ванадию, кобальту, редким землям, стронцию и др.

Что касается тех малораспространенных в земной коре элементов, которые образуют очень малые или очень большие ионы (Be, В, С, Р, Rb, Cs, Nb, Та, U и др.) по сравнению с главными элементами, за счет которых возникает основная масса, допустим, магматических породообразующих минералов, то они, как можно судить по данным геологии, концентрируются в *остаточных* растворах, из которых в постмагматическую стадию по мере их пересыщения в результате происходящих химических реакций кристаллизуются особые минералы, содержащие летучие компоненты или богатые редкими элементами (турмалин, берилл, литиевые слюды, монацит, апатит и др.). Нередко они образуют промышленные скопления в виде месторождений ценных металлов либо в самих массивах магматических пород, либо в непосредственной близости от них во вмещающих породах.

Точно так же ионы, существенно отличающиеся от главных по *химическим свойствам* (например, ионы с 18-электронной наружной оболочкой: Cu, Ag, Au, Zn, Pb, Bi и др., а также отчасти элементы группы железа), выносятся в остаточных растворах зачастую *далеко за пределы* магматических массивов и образуют так называемые гидротермальные промышленные месторождения многих тяжелых металлов, представленные преимущественно сульфидами и окислами, часто в сопровождении карбонатов и сульфатов петрогенных элементов.

Подобные же явления дифференциации ионов с образованием тех или иных групп минералов устанавливаются и при изучении различных продуктов экзогенных процессов (в коре выветривания и осадочных образованиях).

Таким образом, в земной коре при геологических процессах, совершающихся в ней, происходит *закономерное пространственное распределение* химических элементов, а следовательно, и минералов в различных продуктах этих процессов. Такое распределение и приводит к образованию, с одной стороны, огромных, относительно простых по составу, *массивов горных пород* (изверженных, осадочных, метаморфических), составляющих главную часть земной коры, и, с другой, — генетически тесно связанных с ними, но существенно отличных по составу *месторождений полезных ископаемых*, которые, подчиняясь общим законам минералообразования, возникают в результате тех же геологических процессов. Эти месторождения, особенно месторождения металлических полезных ископаемых, по своим размерам хотя и очень сильно уступают массивам горных пород, но по своему химическому составу и экономическому значению столь резко отличаются от них, что, безусловно, должны рассматриваться как самостоятельные геологические тела, участвующие в общем строении земной коры наряду с массивами горных пород.

Именно с этим связано принятое деление всех химических элементов на *петрогенные* (породообразующие) и *металлогенные* (рудобразующие). Первые в менделеевской таблице химических элементов, построенной по длинным периодам, располагаются в левой части, а вторые — в правой и в самом низу таблицы. Эта главная особенность пространственного распределения в земной коре химических элементов обусловлена, как известно, свойствами самих элементов и, в частности, строением их атомов. Действительно, характернейшие химические элементы горных пород (Na, K, Mg, Ca, Al, Si) в природных условиях образуют ионы с 8-электронной внешней оболочкой, а для типичных металлогенных элементов, обладающих высокими атомными весами, характерны ионы с 18-электронной внешней оболочкой, отчасти менее симметричные по конфигурации внутренних электронных сфер (ионы средней части таблицы: триады VIII группы, затем Mn, Cr, V, Mo, W, Nb, Ta, U, Th).

Глава 2

АССОЦИАЦИИ МИНЕРАЛОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

В общей части курса минералогии были кратко рассмотрены процессы минералообразования в земной коре. В соответствии с этими процессами мы дадим обзор ассоциаций минералов, характеризующих горные породы и генетически связанные с ними месторождения полезных ископаемых, по следующей схеме.

I. Минералы эндогенных образований.

1. Минералы глубинных изверженных пород различного состава и магматических рудных месторождений.

2. Важнейшие ассоциации минералов в пегматитах.

3. Ассоциации минералов в контактово-метасоматических образованиях.

4. Минералы гидротермальных месторождений полезных ископаемых.

5. Минералы эффузивных горных пород и продуктов деятельности фумарол.

II. Минералы экзогенных образований.

1. Минералы коры выветривания.

2. Минералы осадочных горных пород и месторождений полезных ископаемых.

III. Минералы, возникающие при региональном метаморфизме.

1. Минералы метаморфизованных горных пород и рудных месторождений.

Минералы глубинных изверженных пород и магматических рудных месторождений. Первичные минералы интрузивных (глубинных) изверженных пород и магматических месторождений кристаллизуются в условиях высоких температур и давлений.

Интрузивные горные породы в отличие от эффузивных являются полнокристаллическими минеральными агрегатами. Среди породообразующих минералов, так же как и для всех других горных пород, различают главные, т. е. в существенных количествах входящие в состав породы, и второстепенные (акцессорные), нередко наблюдаемые лишь под микроскопом. Кроме первичных минералов часто устанавливаются вторичные, т. е. позднейшие минералы, возникшие за счет первых в постмагматическую стадию процессов минералообразования. Из числа разнообразных по химическому и минеральному составу интрузивных горных пород,

детально рассматриваемых в курсах петрографии, мы выделим лишь главнейшие (ультраосновные, основные, среднекислые и кислые, богатые щелочами) в том порядке, как это было показано на рис. 50, начиная от интрузивных пород, бедных кремнеземом.

Ультраосновные породы (дунит, перидотит, пироксенит) состоят почти исключительно из железомagneзиальных силикатов (оливина, пироксенов). Дунит в неизменном состоянии является мономинеральной горной породой, состоящей из *оливина*, а перидотиты, кроме того, содержат ромбический или моноклинный *пироксен*. Акцессорные минералы в этих породах обычно представлены *хромитинелидами*. Среди пироксенитов наибольшим распространением пользуются диалагиты, содержащие в качестве акцессорного минерала титаномагнетит, изредка зеленую шпинель. В качестве вторичных минералов в ультраосновных породах возникают *серпентин*, легче всего за счет оливина, *брейнерит* (железомagneзиальный карбонат), иногда *талък*, *амфиболы* (обычно за счет пироксенов) и др.

Основные породы (семейство габбро), более богатые SiO_2 и щелочами, по сравнению с ультраосновными породами обладают существенно отличным химическим составом, особенно в отношении Al_2O_3 , MgO и FeO (см. рис. 52). В минералогическом отношении они характеризуются тем, что в их составе наряду с железомagneзиальными силикатами — *пироксенами*, *амфиболами*, иногда *биотитом* и *оливином* в значительных количествах участвуют *основные плагиоклазы* (лабрадор, битовнит, анортит). В типичных породах габбрового состава количество темноцветных минералов (железомagneзиальных силикатов) составляет примерно 50 %. Из акцессорных минералов обычны *титаномагнетит*, нередко в существенных количествах, затем *апатит*, *ильменит*, иногда *сульфиды* Fe, Ni, Cu и др. В измененных габбровых породах из вторичных минералов на месте основных плагиоклазов под микроскопом устанавливается тонкая смесь цоизита или эпидота с альбитом, а за счет оливина — серпентин и др.

Среднекислые и *кислые* интрузивные породы (диорит, гранодиорит, гранит) более богаты кремнеземом и принадлежат уже к числу явно кварцсодержащих пород (лишь в диоритах он устанавливается не всегда). Количество темноцветных минералов значительно снижается (в гранитах не более 5–10 %), в связи с чем содержание FeO и MgO падает (см. рис. 52). Меняются в своем составе и *плагиоклазы* — становятся более кислыми (андезин, олигоклаз), в соответствии с чем содержание CaO падает, а Na_2O — возрастает. В гранитах, наиболее распространенных из глубинных пород, кроме того, в существенных количествах присутствуют калиевые полевые шпаты: *ортоклаз* и *микроклин*, количество кварца достигает 20 % и более. Из темноцветных минералов чаще других распространен *биотит*. Акцессорные минералы наиболее разнообразны в гранитах: *апатит*, *циркон*, *сфен*, *магнетит*, *гематит*, иногда *монацит*, *ортит* а в грейзенизированных слюдяно-кварцевых участках — *топаз*,

флюорит, литиевые слюды, касситерит, вольфрамит, арсеницит, турмалин, аксинит и др. При процессе грейзенизации полевые шпаты разлагаются и замещаются светлыми слюдами, топазом, турмалином и другими глиноземсодержащими минералами.

Богатые щелочами интрузивные породы являются бедными кремнеземом бескварцевыми породами, весьма интересными в минералогическом отношении. Наиболее бедные щелочами сиениты по своему минералогическому составу близки к горным породам семейства гранитов (но не содержат кварца). Нефелиновые сиениты, кроме ортоклаза, микроклина и альбита, содержат *нефелин*, а из темноцветных минералов — *щелочные пироксены* (эгирин, эгирин-авгит), *щелочные амфиболы* (роговую обманку, арфедсонит и др.), *темные слюды* (биотит, лепидомелан). Часто встречаются также *содалит*, нередко замещающий нефелин, реже — *нозеан*, *гаюин*, *канкринит*, *анальцит*. К постоянным аксессуарным минералам относятся *циркон* и *апатит*, часто *сфен*, реже флюорит. В других петрогенетических провинциях наблюдаются сложные силикаты титана и циркония: *эвдиалит*, *лампрофиллит*, *астрофиллит*, *ловчоррит* и др. В некоторых разновидностях пород с щелочными силикатами ассоциируют *пирохлор*, *лопарит*, *титаномагнетит*, *ильменит* и др.

Месторождения полезных ископаемых магматического происхождения обычно располагаются *среди материнских изверженных* пород и представляют богатые скопления рудных минералов в виде гнезд, жилообразных или пластообразных тел. В их состав входят главным образом те минералы, которые в самих породах присутствуют в виде аксессуарных или второстепенных выделений.

В области изучения закономерностей образования магматических месторождений и их классификации сделан крупный вклад в науку советскими учеными (акад. А. Н. Заварицким и др.). Обособление и скопление рудного вещества при образовании этих месторождений, согласно современным представлениям, могут происходить различными путями и в различные моменты процесса кристаллизации магмы. В одних случаях рудные минералы, особенно хромшпинелиды, кристаллизуются в магме первыми, изредка образуя местами вкрапленные руды, так называемые шпиры. В других случаях, гораздо более распространенных, рудное вещество скопляется в остаточных расплавах, т.е. в поздние моменты собственно магматического процесса, и образует рудные тела с эпигенетическими признаками по отношению к вмещающим материнским породам. Таковы, например, в большинстве случаев типичные хромитовые и титаномагнетитовые месторождения. Наконец, известны и такие (в частности, некоторые сульфидные медно-никелевые месторождения), рудное вещество которых по ряду геологических данных должно было обособиться от магмы еще в жидком состоянии (путем ликвидации) и переместиться в силу большего удельного веса к нижним частям магматического массива.

ва. Однако, как показывают взаимоотношения рудных тел с вмещающими породами, кристаллизация этих сульфидных расплавов происходила уже после кристаллизации материнских пород.

Детальное изучение возрастных соотношений минеральных ассоциаций в рудных телах нередко показывает, что в заключительные моменты процессов образования магматических минералов возникают, правда в подчиненных количествах, более низкотемпературные ассоциации, отвечающие уже гидротермальной стадии рудообразования. Рудные тела по отношению к материнским породам представляют, как правило, более поздние образования.

Среди ультраосновных пород (дунитов и перидотитов) встречаются *месторождения хромита*, представленные часто почти сплошными массами *хромшпинелидов* в виде гнездообразных, линзообразных и столбообразных рудных тел. В миаролитовых пустотах и в трещинах среди них иногда наблюдаются более низкотемпературные образования *уваровита*, *хромдиопсида*, *хромовых хлоритов* и других хромсодержащих гидросиликатов. В некоторых провинциях ультраосновных пород со скоплениями хромшпинелидов парагенетически тесно связаны минералы группы *платины* и *осмистого иридия* (Средний и Северный Урал). К кимберлитам Южной Африки приурочены месторождения *алмаза*.

В пироксенитах и габбро распространены месторождения *титаномагнетита* в виде густовкрапленных руд (Качканарское) и сплошных жиллообразных масс (Кусинское на Урале). В этих рудах в ассоциации с ванадийсодержащим титаномагнетитом обычно наблюдаются *роговые обманки*, полуразложенные *полевые шпаты*, в ничтожных количествах сульфиды (пирит и халькопирит), иногда апатит, а из вторичных — *хлориты*, *эпидот*, *цоизит* и др.

С некоторыми основными породами, преимущественно габбро-норитами (с ромбическим пироксеном), а иногда и ультраосновными породами связаны *месторождения медно-никелевых сульфидных руд*, состоящих главным образом из *пирротина* и в подчиненных количествах из кобальтоносного *пентландита*, *халькопирита* и *магнетита*. В виде более поздних образований встречаются *миллерит*, никеленосный и кобальтоносный *пирит* и др. Нередко присутствуют в них также минералы группы платины, чаще всего *палладистая платина*, *сперриллит*, изредка лаурит и др.

Таким образом, в ультраосновных и основных интрузивных породах скопления в виде рудных месторождений образуют элементы группы железа: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni с примыкающей к ним группой платины, а также Cu. Марганец находится в рассеянном состоянии в виде изоморфной примеси к железу и кальцию в окислах и силикатах.

Для кислых интрузивных пород мы не знаем примеров сколько-нибудь существенных месторождений тяжелых металлов. В нефелиновых сиенитах, богатых Na₂O, как исключение известны крупные *месторождения*

апатита, в которых в качестве минералов-спутников встречаются *нефелин*, в меньших количествах эгирин, щелочные амфиболы, сфен, титаномагнетит и др. Известны также месторождения лопарита.

Важнейшие ассоциации минералов в пегматитах. Главная масса пегматитовых образований, возникающих в глубинных условиях, связана с *гранитами и нефелиновыми сиенитами*. В большинстве случаев они представлены незначительными по объему телами неоднородного, часто зонального строения (см. рис. 53) и являющимися более поздними по отношению к материнским породам. Они нередко залегают в виде типичных жил. Реже наблюдаются столбообразные и линзообразные тела.

По строению среди пегматитовых образований различают тела с симметричным расположением зон по отношению к зальбандам и тела с несимметричным зональным строением.

Пегматиты издавна привлекали к себе внимание тем, что в их пустотах («занорышах») иногда встречаются друзы с хорошо образованными крупными кристаллами дымчатого кварца, топаза, турмалина, берилла и других драгоценных и полудрагоценных камней. Особый интерес представляют также графические сростания полевого шпата и кварца, происхождение которых окончательно еще не выяснено.

Обычные пегматиты состоят в основном из тех же минералов, что материнские породы, но представлены необычайно крупнозернистыми агрегатами. Однако во многих пегматитовых образованиях обычно в небольших количествах наблюдаются и другие, самые различные по составу минералы, содержащие редкие элементы (Li, Be, Sr, Rb, Cs, Y, редкие земли, Nb, Ta, Zr, Hf, Th, U, W и др.), а также летучие (F, B, Cl и др.).

Весьма характерно, что в гранитовых пегматитах большинство редких минералов приурочено к участкам, подвергшимся альбитизации, т. е. замещению грубозернистых масс калиевых полевых шпатов альбитом, иногда до полного превращения их в мелкозернистые альбититы. Эти метасоматические явления относятся уже к более поздней, гидротермальной стадии процессов минералообразования.

Вопрос о происхождении пегматитов, несмотря на имеющийся большой фактический материал по их составу, сведенный в монографии акад. А. Е. Ферсмана «Пегматиты», пока остается еще не разрешенным. По представлениям А. Е. Ферсмана, пегматиты образовались из остаточных силикатных расплавов, обогащенных летучими соединениями. Процесс минералообразования сложен и протекает в широком интервале температур — от 700 до 100 °С. С этим связываются разнообразие минерального состава и сложное строение многих пегматитовых тел. В последнее время акад. А. Н. Заварицкий, исходя из физико-химических представлений, подверг критике «теоретическую схему Фогта — Ниггли» и пришел к выводу, что пегматиты образовались не путем кристаллизации какого-либо остаточного расплава, а путем перекристаллизации породы под влиянием оста-

точных газовых растворов, скопившихся в определенных местах и находившихся в равновесии с минералами этой породы.

Подробное деление *гранитных* пегматитов на типы дано А. Е. Ферсманом в его упомянутой монографии. Однако значительно изменяющееся количественное соотношение минеральных ассоциации не позволяет провести резкой границы между разными типами. Мы здесь отметим лишь наиболее важные для промышленности и интересные в минералогическом отношении типы.

1. *Топазо-берилловые* пегматиты. В центральных частях этих пегматитов среди друзовых полостей (см. рис. 53), стенки которых образованы гранями крупных кристаллов *микроклина* и дымчатого *кварца*, встречаются прекрасно образованные кристаллы бледноокрашенного *топаза*, а в других случаях — *берилла*, вернее, аквамарина (совместно эти минералы наблюдаются редко), «гребешки» пластинчатых кристаллов *альбита*, кристаллы *лепидолита*, *турмалина*, изредка касситерита, минералов Nb и Ta и др. Ближе к зальбандам, среди зон «письменного гранита», встречаются кристаллы *мусковита*, *турмалина*, иногда биотита.

2. *Турмалино-мусковитовые* пегматиты (Мамско-Витимский район), имеющие важное промышленное значение, сравнительно бедны минералами и лишены миаролитовых пустот. Мусковитовые пегматиты, часто залегающие в гнейсах и слюдяных сланцах, кроме *полевых шпатов* (кислых плагиоклазов, *микроклина*), *кварца* и крупных скоплений *мусковита*, могут содержать *турмалин*, *апатит*, *гранат*, *ортит*, *монацит*, *рутил*, *сульфиды* и др. Богатые черным турмалином пегматиты, помимо обычных полевых шпатов, *мусковита* и часто хлоритизированного биотита в участках, сложенных серой кварцевой массой, кроме *турмалина*, в небольших количествах содержат иногда берилл, апатит и другие более редкие минералы.

3. *Пегматиты с редкими элементами* (Итгерби в Швеции) характеризуются широким разнообразием «черных» минералов (Nb, Ta, Fe, Ti, Zr, Th, U, Y, редких земель, Sn, W и др.) таких как *колумбит*, *танталит*, *ильменит*, *рутил*, *ильменорутит*, *циркон*, *торит*, *гадолинит*, *фергусонит*, *самарскит*, *эксенит*, *эшинит*, касситерит, уранинит, монацит, ксенотим, ортит и др.

В этих же пегматитах встречаются апатит, гранат, турмалин, берилл, хризоберилл, фенакит, гельвин, топаз, флюорит, карбонаты, сульфиды и др.

4. *Пегматиты с минералами лития* содержат скопления таких минералов, как *сподумен*, *лепидолит*, иногда *фосфаты лития* (амблигонит, литиофиллит, трифилин), розовый, красный (рубеллит), синий или зеленый турмалин, бесцветный, розовый берилл (воробьевит), спессартин, марганцовистый зеленый апатит, касситерит, поллуцит, циркон, монацит, манганоколумбит, флюорит и др. Таким образом, для этого типа пегматитов характерны повышенные содержания Li, Mn, Ca, а также Cs.

Кроме указанных пегматитов «чистой линии», А. Е. Ферсман различает также *пегматиты «скрещеня»*, возникающие в случае реакций пегматитовых растворов с вмещающими породами иного состава. Под влиянием этих реакций существенно меняется как химический, так и минеральный состав самих пегматитов и приконтактных зон вмещающих пород. Например, при воздействии богатых кремнеземом гранитных пегматитовых растворов на бедные им ультраосновные породы (серпентиниты) образуются пегматиты с сильно пониженным содержанием кремнезема и окиси калия, о чем можно судить не только по отсутствию в них кварца, но и по образованию основных (более бедных SiO_2 , но более богатых CaO и Al_2O_3) плагиоклазов, иногда в парагенезисе с корундом. Зато серпентиниты в приконтактных зонах замещены биотитом, тальком, актинолитом и хлоритами, т. е. минералами, более богатыми SiO_2 по сравнению с серпентином.

Гораздо менее распространенные *нефелино-сиенитовые пегматиты* (Ильменские горы), в отличие от гранитных пегматитов, не содержат кварца и обычно сложены *микроклином*, *нефелином*, нередко обогащены *биотитом*, лепидомеланом, в меньших количествах содержат эгирин, альбит, содалит, канкринит, циркон, апатит, иногда сфен, ильменит, минералы группы пирохлора, флюорит, гидраргиллит, цеолиты, кальцит. В других провинциях щелочных пород среди пегматитовых образований, помимо обычных щелочных силикатов, встречаются разнообразные сложные силикаты Zr, Ti, TR, Ca, Na, Nb, Ta (эвдиалит, лампрофиллит, ринколит), минералы группы перовскита (лопарит) и др.

Ассоциации минералов в контактово-метасоматических образованиях. Наиболее интенсивные проявления процессов реакционного метасоматоза (скарнообразования) приурочены и контактам массивов интрузивных, преимущественно *среднекислых* пород — кварцевых диоритов, гранодиоритов, монцонитов (см. рис. 54), с карбонатными вмещающими породами (известняками, отчасти доломитами). Согласно современным представлениям (Д. С. Коржинский), в контактовых ореолах, образующихся в условиях сравнительно небольших глубин под влиянием постмагматических (пневматолито-гидротермальных) растворов, пропитывающих породы в зоне контакта, совершаются химические взаимодействия между интрузивной породой и известняками. При этом происходит не только изменение известняков (экзоконтактовый метаморфизм), но и застывшей интрузивной породы (эндоконтактовый метаморфизм).

Таким образом, процесс скарнообразования является относительно более поздним по сравнению с процессом кристаллизации магматических пород. При этом, как выяснилось, явления ассимиляции вмещающих пород магмой при ее внедрении не играют существенной роли в составе продуктов скарнообразования и связанного с ним оруденения.

На интенсивность развития процессов скарнообразования оказывают влияние не только состав выделяемых магмой эманации и не только

форма, размеры, условия и глубина залегания материнских интрузивов, но также состав вмещающих пород и их тектоника. Исследования показывают, что эти процессы развивались преимущественно вдоль контактов различных по физическим свойствам и составу пород (гранитоидов и карбонатных пород), а также вдоль плоскостей отслаивания среди вмещающих разнородных осадочных толщ и вдоль зон нарушения в окружающих породах (рис. 374) и иногда в самих гранитоидах. Наибольшие мощности скарновых тел часто приурочены к местам сочленения тектонических нарушений. В частности, с ними часто связаны богатые шеелитом кварцевые жилы.

Экзоконтактовый метаморфизм на ранней стадии выражается в образовании за счет известняка так называемых скарнов, т. е. богатых кальцием силикатов Mg, Fe, Al: гранатов, главным образом *андрадит*, пироксенов — *салита*, *геденбергита*, а также *магнетита* и *гематита* (часто в виде мушкетовита). Иногда образуются *волластонит*, *датолит*, *скаполит*, *шеелит*, *гельвин*, *ильваит* и др. Нередко скарны имеют сложное строение и мощность их достигает десятков метров. Местами они совершенно не проявляются, и интрузивная порода контактирует непосредственно с известняками.

Эндоконтактовые изменения выражаются в образовании безжелезистых, но богатых кальцием и более бедных кремнеземом силикатов: *плагиоклазов* (вплоть до анортита), *диопсида* за счет роговой обманки, *гроссуляра*, *везувиана* и др.

Сравнивая составы образующихся минералов между собой, нетрудно видеть, что в зоне эндоконтактового метаморфизма имел место привнос главным образом Ca и частичный вынос Si, Al и Fe, которые участвуют в экзоконтактовом метаморфизме известняков. Однако главная масса железа, входящего в состав магнетита, гематита, андрадитовых и геденбергитовых скарнов, а также магния, несомненно, привносится с растворами в виде каких-то легкорастворимых, вероятнее всего, хлористых, соединений. Интенсивность метаморфизма, очевидно, связана с химической активностью растворов, обусловленной растворенными в них минерализаторами (Cl, F, B и др.).

В более позднюю стадию контактового метаморфизма, отвечающую уже типичной гидротермальной стадии, имеет место разложение скарнов с образованием *эпидота*, *хлоритов* в сопровождении *кварца*, *кальцита*, *флюорита* и нередко сульфидов: *пирротина*, *халькопирита*, *пирита*, иногда *кобальтина*, *молибденита* и др.

В генетической связи с экзоскарнами известны крупные месторождения *магнетитовых* (горы Магнитная, Высокая и др.), *вольфрамовых* и *молибденовых* (шеелита и молибденита), *медных*, изредка *свинцово-цинковых* и других руд. Образование сульфидных месторождений отвечает более низкотемпературной стадии процессов рудообразования, нередко

наложенной на более ранние процессы образования магнетитовых залежей и скарнов.

При контактовых воздействиях кислых интрузий на не содержащие кальция или бедные им вмещающие породы (глинистые сланцы, мергели, туфы, песчаники и т. д.) возникают обычно тонкозернистые, плотные, лишённые сланцеватости метаморфические породы, носящие название *роговиков*¹. Под микроскопом в этих породах в зависимости главным образом от исходного состава наблюдаются самые разнообразные парагенетические ассоциации минералов: плагиоклазов, пироксенов, гранатов, кордиерита, силлиманита, андалузита, шпинели, кварца, эпидота, хлоритов, топаза, турмалина, скаполита, флюорита, апатита, иногда касситерита, магнетита, сульфидов и др.

Контактовые образования в известняках и доломитах в связи с *основными* интрузивными породами встречаются редко. Замечательным примером этого типа образований являются Нязямские и Шишимские минеральные копи в Златоустовском районе (Ю. Урал). Здесь в контактовом ореоле габбро с карбонатными породами среди мраморов, гранато-пироксеновых и талько-хлоритовых пород возникли главным образом силикаты Ca, Mg, Fe, Al и Ti. В пустотах среди метаморфических пород встречаются великолепные кристаллы *гранатов* (от гроссуляра до андрадита), привлекавшие внимание минералогов еще в прошлом столетии *диопсида, сфена, актинолита, везувiana, гумита, хондродита, эпидота, клинохлора, ксантофиллита*, (из группы хрупких слюд), *перовскита, ильменита, апатита, хлорошпинели, магнетита, магнезиоферрита, гематита, гидраргиллита* и др.

Минералы гидротермальных месторождений полезных ископаемых.

Подавляющая масса гидротермальных месторождений (см. рис. 55) генетически связана с интрузивами кислых изверженных пород и образуется в условиях средних и малых глубин. Эти месторождения обычно представлены типичными жилами, залегающими среди самых разнообразных по составу и происхождению горных пород. Меньшей распространенностью пользуются метасоматические тела, развитые преимущественно среди известняков и в виде вкрапленников среди других, большей частью гидротермально измененных пород.

Допускают, что для наиболее высокотемпературных образований выпадение минералов из растворов начиналось при температурах около 400 °С, и то лишь для тех месторождений, которые своими «корнями» непосредственно связаны с материнскими интрузивами. Большинство же гидротермальных месторождений образовалось в условиях гораздо бо-

¹ В горнорудной практике «роговиками» также называют плотные, с роговиковым изломом окремненные (гидротермально измененные) боковые породы рудных месторождений.

лее низких температур, как об этом свидетельствуют пока еще отрывочные данные по изучению гомогенизации газовой-жидких включений в минералах при нагревании¹.

Для многих жильных гидротермальных месторождений характерна многостадийность минерализации, т. е. неоднократное возобновление циркуляции рудоносных растворов в связи с повторными приоткрываниями трещин. Наложение новых стадий минерализации выражается либо в образовании разновозрастных, иногда пересекающихся прожилков в ранее отложенном материале, либо брекчий, в которых обломки ранних минеральных образований цементируются более поздними, либо, наконец, в пересечении жил между собой. При этом минеральный состав нередко меняется, что свидетельствует и об изменении состава последовательно поступающих растворов. Последнее обстоятельство, по представлениям акад. С. С. Смирнова, связано с прерывистой деятельностью гидротермальных растворов, появлявшейся в пределах одних и тех же трещин или вдоль вновь возникавших в пределах рудного поля в связи с возобновлением трещинообразования.

В гидротермальных месторождениях распространены минералы таких важнейших для промышленности элементов (см. рис. 55), какими являются цветные металлы — Cu, Pb, Zn, (Cd), (In), (Ge); редкие металлы — W, Sn, Mo, Ni, Co, Bi, As, Sb, Hg, Te; благородные металлы — Au и Ag; радиоактивные металлы — U, отчасти редкие земли и иногда черные металлы — Fe, Mn. С некоторыми гидротермальными месторождениями связаны скопления нерудного минерального сырья; талька, асбеста, флюорита, барита, магнезита, исландского шпата, алуниита и др.

Главная масса металлогенных элементов в гидротермальных месторождениях наблюдается в виде *сульфидов*, *арсенидов*, в меньшей степени — в виде *самородных металлов* (Au, Ag, Cu, Bi, As, Sb, Te), отчасти — в виде *кислородных соединений* (Sn, W, Fe, Mn и др.). Все это — элементы правой части таблицы Менделеева (построенной по длинным периодам), образующие ионы с 18-электронной оболочкой и примыкающие к ним слева элементы с несимметричным строением ионов. Из типичных петрогенных элементов среди гидротермальных образований подавляющее значение имеет Si, главным образом в виде кварца и отчасти силикатов (турмалина, хлорита, талька и др.), а также Ca и Mg, обычно в виде карбонатов, в меньшей степени — силикатов (Mg), флюорита (Ca) и др. Алюминий

¹ Раньше придавали слишком большое значение отдельным минералам, как «геологическим термометрам». Изучение парагенетических соотношений в самых различных типах руд убеждает в том, что большинство минералов гидротермальных месторождений может выпадать из растворов в пределах весьма широкого интервала температур (вплоть до самых низких). Прежние представления о том, что каждому минералу отвечает какая-то определенная температура его образования, для постмагматических образований являются неправильными.

обычно не является характерным элементом минералов, отложенных из гидротермальных растворов; минералы Al (в виде хлоритов, слюд, алуниита и др.) преимущественно возникают при изменении глиноземсодержащих боковых пород. Щелочи также устанавливаются лишь в виде новообразований в гидротермально измененных боковых породах (слюды, серицит), а также в газовой-жидких включениях (см. рис. 190) внутри рудообразующих минералов. Для бария в некоторых месторождениях весьма характерен сульфат (барит), изредка карбонат (витерит).

Главная масса гидротермальных жил обычно сложена почти сплошным кварцем, выходы которого на земной поверхности нередко наблюдаются в виде глыб, находящихся на месте коренного месторождения или несколько снесенных по склону. При этом сульфидоносные кварцевые массы содержат многочисленные пустоты выщелачивания и трещинки, выполненные продуктами окисления сульфидов (лимонитом, медной синью и зеленью и др.).

Гидротермальные рудные месторождения характеризуются широким разнообразием минеральных ассоциаций, которое зависит, очевидно, прежде всего от состава самих растворов и состава боковых пород, с которыми нередко взаимодействуют растворы, насколько можно об этом судить по их изменениям.

На парагенетические отношения минералов в рудах, несомненно, влияет также режим серы и кислорода в растворах, что в значительной мере зависит от глубины, на которой формируются месторождения¹.

В ряде случаев по мере приближения к материнскому интрузиву изверженных пород (см. рис. 55) явно замечается изменение состава минеральных ассоциаций. Наконец, разнообразие парагенетических ассоциаций минералов в рудах нередко связано с наложениями новых порций растворов, меняющегося состава или с постепенными фаціальными изменениями в минеральном составе руд в связи с физико-химическими условиями рудообразования.

Мы не будем рассматривать всего разнообразия минеральных ассоциаций в гидротермальных месторождениях (они подробно разбираются в курсе рудных месторождений), а ограничимся лишь отдельными характерными примерами.

1. *Кварцево-вольфрамитовые, кварцево-касситеритовые и кварцево-молибденитовые* жилы обычно наблюдаются в непосредственной близости или даже среди материнских интрузивов кислых изверженных пород. Жилы в основном сложены кварцевой массой, в которой в одних случаях в виде вкраплений присутствуют, преимущественно у зальбандов, кристаллы *вольфрамит*, нередко крупных размеров, в других — *касситерит*,

¹ Парциальное давление (или концентрация) кислорода в земной коре по мере приближения к земной поверхности постепенно возрастает.

в третьих — *молибденит* в тонкочешуйчатых формах среди кварцевой массы или в виде крупнопластинчатых оторочек по краям жил. Эти минералы встречаются также совместно в одних и тех же жилах. В виде минералов-примесей местами устанавливаются: шеелит, арсенопирит, самородный висмут, пирротин, пирит, сфалерит, халькопирит, в других жилах — полевые шпаты, слюды, иногда флюорит, топаз, берилл, турмалин и др. Часто устанавливаются околожилные изменения боковых пород, выражающиеся либо в *грейзенизации* гранита с новообразованиями *кварца, мусковита, литиевой слюды, флюорита*, реже *топаза, турмалина* и др., либо в образовании слюдяных или кварцево-слюдяных оторочек за счет осадочных или метаморфических пород, в которых залегают эти жилы.

2. *Золотосодержащие кварцевые* жилы обычно почти не содержат примесей каких-либо других минералов. Однако нередко в парагенезисе с самородным золотом встречаются в очень незначительных, а иногда и существенных количествах (Березовское, Дарасунское месторождения) самые обычные сульфиды: *пирит, галенит, сфалерит, халькопирит, арсенопирит, блеклые руды*; из нерудных минералов, кроме кварца, иногда в значительных количествах присутствуют *кальцит, доломит, барит*. Распределение золота в жилах, как правило, крайне неравномерное.

Известны также кварцево-турмалиновые и кварцево-шеелитовые золотосодержащие жилы. Среди месторождений, образовавшихся в близповерхностных условиях, встречаются редкие типы с теллуридами золота и серебра.

3. *Месторождения сульфидных руд наиболее широко* распространены среди гидротермальных образований. По своему составу они чрезвычайно разнообразны. По промышленному содержанию в них того или иного металла различают месторождения медных, свинцово-цинковых, полиметаллических, мышьяковых, сурьмяных и других руд. Нерудные минералы чаще всего представлены кварцем и карбонатами, реже баритом, хлоритом и др.

3.1. Медные месторождения жильного типа (Зангезурское) обычно представлены *пиритом, халькопиритом, блеклыми рудами*, иногда *борнитом*, эндогенным *халькозином, энаргитом*, изредка в сопровождении молибденита, висмута и др. Кроме того, известны крупные месторождения типа вкрапленников, приуроченных к гидротермально измененным апикальным частям интрузивов и гранитоидных пород порфирирового облика.

3.2. Свинцово-цинковые месторождения в виде жил (Садонское) или метасоматических залежей в известняках (Кан-сай) представлены главным образом *сфалеритом* и *галенитом*, нередко серебросодержащим, иногда висмутсодержащим. Спутниками в этих рудах обычно являются: пирит, халькопирит, блеклые руды, арсенопирит, реже пирротин, станнин, касситерит, а в некоторых случаях также буланжерит, джемсонит, бурнонит, прустит, пираргирит, стефанит и др.

Строение галенито-сфалеритовых (как и многих других сульфидных) жил часто крайне неоднородное. Рудные минералы наблюдаются либо в виде вкраплений, либо составляют сплошные участки неправильной формы, либо распределяются в виде полос, либо выполняют межобломочное пространство в брекчиях и т. д. В некоторых гидротермальных месторождениях, образовавшихся в близповерхностных условиях, устанавливается симметрично полосчатое строение жил.

3.3. Полиметаллические месторождения, т. е. такие, в которых содержится в промышленных количествах несколько металлов, могут иметь самый различный состав. Примером являются алтайские полиметаллические руды, содержащие Zn, Pb, Cu, Ag и Au, представленные *сфалеритом, галенитом, пиритом, халькопиритом, тетраэдритом*, иногда *арсенопиритом, самородным золотом*, изредка *теллуридами* Pb и Ag. Нерудные минералы — кварц, барит, анкерит, серицит — присутствуют в этих рудах обычно в небольших количествах. Изменение боковых пород, как и для многих других сульфидных месторождений, выражается в *ороговиковании (окремнении), серицитизации* или *хлоритизации*.

3.4. Мышьяковые месторождения представлены либо *арсенопиритовыми* рудами, в которых иногда присутствует золото, иногда висмут (обычно в виде висмутина), либо *реальгаро-аурипигментовыми* рудами с кварцем и кальцитом и в виде примеси с марказитом, антимонитом и др. Условия образования тех и других существенно различны. Реальгаро-аурипигментовые руды, в отличие от первых, возникают в условиях низких температур и давлений.

3.5. Сурьмяные месторождения представляют собой типичные *кварцево-антимонитовые* жилы, в которых в очень незначительных количествах встречаются пирит и другие сульфиды, изредка золото.

3.6. В рудных месторождениях почти единственным рудьсодержащим минералом является *киноварь*, которая нередко ассоциирует с антимонитом, иногда с примесью марказита, пирита, арсенопирита, а из нерудных минералов обычны *кварц, халцедон, кальцит, флюорит, барит* и другие (Хайдаркан). Это типичные низкотемпературные гидротермальные месторождения.

4. Упомянем также о редких, оригинальных по составу месторождениях *арсенидных* руд никеля, кобальта с самородным висмутом и серебром (Шнееберг в Саксонии). Из арсенидов никеля и кобальта в них распространены: никелин, хлоантит — шмальтин, раммельсбергит — саффорит, скуттерудит, нередко в ассоциации с самородным мышьяком, а также самородным висмутом и самородным серебром.

В некоторых месторождениях наряду с ними встречаются урановая смолка и редкие сульфиды (пирит, марказит, метаколлоидный сфалерит, галенит, блеклая руда, герсдорфит, миллерит, аргентит, прустит, пирар-

гирит, дискразит и др.). Нерудные минералы представлены обычно кварцем и анкеритом или доломитом.

5. Типичные гидротермальные образования представляют также *флюоритовые* месторождения. Флюорит как спутник встречается во многих типах пневматолито-гидротермальных месторождений, начиная от грейзенов и некоторых оловорудных месторождений и кончая низкотемпературными месторождениями киновари. Однако флюорит нередко дает столь значительные скопления, особенно в условиях низких температур и давлений, что представляет самостоятельный промышленный интерес. По способу образования среди них различают жильные и метасоматические — в известняках. В ассоциации с флюоритом в небольших количествах встречаются пирит, марказит, халькопирит, галенит, кварц, кальцит, иногда гематит, барит, халцедон, адуляр и др. Сплошные массы флюорита иногда образуют концентрически-зональные агрегаты радиально-лучистого строения с различной окраской разных зон и отдельных кристаллов (фиолетовой, зеленой, розовой, молочно-белой). Встречаются и совершенно бесцветные прозрачные кристаллы.

6. *Баритовые* гидротермальные месторождения обычно образуются в условиях низких температур и близ земной поверхности. В них в одних случаях наряду с явно преобладающим баритом в небольших количествах встречаются сульфиды (чаще пирит, халькопирит, галенит, сфалерит), сидерит, кварц, цеолиты, а в других — окислы железа (гематит). Первый парагенезис минералов указывает на относительно восстановительную обстановку образования, а второй — на явно окислительную. Типичным примером жильных образований являются месторождения ряда районов Грузии, где нередко наблюдается симметрично-полосчатое строение жил, указывающее на периодическое заполнение трещинных полостей, начиная от стенок.

Минералы эффузивных горных пород и продукты вулканических эхсгаляций. Наибольшим распространением из эффузивных пород пользуются представители основных (базальты или диабазы, андезиты или порфириды) и кислых (липариты или кварцевые порфиры), реже щелочных магм (лейцитифиры). Характерной особенностью всех этих пород является присутствие в них в том или ином количестве вулканического стекла или продуктов его разложения.

Минеральный состав *эффузивных пород* достоверно удается установить только под микроскопом. Лишь в породах с порфировой структурой на глаз можно различить вкрапления кристаллов: зеленого *оливина* в черном оливиновом базальте, *полевых шпатов* в темно-серых порфиридах и светлоокрашенных кислых бескварцевых порфирах, *роговой обманки* в роговообманковых порфиридах, *кварца* в светлых кварцевых порфирах, *лейцита* в лейцитифирах.

В миндалекаменных породах, т. е. пузырчатых лавах, в которых округлые пустоты выполнены минеральным веществом, часто наблюдаются

позднейшие отложения минералов обычно гидротермального происхождения, главным образом *халцедона*, *кварца*, в других случаях — *кальцита*, *цеолитов*, иногда тридимита и других минералов. В крупных миндалинах — жеодах нередко устанавливается концентрически-слоистое строение халцедоно-кварцевой массы (агаты). Миндалины и жеоды чаще встречаются в более бедных кремнеземом эффузивных породах: базальтах, мелафирах, пироксеновых порфиритах.

Как продукт вулканических эксгаляций в пустотах на стенках кратеров и в трещинах наблюдаются различные по составу минералы: *нашатырь*, *галит*, *сильвин*, изредка хлориды Fe, Cu, Mn, Al, Mg и др., затем *сассолин*, *карбонаты*, *самородная сера*, *марказит*, *ковеллин*, *реальгар*, *аурипигмент* и др., а местами более высокотемпературные: *гематит*, *магнезиоферрит*, *шпинель*, *тридимит*, *кварц*, иногда *лейцит*, *тироксены*, *полевые шпаты* (санидин, анорит), *топаз* и др.

В местах деятельности сольфатар при выделении сероводорода и продуктов его окисления (сернистой и серной кислот), проникающих вдоль трещин в эффузивных породах, наблюдаются сильные изменения боковых пород, выражающиеся в осветлении и выщелачивании вещества, а также в отложении новообразований. При этом породы за счет выноса более легкорастворимых компонентов обогащаются SiO_2 , Al_2O_3 и SO_3 . Породы обычно подвергаются каолинизации с образованием вкрапленных сульфидов железа и сульфатов, причем из последних более других распространены *гипс*, *алунит*, *калиевые и аммониевые квасцы*. Известны также редкие силикофториды аммония и калия и другие малоустойчивые минералы.

Месторождения полезных ископаемых, генетически связанные с эффузивной вулканической деятельностью, встречаются гораздо реже и не столь разнообразны, как это мы имеем для месторождений, связанных с глубинными интрузивами. В гипабиссальных (неглубоко залегающих) массивах кислых эффузивных пород третичного или четвертичного возраста известны случаи нахождения типичных жил сплошных пиритомарказитовых руд с почковидной поверхностью рудной массы в пустотах, залегающих в каолинизированных зонах дробления.

Широко распространенные на Урале *колчеданные залежи*, богатые сульфидами (главным образом пиритом, в меньшей степени халькопиритом, сфалеритом и др.), но *бедные нерудными минералами*, пространственно приурочены к древней, местами сильно метаморфизованной толще вулканогенных эффузивных пород силуро-девонского возраста. Генетически они связаны, очевидно, с субвулканическими интрузивами. Для неметаморфизованных колчеданных залежей весьма характерны колломорфные образования, в составе которых, кроме указанных минералов, иногда принимают участие также марказит и вюртцит, указывающие на кислый характер растворов.

Интересны случаи образования в массовых количествах *самородной серы* в некоторых районах проявлений современной вулканической деятельности. Например, в Японии гейзер, начавший действовать в кратере вулкана Иосан, после длительного периода спокойной сольфатарной деятельности периодически выбрасывал перегретый пар и чистую расплавленную серу, которая переливалась через край кратера и стекала в долину, образуя застывшие потоки. Очевидно, первоначально самородная сера накапливалась в процессе действия сольфатор на некоторой глубине в условиях неполного окисления сероводорода.

Следует упомянуть, наконец, о многочисленных холодных и горячих минеральных источниках, действующих в районах потухшей вулканической деятельности.

Минералы коры выветривания. В изучение минералогии коры выветривания горных пород и зоны окисления рудных месторождений немалый вклад внесли советские ученые (акад. В. И. Вернадский, акад. С. С. Смирнов, И. И. Гинзбург, Ф. В. Чухров и др.).

Благодаря их трудам наши современные представления о процессах, протекающих в коре выветривания, значительно расширились. Продукты экзогенных процессов, особенно процессов выветривания, характеризуются необычайным разнообразием тонкодисперсных минеральных образований, возникающих в результате сложных реакций с O_2 , CO_2 воздуха и H_2O , а также в процессе жизнедеятельности организмов, играющих огромную роль в разложении многих минералов. Наиболее легко разлагаются те первичные минералы, которые в своем составе содержат элементы в низших степенях валентности (Fe^{2+} в сидерите, S^{2-} в сульфидах и др.), или элементы, способные давать с CO_2 легкорастворимые бикарбонаты (Na, K в полевых шпатах, Mg в оливине, серпентине и др.). В образовании коллоидных осадков огромную роль играют явления гидролиза растворимых солей, возникающих при процессах окисления, с выпадением гидроокислов сильно поляризующих катионов, обладающих малыми размерами ионов (Fe^{3+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Mn^{4+} и др.).

Таким образом, состав накапливающихся в коре выветривания минеральных образований в значительной степени зависит от состава первичных пород и руд. При этом химически стойкие, не поддающиеся разложению при воздействии поверхности агентов минералы механически скопляются в продуктах выветривания и при их размыве переходят в россыпи. К ним относятся такие минералы, как *кварц, магнетит, гематит, корунд, шпинель, хромшпинелиды, ильменит, рутил, касситерит, апатит, монацит, шеелит, циркон, топаз, турмалин, дистен, андалузит, киноварь, самородное золото, осмистый иридий, платина, алмаз* и др.

Наиболее интенсивные процессы химического разложения минералов наблюдаются в зоне окисления *сульфидных* месторождений (см. рис. 57). Характернейшей особенностью химических реакций в этой зоне является

то, что все сульфиды при окислении проходят так называемую *сульфатную стадию*, т. е. превращаются вначале в соли серной кислоты ($\text{FeS} > \text{FeSO}_4$, $\text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4$ и т. д.). Это обстоятельство имеет очень важное значение для понимания явлений миграции металлов в зоне окисления, так как *растворимость сульфатов разных металлов различна*. Минеральные ассоциации, возникающие при окислении сульфидных месторождений, лучше рассмотреть соответственно типам первичных руд.

В *медносульфидных* месторождениях, богатых пиритом, халькопиритом и другими сульфидами меди, в зоне окисления (железной шляпе) образуются обильные гидроокислы железа — *лимонит*, *гётит*, так как возникающий за счет железа сульфидов сульфат FeSO_4 в условиях доступа кислорода легко переходит в сульфат $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3$, тут же подвергающийся гидролизу с образованием нерастворимых гидроокислов железа. Медь в виде легкорастворимого сульфата в просачивающихся водах мигрирует к уровню грунтовых вод. Следовательно, зона окисления сильно обедняется медью. Наоборот, в зоне вторичного сульфидного обогащения (см. рис. 53) происходит весьма существенное увеличение содержания меди в рудах за счет образования вторичных, богатых медью сульфидов — *ковеллина*, *халькозина*, иногда *борнита*, возникающих на месте первичных сульфидов в результате реакций их с меденосными растворами. Таким образом, если в железной шляпе наблюдаются хотя бы признаки кислородных соединений меди — *малахита*, *азурита*, хризоколлы и др., то можно быть уверенным в том, что ниже уровня грунтовых вод будет располагаться обогащенная медью зона вторичных сульфидов.

В районах с сухим жарким климатом при малом количестве выпадающих осадков в зоне окисления сульфидных месторождений встречаются участки полуокисленных руд. При изучении под микроскопом таких руд, содержащих медные сульфиды, обычно наблюдается сочетание гидроокислов или кислородных солей с вторичными сульфидами, главным образом ковеллином и халькозином.

В случае окисления бедных серой халькозиновых руд часто образуются куприт и самородная медь. Реже встречаются фосфаты и арсенаты меди — *либетенит*, *оливенит* и др., иногда силикаты *аширит* (диоптаз), хризоколла. Водные и основные сульфаты меди — *халькантит*, *брошантит* и др., а также железа — *мелантерит*, *ярозит* и др. обычно устанавливаются в странах с жарким сухим климатом.

В *свинцово-цинковых* месторождениях, богатых сфалеритом и галенином, кроме гидроокислов железа, образующихся за счет вездесущего пирита, в значительных количествах устанавливаются вторичные минералы свинца. Первоначально образующийся за счет галенита *англезит* PbSO_4 , как труднорастворимое вещество, часто тонкой коркой обволакивает остатки чистого галенита, предохраняя, его от дальнейшего разрушения. Лишь снаружи он переходит в *церуссит*, также трудно раствори-

мый в водах. В небольших количествах иногда встречаются другие кислородные соли свинца: молибдаты — *вульфенит*, фосфаты — *тироморфит*, арсенаты *миметезит*, ванадаты — *ванадинит*, изредка хроматы — *крокоит* и др. Если мы примем во внимание, что двухвалентный катион Pb^{2+} обладает сравнительно крупными размерами (см. рис. 206), то нет ничего удивительного в том, что он в зоне окисления с такими крупными комплексными анионами, как SO_4 , PO_4 , AsO_4 , VO_4 , MoO_4 и CrO_4 , дает химически стойкие соединения.

Совершенно иначе ведет себя цинк. Сфалерит легко разлагается, и цинк в виде *растворимого* в воде сульфата почти нацело выносится из зоны окисления. Если в нижних горизонтах этой зоны сульфатные растворы цинка встречаются известняки (в боковых породах), то в результате обменных реакций образуются *смитсонитовые* руды (см. рис. 223). Если же боковые породы представлены сланцами или другими химически неактивными породами, то сульфат цинка достигает уровня грунтовых вод и в зоне истечения уходит за пределы месторождения (вторичное сульфидное обогащение для цинка не имеет места). Иногда в зоне окисления встречаются силикаты Zn — *каламин*, *виллемит*, изредка фосфаты, арсенаты и др.

Таким образом, свинец и цинк, чрезвычайно тесно связанные друг с другом в виде сульфидов в эндогенных месторождениях, в зоне окисления *разобщаются*. Это обстоятельство всегда можно иметь в виду при поисках месторождений (отсутствие цинка в пробах окисленных свинцовых руд еще отнюдь не говорит об отсутствии сфалеритовых масс в первичных рудах).

По иному ведет себя и *серебро*, часто устанавливаемое в свинцово-цинковых рудах. В нижних частях зоны окисления оно наблюдается иногда в самородном виде в ассоциации с *аргентитом*. В странах с жарким и сухим климатом оно нередко переходит в устойчивые галоидные соединения — *кераргирит* и др.

Богатые арсенопиритом и другими арсенидами железа руды в зоне окисления образуют *скородитовые* массы, нередко проникнутые гидроокислами железа. Арсениды никеля в этих условиях дают *аннабергит*, арсениды кобальта — *эритрин*. Сульфиды сурьмы превращаются в окислы: кермезит (Sb_2S_2O), валентинит (Sb_2O_3), стибиконит (Sb_3O_6OH) и др. За счет сульфидов висмута обычно возникает основной карбонат — бисмутит. При выветривании молибденита образуются повеллит и ферримолибдит и т. д.

Легко разрушаются карбонаты, содержащие Fe^{2+} и Mn^{2+} , образуя гидроокислы. Вообще минералы, содержащие марганец в низших степенях валентности (родонит, манганит, браунит, гаусманит и др.), в зоне окисления легко разлагаются и переходят в окислы и гидроокислы Mn^{4+} , *вернадит*, *тиролозит* и *псиломеланы*, образуя марганцевые шляпы. В условиях интенсивного выветривания разлагаются и силикаты *железа*

(серпентин, хлориты, гранаты, пироксены и др.) с образованием рыхлых *бурых железняков* на месте пород, богатых этими минералами (в частности, скарнов).

При интенсивном выветривании *силикатных горных пород* за счет остаточных продуктов могут возникать новые месторождения полезных ископаемых, имеющих площадное распространение. На месте *кислых* изверженных пород, бедных железом, но *богатых глиноземом*, в условиях умеренного климата образуются *каолиновые залежи*, а при латеритном выветривании в условиях жаркого и влажного климата — *бокситы*, состоящие главным образом из гидроокислов алюминия — *гидраргиллита*, *бёмита* и *диаспора*.

Особый интерес представляют мощные коры выветривания *ультраосновных*, богатых магниезией пород, главным образом серпентинитов, с образованием никелевых силикатных руд, содержащих *ревдинскит*, *гарниерит*, никеленосные *галлуазиты* и др. (месторождения Ю. Урала). При химическом разрушении силикатов главная масса магния, связываясь с CO_2 , растворенной в водах, уносится в нижние горизонты коры выветривания, где выпадает в виде *магнезита*. Железо, наоборот, в виде рыхлых гидроокислов скопится на поверхности. Кремнезем, освобождаясь при разрушении кристаллических структур силикатов, переходит в коллоидный раствор, частью дает новообразования в виде *нонтронита*, галлуазитов (ниже зоны железной шляпы), частью выпадает в виде *опала* и *халцедона*, которые в нижних горизонтах нередко метасоматически развиваются на месте первичных пород. Гидросиликаты никеля образуются в зоне развития нонтронита. Встречаются кобальт- и никельсодержащие гидроокислы марганца — *асболаны*.

Следует также упомянуть, что в корях выветривания, кроме указанных выше минералов, в виде новообразований встречаются и многие другие: *гипс*, *арагонит*, *кальцит*, *ярозит*, *самородная сера* (при разложении гипса), различные фосфаты, а в сухих местностях в виде выцветов — селитра, квасцы и другие легкорастворимые сульфаты, карбонаты и галогенные соединения различных элементов.

Минералы осадочных горных пород и месторождений полезных ископаемых. В области изучения минералогии осадочных образований советскими учеными были достигнуты также большие успехи (акад. А. Д. Архангельский, Б. П. Кротов, Г. М. Страхов, Л. В. Пустовалов и др.). Особого внимания заслуживают достижения наших ученых по установлению закономерностей фациальных изменений в осадках в зависимости от физико-химических условий минералообразования.

Осадочные слоистые горные породы и руды преимущественно образуются в озерных и морских бассейнах. Среди них выделяют две главные группы: 1) *обломочные*, или кластические, породы, состоящие в основном из продуктов механического разрушения изверженных пород и кристал-

лических сланцев; 2) *химические* осадки — кристаллические, коллоидальные, а также органического происхождения.

Типичными представителями обломочных осадочных пород (механических осадков) являются пески и песчаники, состоящие главным образом из окатанных зерен кварца, иногда с примесью значительного количества *полевых шпатов*. Изредка в них присутствуют обломки раковин, *глауконит*, а из аксессуарных — *магнетит*, *циркон*, *рутил*, *апатит*, *турмалин* и др. Цементом между обломками в песчаниках обычно служит глинистое вещество, реже карбонаты (кальцит), еще реже гидроокислы железа и марганца. В грубозернистых песчаниках и конгломератах роль обломков играют гальки горных пород.

Если размыву подвергаются месторождения и горные породы, содержащие важные в промышленном отношении, химически стойкие минералы (алмаз, золото, платину, касситерит и др.), то в механических осадках, в случаях их перебива, происходит обогащение ценными минералами с образованием речных или морских прибрежных россыпей.

Характернейшей особенностью *химических* процессов, приводящих к образованию осадочных горных пород, является то, что при разложении породообразующих силикатов и алюмосиликатов щелочей и двухвалентных металлов (Ca, Mg, Fe, Mn), слагающих изверженные и частью метаморфические породы, в процессе миграции происходит *разбичение* этих элементов и *раздельное* осадконакопление: в одних местах — гидросиликатов Al (глин), в других — кремнистых осадков, в третьих — преимущественно соединений Ca, в четвертых — Al, Fe и Mn, в пятых — Na, K, Mg и т. д.

Глины, сланцеватые глины и глинистые сланцы, слагающие нередко мощные толщи, в главной массе состоят из переотложенных продуктов химического разрушения горных пород: в одних случаях — из *каолинита*, в других — из *бейделлита*, *монтмориллонита*. В качестве примесей наиболее часто встречается обломочный кварц, иногда в значительных количествах (песчанистые глины), слюды, органические остатки, тонкодисперсные карбонаты (мергели), а также опал, гидроокислы Fe, мельниковит, иногда в виде конкреций марказит и пирит, углистые или битуминозные вещества и др.

Кремнистые осадочные породы, состоящие частью из химически отложенного кремнезема, сложены *опалом*, *халцедоном*, отчасти *кварцем*. Из органических остатков в одних породах присутствуют обильные обломки кремнистых спикулей губок (спонголиты), в других — радиолярии (плотные яшмы), в третьих — скелеты диатомей (рыхлые трепелы). Легкие, тонкопористые опало-халцедоновые породы, не содержащие органических остатков, носят название опок. Из примесей часто присутствуют глинистые вещества (каолинит), иногда глауконит, обломки кварца и других минералов.

Карбонатные породы (известняки и доломиты), нередко выступающие в обнажениях в виде огромных массивов, почти целиком состоят из *каль-*

цита или *доломита*, или смеси этих минералов. Нередко присутствуют также глинистое вещество, кластический материал (кварц), глауконит, иногда халцедоно-кварцевые стяжения (кремни), фосфоритовые конкреции, изредка скопления целестина, барита, гипса, а также битумов и газов (сероводород). Во многих известняках в большем или меньшем количестве наблюдаются остатки различных организмов — обломков раковин моллюсков, брахиопод, фораминифер, обломки кораллов и др. (рис. 387). Некоторые разности известняков (оолитовые) обладают признаками коллоидно-химических осадков.

Богатые *железом* коллоидно-химические осадки (железорудные месторождения) встречаются в некоторых пресноводных озерах (а также болотах) северных областей, а крупные ископаемые осадочные месторождения, согласно геологическим данным, приурочены к лагунам или прибрежным зонам морских бассейнов (Керченское месторождение).

Главными минералами осадочных железорудных месторождений являются гидроокислы трехвалентного железа — *лимонит* и *гётит* (часто как продукты окисления сидерита, гидросиликатов железа). В ассоциации с ними иногда наблюдаются *опал*, *вивианит*, *барит*, *окислы марганца* и др. Более глубоководные фации сложены оолитовыми гидросиликатами железа (лептохлоритами) — *шамозитом*, *тюрингитом* и другими хлоритами, богатыми двухвалентным железом, нередко в ассоциации с *сидеритом*, который встречается также в виде самостоятельных пластов (Аятское и другие месторождения на Урале). В виде примесей к сидериту нередко устанавливаются *сульфиды* (пирит, изредка пирротин), крайне редко образующие более значительные скопления.

В осадочных месторождениях *марганца*, большей частью приуроченных к толщам кремнистых или кремнисто-глинистых осадочных пород, более детально изучены *смены фаций*, различающихся по составу. Руды более прибрежных участков сложены преимущественно соединениями четырехвалентного марганца — *пиролозитом* и *псиломеланами* в сопровождении рыхлого или плотного опала и глинистых веществ. По мере удаления от береговой линии в более глубоководных зонах, в условиях недостатка кислорода, эти руды сменяются марганитовыми рудами, в которых часть марганца присутствует уже в виде Mn^{2+} , нередко в ассоциации с глауконитом (в кремнистых прослоях). Наконец, еще далее от береговой линии распространены сплошные карбонатные руды, состоящие из *родохрозита*, *манганокальцита* (т. е. минералов, содержащих марганец только в двухвалентном состоянии) в ассоциации с опалом, а также марказитом, пиритом, изредка баритом и др., что указывает на явно восстановительные условия сероводородного брожения и разложения оседающих на дно органических остатков с образованием CO_2 . Таковы, например, закономерности фациальных изменений в марганценосных осадках Чиатурского, Полуночного и других месторождений.

Месторождения *фосфоритов* в виде конкреций желваков или оолитов, приуроченные к более глубоководным участкам шельфа, располагаются среди карбонатных пород или глауконитовых песчаников. В скоплениях фосфатов кальция часто устанавливаются песчинки кварца, *глауконит*, иногда *пирит* и другие минералы. По современным представлениям (А. В. Казаков), главным агентом, переводящим в раствор фосфаты, содержащиеся в гибнущих морских организмах, является углекислота, содержание которой в слоях воды ниже зоны фитопланктона повышается в силу окисления отмирающего живого вещества. Этим объясняется обогащение CO_2 и фосфором океанических вод на глубине 500–1500 м. В тех случаях когда благодаря восходящим донным течениям эти воды, богатые CO_2 и P, попадают в береговую поверхностную зону морского бассейна, имеет место удаление части углекислоты в зону фитопланктона, а в силу этого и пересыщение этих вод фосфором, что и приводит к выпадению коллоидальных фосфатов в виде фосфоритовых желваков.

Соляные отложения, образующиеся в виде кристаллических осадков в условиях жаркого сухого климата в усыхающих озерах или частично изолированных морских бассейнах, содержат большей частью хлориды — *галит*, реже *сильвин*, *карналлит* и др., сульфаты — *мирабилит*, *тенардит*, *астраханит*, *эпсомит*, *кизерит*, *каинит*, *полигалит*, *гипс*, *ангидрит* и др. Выпадение солей из морских вод, как показывают наблюдения над последовательностью чередования слоев и физико-химические исследования Вант-Тоффа, акад. Н. С. Курнакова и его учеников, происходит в определенном порядке: первыми выпадают труднорастворимые соли (карбонаты и сульфаты кальция), а наиболее легкорастворимые соединения (сульфаты и особенно хлориды Mg и K) остаются в растворе до самого последнего момента. Однако порядок выпадения сильно зависит также от *соотношения концентраций* солей в растворе. Некоторые более растворимые соли в случае высокого содержания их в растворе будут выпадать первыми.

В идеальном случае выделение солей из морской воды идет в таком порядке 1) гипс, ангидрит; 2) галит в ассоциации с гипсом, ангидритом и полигалитом; 3) кизерит с галитом, каинитом, полигалитом и др.; 4) карналлит с галитом, кизеритом и др.; 5) бишофит с карналлитом, галитом и другими легкорастворимыми солями.

Отсюда следует, что соли калия и магния выпадают в последние моменты усыхания соленосных бассейнов. Однако в природной обстановке не всегда создаются условия для строгой последовательности осаждения кристаллических солей. Наблюдающиеся чередования и повторения в отложении осадков, иногда отсутствие в геологическом разрезе некоторых соленосных пород и т. д. говорят о том, что в силу тех или иных причин менялись условия режима усыхающих бассейнов, в частности соотношение концентраций солей в растворах.

В соленосных отложениях встречаются также кальцит, доломит, борнокислые соединения (борацит). Бораты изредка образуют самостоятельные осадки, содержащие *гидроборацит*, *колеманит*, *пандермит*, *боронатрокальцит*, *буру*, *ашарит* (в виде вторичных образований) и др. Примером является Индерское месторождение. Известны, наконец, *содовые* озера. К соленосным толщам гипса и ангидрита, сопровождающимися битуминозными доломитизированными известняками и каменной солью, бывают приурочены крупные месторождения *самородной серы*. В ассоциации с ней устанавливаются часто кальцит, арагонит, доломит, гипс, иногда целестин, барит, опал, халцедон, твердые и жидкие битумы.

Гипс и *ангидрит*, кроме того, во многих местах земного шара слагают самостоятельные толщи большой мощности.

К осадочным образованиям принадлежат имеющие огромное промышленное значение *каустобиолиты* — ископаемые угли, нефти и связанные с ними горючие газы и твердые битумы, а также торф и сапропели. Все они представляют *биохимические* образования, возникшие за счет растительных и отчасти животных организмов. В угленосных отложениях из неорганических минералов, кроме кластического материала, встречаются сульфиды железа — *пирит*, *марказит*, крайне редко галенит, сфалерит и карбонаты. В углисто-глинистых осадках нередки пластообразные скопления *сферосидеритовых* конкреций, иногда содержащих сульфиды. При выветривании за счет них образуются бурые железняки.

Минералы метаморфизованных горных пород и рудных месторождений. Как было указано в общей части настоящей книги, при так называемом региональном метаморфизме эндогенные и особенно экзогенные образования претерпевают сильные изменения не только в составе, но и в структуре и физических свойствах пород и руд. В зависимости от физико-химических условий метаморфизма — глубины (давления), температуры и состава исходных пород и метаморфизирующих постмагматических растворов — образуются самые разнообразные по составу кристаллические сланцы: богатые полевым шпатом гнейсы, слюдяные сланцы, амфиболиты, тальковые сланцы, хлоритовые сланцы, а также серпентиниты, мраморы и другие метаморфические породы. Мы не будем останавливаться на перечислении минеральных ассоциаций во всех этих многочисленных породах. Отметим лишь некоторые особенности метаморфических процессов, подчеркнув характерные минералы, встречающиеся помимо обычных породообразующих минералов.

Прежде всего необходимо указать, что своеобразными чертами состава характеризуются метаморфические породы, образующиеся за счет осадочных образований. Выше уже говорилось о том, что осадочные породы (глины, кремнистые осадки, известняки и т. д.) в главной своей массе представляют существенно различающиеся между собой по составу продукты дифференциации соединений, освобождающихся при процессах выветри-

вания эндогенных горных пород. При метаморфизме глин и глинистых сланцев, почти не содержащих щелочных земель, возникают совершенно необычные породообразующие минералы — силикаты алюминия: *дистен*, *силлиманит*, *андалузит*, *ставролит*, *хрупкие слюды* и др. Только при привносе щелочей за счет них образуются серицитовые и слюдосодержащие сланцы. Кремнистые осадки в процессе метаморфизма превращаются в плотные кварцево-халцедоновые породы (яшмы) или кварциты. При метаморфизме существенно карбонатных пород, как показал Д. С. Коржинский, в условиях не очень больших глубин могут быть устойчивыми силикаты Са: *волластонит*, *гроссуляр*, *диопсид* в ассоциации с кальцитом и доломитом. Однако в более глубинных условиях вместо волластонита более устойчива ассоциация кварца с кальцитом, а еще глубже становится неустойчивым и гроссуляр, также подвергающийся разложению углекислотой, парциальное давление которой с глубиной увеличивается.

Соленосные осадки (хлориды и сульфаты К, Na, Mg), а также гипс, ангидрит, алунит и другие сульфаты в условиях глубокого регионального метаморфизма *полностью исчезают*. Не сохраняются также месторождения самородной серы и фосфоритов. Очевидно, элементы этих соединений подвергаются миграции в постмагматических растворах.

Осадочные месторождения железа и марганца в процессе метаморфизма также претерпевают существенные изменения. Устойчивые в экзогенных условиях коллоидальные гидроокислы превращаются в безводные соединения; например, лимонит и гётит — в *гематит* и *магнетит*; гидросиликаты железа — в смесь *кварца* и *магнетита* или безводные силикаты; псиломеланы и манганит — в *браунит*, *гаусманит*, и в присутствии кремнезема — в силикаты Mn: *родонит*, *тефроит*, *марганцовистые гранаты* и др.

Во многих метаморфизованных месторождениях обычно сохраняется слоистое строение руд. При сильных односторонних динамических воздействиях происходит образование мелких складок. Во многих кристаллических сланцах как новообразования часто распространены *гранаты* (альмандин, пироп и др.), обычно в хорошо образованных довольно крупных кристаллах, *кордиерит*, различные *пироксены* и *амфиболы*, *шпинель*, *магнетит*, *рутил*, *графит* и др.

Минералы метаморфических месторождений полезных ископаемых. К этой группе месторождений, как указывалось в общей части, относятся такие, которые *возникли* в процессе метаморфизма за счет горных пород или других образований, до того не представлявших практического интереса.

Примером могут служить месторождения *дистена* как огнеупорного сырья, представляющие собой богатые этим минералом кристаллические сланцы, возникшие за счет богатых глиноземом пород. В ассоциации с дистеном в этих месторождениях встречаются *слюды*, *андалузит*, *ставролит*, иногда *корунд*, *рутил*, *турмалин* и др.

Такое же происхождение имеют некоторые месторождения *граната* (альмандина) как абразивного сырья в слюдяных сланцах. Кроме слюды (обычно биотита) и граната, в составе этих сланцев возможны *кварц*, *дистен*, ставролит, иногда рутил, циркон, турмалин и др.

Очень характерны также месторождения *графита*, возникшие путем метаморфизма каменных углей. В данном случае графит как вновь образовавшееся минеральное сырье уже не является горючим ископаемым вследствие полной потери первоначальных свойств. Доказательством происхождения графита этих месторождений за счет каменных углей служат находимые в нем по плоскостям отдельности отпечатки растений.

Исключительно интересны в минералогическом и практическом отношении так называемые «жилы альпийского типа» (см. рис. 60), приуроченные к трещинам разрыва, возникшим в процессе регионального метаморфизма. В местах раздува этих жил, в крупных друзовых полосках («хрустальных погребках») привлекают внимание хорошо образованные кристаллы *горного хрусталя*, обладающие пьезоэлектрическими свойствами, *хлорита*, *эпидота*, *актинолита*, *адуляра*, *альбита*, *брукита*, *рутила*, *анатаза*, *сфена*, *кальцита* и др. Весьма характерно, что в этих жилах развиваются те же самые минералы, которые как порообразующие принимают участие и в составе вмещающих метаморфических пород. Это указывает на то, что их образование в расширяющихся полых трещинах происходило одновременно с метаморфизмом пород при участии тех же метаморфизирующих растворов.

Обобщение. Общее рассмотрение путем сопоставления между собой различных минеральных ассоциаций, распространенных в различных по происхождению горных породах и рудах, приводит к важным выводам по вопросам *истории миграции* химических элементов в земной коре. На каждом данном этапе развития геологических явлений устанавливаются свои закономерности поведения элементов при процессах минералообразования в полном соответствии с законами химии, кристаллохимии и физической химии.

В самом деле, если в ранний магматический период все химические элементы (как петрогенные, так и металлогенные) более или менее равномерно были распространены в общей массе, то в период дифференциации и кристаллизации магмы, особенно в глубинных условиях, мы имеем уже другую картину. *Металлогенные* элементы (Pt, Cu, Fe, Au, Ag, Zn, Pb, Bi и др.) обнаруживают сильно выраженную тенденцию к концентрации и при участии летучих компонентов магмы к пространственному *обособлению* от петрогенных элементов с образованием *рудных* месторождений (магматических, контактово-метасоматических, гидротермальных). *Петрогенные* элементы, наоборот, при образовании изверженных горных пород остаются в состоянии более или менее равномерного распределения, лишь несколько обогащаясь при процессе дифференциации магмы. И только эле-

менты с малыми и очень крупными размерами ионных радиусов (по сравнению с обычными петрогенными элементами) способны в существенных количествах скапливаться в пегматитовых образованиях.

При экзогенных процессах мы наблюдаем совершенно *противоположные* явления. Эти процессы, совершаясь за счет энергии солнца в условиях сильно окислительной обстановки, действуют отрицательным образом на все то, что было создано при эндогенных процессах минералообразования, и в конечной стадии приводят к образованию огромных толщ осадочных горных пород. При этом *металлогенные* элементы в главной своей массе¹ претерпевают *рассеяние* в осадочных породах. Правда, в начальный период у самой поверхности литосферы мы еще наблюдаем явления концентрации некоторых металлогенных элементов в зонах окисления и вторичного обогащения сульфидных месторождений (Pb, Cu). Однако их ничтожное значение среди всей массы экзогенных образований и их дальнейшая судьба (неуклонное рассеяние по мере развития процессов осадкообразования) заставляют смотреть на них как на эпизодические явления. Зато *петрогенные* элементы (Na, K, Mg, Ca, Al, а также C, Cl, B, S, P и др.) при экзогенных процессах проявляют заметно выраженную склонность к накоплениям с образованием многих неметаллических полезных ископаемых (известняки, гипсы, отложения соленосных озер, бокситы, фосфориты, каменные угли, нефти и др.).

При процессах регионального метаморфизма в сущности не происходит сколько-нибудь значительных концентраций химических элементов. В основном имеет место лишь преобразование минеральных продуктов, возникших при эндогенных процессах.

¹ Исключение составляют лишь Fe и Mn, которые по своим свойствам занимают как бы промежуточное положение между петрогенными и металлогенными элементами.

ГЛАВНЕЙШАЯ ЛИТЕРАТУРА ПО МИНЕРАЛОГИИ

1. УЧЕБНИКИ, УЧЕБНЫЕ И СПРАВОЧНЫЕ ПОСОБИЯ

Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. АН СССР, 1947.

Берг Л. Г., Николаев А. В., Роде Е. Я. Термография. Кривые нагревания и охлаждения. АН СССР, 1944.

Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолыздат, 1950.

Бетехтин А. Г. Курс минералогии. Госгеолыздат, 1-е изд., 1951; 2-е изд., 1956.

Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию. Изд. Моск. ун-та, 1954.

Болдырев А. К. Курс описательной минералогии. Вып. I, 1926; вып. II, 1928; вып. III, 1935.

Болдырев А. К. (совместно с В. И. Михеевым, В. Н. Дубининой и Г. А. Ковалевым). Рентгенометрический определитель минералов. Ч. 1. Зап. Лен. горн. ин-та, т. XI, вып. 2, 1938.

Боровик С. А., Филиппов А. Н. Спектральный анализ. Вып. I. Госхимтехиздат, 1932.

Боровский И. Б., Блохин М. А. Рентгеноспектральный анализ. ОНТИ, 1939.

Браунс Р. Химическая минералогия. Пер. с нем., 1904.

Брэгг У. Л. Кристаллическое состояние. Т. I (Общий обзор). Пер. с англ. ОНТИ, 1938.

Вернадский В. И. Опыт описательной минералогии. Т. I, 1914; т. II, вып. 1, 1918 и вып. 2, 1922.

Вернадский В. И. История минералов земной коры. Т. I, вып. 1, 1925; вып. 2, 1927; т. II, вып. 1, 1933.

Вернадский В. И., Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. ОНТИ, 1936.

Винчелл А. Н. Оптическая минералогия. Пер. с англ. Изд. иностр. лит., 1949.

Гассель О. Кристаллохимия. Пер. с доп. Н. В. Белова. ОНТИ, 1936.

Дэна Э. С. Описательная минералогия. Перераб. и доп., пер. с англ.; под общ. ред. акад. А. Е. Ферсмана и О. М. Шубниковой. ОНТИ, 1937.

Дэна Д., Дэна Э., Пэлач Ч, Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. Т. I, 1950–1951; т. II, 1953–1954. Пер. с англ. Изд. иностр. лит.

Жданов Г. С. Основы рентгеновского структурного анализа. Гостехиздат, 1940.

Коллектив авторов (Бетехтин А. Г., Болдырев А. К., Годлевский М. Н., Григорьев Д. П., Киселев А. И., Левицкий О. Д., Разумовский Н. К., Смирнов А. А., Смирнов С. С., Соболев В. С., Соловьев С. П., Успенский Н. М., Черных В. В., Шаталов Е. Т. и Шафрановский И. И.). Курс минералогии. ОНТИ, 1936.

Лазаренко Е. К. Курс минералогии. Гостехиздат Украины, 1951.

Ларсен Е., Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. Пер. с англ. ОНТИ, 1937.

Лебедев Г. Учебник минералогии, 1907.

Ложкин В. В. Полевой минералогический анализ. ОНТИ, 1937.

Марк Р., Юнг Г. Физическая химия и ее применение к проблемам минералогии, петрографии и геологии. Госхимтехиздат, 1933.

Минералогия Урала. Изд. Уральского филиала АН СССР под ред. акад. А. Е. Ферсмана и А. Г. Бетехтина. Т. II, 1942; т. I, 1954.

Минералы СССР. Гл. редактор акад. А. Е. Ферсман. Т. I (Элементы), 1940; т. II (Сульфиды, сульфосоли и им подобные соединения), 1940.

Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.

Пилипенко П. П., Калинин П. В. Определитель минералов с помощью паяльной трубки. Госгеолиздат, 1947.

Разумовский Н. К. Определение минералов по наружному виду и с помощью паяльной трубки. Горгеонефтеиздат, 1933.

Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. ОНТИ, 1936; 3-е изд., 1955.

Смолянинов Н. А. Практическое руководство по минералогии. Госгеолиздат, 1948.

Смолянинов Н. А., Синегуб Е. С. Определитель гипергенных минералов. Госгеолиздат, 1950.

Соболев В. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовск. гос. ун-та, 1949.

Уклонский А. С. Минералогия. Гостоптехиздат, 1940.

Ферсман А. Е. Цвета минералов. АН СССР, 1937.

Филитов А. Н. Спектральный анализ. ОНТИ, 1938.

Чуева М. Н. Минералогический анализ шлихов и рудных концентратов. Госгеолиздат, 1950.

Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. АН СССР, 1936.

Bragg W. L. Atomic structure of minerals. New York — London, 1937.

Buerger M. J. X-ray crystallography. New York, 1942.

Dana E. S. A Textbook of mineralogy. P. V. (Descriptive mineralogy). 4th ed., New York, 1932.

Deribere M. Les applications pratiques de la luminescence. Paris, 1938.

- Doelter C.* Handbuch der Mineralchemie. I–IV. Dresden – Leipzig, 1912–1934.
- Evans R. C.* An Introduction to crystal chemistry. Cambridge, 1938.
- Hintze C.* Handbuch der Mineralogie. Leipzig, 1915.
- Klockmann Fr.* Lehrbuch der Mineralogie. Stuttgart, 1935.
- Kokscharow N.* Materialien zur Mineralogie Russlands. Bd. I–XI. 1852–1892 (первые пять томов изданы также на русском языке).
- Niggli P.* Lehrbuch der Mineralogie. 2. Aufl., 1926.
- Palache C., Berman H., Frondel C.* The system of mineralogy of J. D. Dana and E. S. Dana. V. I. 7th ed., New York, 1944.
- Ramdohr P.* Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Akad. Verlag, Berlin, 1950, 1955.
- Schneiderhohn H., Ramdohr P.* Lehrbuch der Erzmikroskopie. Bd. II, Berlin, 1931.
- Stillwell Ch. W.* Crystal chemistry. New York – London, 1938.
- Strunz H.* Mineralogische Tabellen. Berlin, 1941.
- Tschermak G., Becke F.* Lehrbuch der Mineralogie. 1921.
- Winchell A. N.* Elements of optical mineralogy. 5th ed., New York, 1945.

2. ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ИЗДАНИЯ¹

- Бюллетень Московского общества испытателей природы. 1929.
- Геохимия. 1956.
- Горный журнал. 1825.
- Доклады Академии наук СССР. 1922.
- Записки Всесоюзного (бывш. Всероссийского) минералогического общества. 1866.
- Записки Ленинградского (бывш. Санкт-петербургского) горного института. 1907.
- Записки Узбекского отделения Всесоюз. мин. об-ва, 1952.
- Записки Уральского общества любителей естествознания. Екатеринбург – Свердловск. 1894.
- Известия Академии наук СССР. 1894. Геол. серия. 1936.
- Известия Сибирского (Томского) технологического института. 1903.
- Кристаллография. 1956.
- Минералогический сборник. Львовское геологическое общество при Львовском государственном университете им. Франко. 1947.
- Природа. 1911.
- Советская геология (Проблемы советской геологии). 1934.
- Труды Горно-геологического института Уральского филиала Академии наук СССР. Минералогический сборник. 1948.

¹ Годы после названия журналов указывают начало их издания.

Труды Института геол. наук Академии наук СССР. Минер.-геох. серия. 1938.

Труды Ленинградского (бывш. Санкт-петербургского) общества естествоиспытателей. Отд. геол. и мин. 1888.

Труды Минералогического музея Академии наук СССР. 1926.

Труды Московского геолого-разведочного института (МГРИ), 1936.

Труды Общества естествоиспытателей при Казанском университете. 1871.

Труды Средне-азиатского гос. ун-та. Серия 7a — геология. 1928.

Ученые записки Казанского ун-та. 1890.

American Mineralogist. Wisconsin, USA, 1916.

Archivum mineralogiczne towarzystwa naukowego warszawskiego. Warszawa, 1925.

Arkiv for Kemi Mineralogy och Geology. Stockholm, 1903.

Brazil service geologico e mineralogico. Rio de Janeiro.

Beitrag zur Kristallographie und Mineralogie. Heidelberg, 1935.

Bulletin de la Societe Mineralogique de France (Societe Frangaise de Mineralogie). Paris, 1878.

Bulletin Suisse de Mineralogie et Petrographie. Zurich.

Centralblatt fur Mineralogie, Geologie und Palaontologie. Stuttgart, 1900.

Comptes rendus de l'Academie des Sciences. Paris, 1835.

Chemie der Erde. Jena, 1914.

Contribution from the mineralogical and geological institution of the University of Helsinki. 1924.

Economic Geology. Lancaster, Pa., USA, 1905.

Fortschritte der Mineralogie, Krystallographie und Petrographie. Jena, 1911.

Mineralogical Magazine. London, 1877.

Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Geologie und Palaontologie. Stuttgart, 1830.

Periodico di Mineralogia. Roma, 1930.

Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen. Zurich, 1921.

Zeitschrift fur Kristallographie, Mineralogie und Petrographie. Leipzig, 1871.

3. СБОРНИКИ И МОНОГРАФИИ¹

Академику В. И. Вернадскому. Сборник статей, посвященных пятидесятилетию научной и педагогической деятельности В. И. Вернадского. Т. I и II. АН СССР, 1936.

Бетехтин А. Г. Платина и другие минералы платиновой группы. АН СССР, 1935.

¹ Многочисленные статьи и монографические работы по описанию отдельных минералов здесь опущены.

Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. Сборник статей, посвященных А. Е. Ферсману. АН СССР, 1946.

Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. Сборник статей. Изд. иностр. лит., 1950.

Гецева Р. В., Савельева К. Т. Руководство по определению урановых минералов. Госгеолтехиздат, 1956.

Григорьев Д. П., Шафрановский И. И. Выдающиеся русские минералоги. АН СССР, 1949.

Исследование и использование глин. Изд. Львовск. гос. ун-та, 1958.

Коржинский Д. С. Закономерности ассоциаций минералов в породах архея Восточной Сибири. Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 61, 1944.

Минералогия полиметаллических месторождений Рудного Алтая. Сборник АН Казах. ССР, 1957.

Пилипенко П. П. Минералогия Западного Алтая. Изд. Томск. ун-та, 1915.

Попов С. П. Минералогия Крыма. АН СССР, 1938.

Соболева М. В., Пудовкина И. А. Минералы урана. Госгеолтехиздат, 1957.

Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. Сборник статей. Пер. с англ. и нем. Изд. иностр. лит., 1952.

Ферсман А. Е. Драгоценные и цветные камни России. Т. I, 1920; т. II, 1925.

Ферсман А. Е. Пегматиты. Т. I, 3-е изд., 1940.

Ферсман А. Е. Из истории культуры камня в России. 1946.

Ahlfeld Er., Munoz Reyes J. Mineralogie von Bolivien. Berlin, 1938.

Boggild O. B. Mineralogia Groenlandica. Kjobenhavn, 1905.

Brogger W. C., Vogt Th., Schetelig. Die Mineralien der Sudnorwegischen Permatitgänge. Kristiania, 1922.

Goldschmidt V. M. Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiete. Videnskapsselsk. Skr., Mat.-Naturv. Kb, 1. Kristiania, 1911.

Konta J. Jilove mineraly Ceskoslovenska. Nakladatelstvi Akademie vod, 1957.

Kratochvil J. Topograficka mineralogie Cech. I–V. Archiv pro privodov. vyzkum Cech. Praha.

Lacroix A. Mineralogie de la France et de ses colonies. Paris, 1893–1913.

Lacroix A. Mineralogie de Madagascar. Paris, 1922–1923.

Niggli P. U. and. Die Mineralien der Schweizeralpen, Bd. 1–2. Basel, 1940.

Rose G. Mineralogisch-geognostische Reise nach dem Ural, dem Altai u. dem Kaspischen Meere. Berlin. Bd. I, 1837; bd. II, 1842.

Zambonini F. Mineralogia Vesuviana. Napoli, 1935.

СПИСОК НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫХ МИНЕРАЛОВ ПО ГЛАВНЕЙШИМ МЕТАЛЛАМ (ЭЛЕМЕНТАМ)

Приводимый ниже список относится к группам некоторых минералов, содержащих в существенных количествах тот или иной важный для промышленности металл (или соединение, извлекаемое при переработке руд, например, борная кислота из боратов). В число этих минералов включены и некоторые второстепенные природные химические соединения, не представляющие самостоятельного значения, но как спутники главных минералов могущие служить дополнительным источником данного металла или соединения при технологической переработке руд.

Главные минералы, служащие источником данного металла, или соединения, набраны **жирным шрифтом**.

Минералы, используемые для тех или иных нужд промышленности в природном виде (а не с целью извлечения содержащихся в них металлов), помечены звездочкой (*).

Внутри каждой группы все эти минералы располагаются по типам соединений в порядке принятой в учебнике классификации (начиная с самородных элементов и кончая силикатами), причем для минералов, описанных в данном курсе, указаны соответствующие страницы (см. цифры после химических формул).

АЛЮМИНИЙ

* Криолит — Na_3AlF_6

* Корунд — Al_2O_3

* Шпинель — MgAl_2O_4

Гидраргиллит — $\text{Al}[\text{OH}]_3$

Бёмит — AlOON

Диаспор — HAlO_2

* Квасцы — $\text{KAl}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Галотрихит — $\text{FeAl}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

Алуит — $\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2[\text{OH}]_6$

* Топаз — $\text{Al}_2[\text{SiO}_4][\text{F},\text{OH}]_2$

* Дистен — Al_2SiO_5

* Андалузит — Al_2SiO_5

* Силлиманит — Al_2SiO_5

* Дюмортьерит — $\text{Al}_8\text{BSi}_3\text{O}_{19}[\text{OH}]$

* Гранаты (глиноземистые) —

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

Кордиерит — $\text{Al}_3(\text{Mg},\text{Fe})_2[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$

* Гр. палыгорскита — водные силикаты Mg и Al сложного состава

* Пирофиллит — $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$

* Мусковит — $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$

Хлоритоид — $\text{Fe}_2\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}][\text{OH}]$

Маргарит — $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$

Амезит — $(\text{Mg},\text{Fe})\text{Al}_4[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}][\text{OH}]$

* Каолинит — $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$

* Галлуазит — $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

* Бейделлит — $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Альбит-анортит —

$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$

* Ортоклаз, микроклин — $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

* Скаполит —

$(\text{Na},\text{Ca})_4[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{13}][\text{Cl},\text{SO}_4,\text{CO}_3]$

Лейцит — $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$

Нефелин — $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$

* Цеолиты — водные алюмосиликаты

БАРИЙ**Витерит** – BaCO_3 Баритокальцит – $\text{BaCa}[\text{CO}_3]_2$ **Барит** – BaSO_4 Гиалофаны – $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ Цельзиан – $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ **БЕРИЛЛИЙ**Бромеллит – BeO Хризоберилл – BeAl_2O_4 Сведенборгит – $\text{NaBe}_4\text{SbO}_7$ Бериллонит – NaBePO_4 Гердерит – $\text{BeCaPO}_4[\text{F,OH}]$ Гамбергит – $\text{Be}_2\text{VO}_3[\text{OH}]$ Фенакит – Be_3SiO_4 Эвклаз – $\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8[\text{OH}]_2$ Эвидимит – $\text{NaBeSi}_3\text{O}_7[\text{OH}]$ Эпидидимит – $\text{NaBeSi}_3\text{O}_7[\text{OH}]$ Гадолинит – $\text{Y}_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ Бертрандит – $\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7[\text{OH}]_2$ Барилит – $\text{Be}_2\text{BaSi}_2\text{O}_7$ **Берилл** – $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ Миларит – $\text{K}(\text{Be,Al})_3\text{Ca}_2[\text{Si}_{12}(\text{O,OH})_{30}]$ Бавенит – $\text{Ca}_4\text{BeAl}_2\text{Si}_9\text{O}_{25}[\text{OH}]_2$ Тримерит – $(\text{Ca,Mn})_2\text{Be}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ Лейкофанит – $\text{CaNaBeSi}_2\text{O}_6\text{F}$ **Гельвин** – $(\text{Mn,Fe})_8[\text{BeSiO}_4]_6\text{S}_2 \cdot 472$ Даналит – $\text{Fe}_8[\text{BeSiO}_4]_6\text{S}_2$ Чкаловит – $\text{Na}_2\text{BeSi}_2\text{O}_6$

Карпинскиит –

 $(\text{Na,K})_2(\text{Be,Zn,Mg})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}[\text{OH}]_2$ **БОР****Сассолин** – $\text{B}[\text{OH}]_3$ Еремеевит – AlBO_3 **Ашарит** – MgHBO_3 Людвицит – $(\text{Mg,Fe})_2\text{Fe}[\text{BO}_3]_2\text{O}_2$ **Борацит** – $\text{Mg}_6\text{B}_{14}\text{O}_{26}\text{Cl}_2$ **Бура** – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ **Боронатрокальцит** – $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ **Индерит** – $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ Курнаковит – $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ **Индерборит** – $\text{MgCaB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ **Гидроборацит** – $\text{MgCaB}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ **Иньоит** – $\text{CaB}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ **Колеманит** – $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ **Пандермит** – $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ **Датолит** – $\text{CaBSiO}_4[\text{OH}]$ Данбурит – $\text{CaB}_2[\text{SiO}_4]_2$ Аксинит – $\text{Ca}_2(\text{Mn,Fe})\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}[\text{OH}]$ * Турмалин – $(\text{Na,Ca})(\text{Mg,Al})_6$ $[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6(\text{O,OH})_{30}]$ Флюоборит – $\text{Mg}_5\text{B}_{10}\text{O}_{17}[\text{OH}]_6$ Варвинит – $(\text{Mg,Fe})_3\text{Ti}[\text{BO}_4]_2$ Серендибит – $(\text{Ca,Mg})_5\text{Al}_4\text{BSi}_3\text{O}_{18}[\text{OH}]$ Кальциоборит – $\text{Ca}_5\text{B}_8\text{O}_{17}$ Гаррелсит – $\text{H}_6(\text{Ba,Ca,Mg})\text{SiO}_2\text{B}_6\text{O}_{20}$ Ридмеджерит – $\text{Na}_2\text{B}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ **ВАНАДИЙ**Патронит – $\text{VS}_2?$ Сульванит – Cu_3VS_4 Колюзит – $\text{Cu}_3(\text{As,Sn,V})\text{S}_4$ Кулсонит – $(\text{Fe,V})_3\text{O}_4$ **Титаномагнетит** (V-содержащий) – $(\text{Fe,Ti})_3\text{O}_4$ Минасрагрит – $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{SO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ Пухерит – BiVO_4 **Ванадинит** – $\text{Pb}_0[\text{VO}_4]_3\text{Cl} \cdot 339$ **Деклуазит** – $(\text{Zn,Cu})\text{Pb}[\text{VO}_4][\text{OH}]$

Купродеклуазит –

 $(\text{Cu,Zn})\text{Pb}[\text{VO}_4][\text{OH}]$ Фольбортит – $\text{CuCa}[\text{VO}_4][\text{OH}]$ Бракебушит – $\text{Pb}_2(\text{Mn,Fe})[\text{VO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Пиробелонит – $\text{MnPb}[\text{VO}_4][\text{OH}]$ Туранит – $\text{Cu}_5[\text{VO}_4]_2[\text{OH}]_4$ Узбекит – $\text{Cu}_3[\text{VO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **Карнотит** – $\text{K}_2[\text{UO}_2]_2[\text{VO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Ферванит – $\text{Fe}[\text{VO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Россит – $\text{CaV}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Метароссит – $\text{CaV}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Корвусит – $\text{V}^{\text{V}}\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Роскоэлит – $\text{KV}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$ Навахайт – $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **ВИСМУТ****Висмут самородный** – $\text{Bi} \cdot 135$ Теллуровисмутит – Bi_2Te_3 Тетрадимит – $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S} \cdot 175$ **Висмутин** – $\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot 173$ Гуанахуатит – $\text{Bi}_2(\text{Se,S})_3$ **Галенит** (Bi-содержащий) – PbS

Матильдит — AgBiS_2
 Эмплектит — CuBiS_2
 Виттихенит — Cu_3BiS_2
 Клапротит — $\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_9$
 Аляскаит — $(\text{Ag,Cu})_2\text{PbBi}_4\text{S}_8?$
 Бенжаминит — $(\text{Cu,Ag})\text{PbBi}_2\text{S}_4$
 Хаммарит — $\text{Cu}_9\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9?$
 Беегерит — $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$
 Гунгаррит — $\text{Pb}_6\text{Bi}_7\text{S}_7$
 Лиллианит — $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$
 Козалит — $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$
 Галеновисмутит — PbBi_2S_4
 Павонит — AgBi_3S_5
 Ширмерит — $\text{Ag}_4\text{PbBi}_4\text{S}_9$
 Айкинит — CuPbBiS_3 195
 Линдстрёмит — $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$
 Гладит — $\text{CuPbBi}_5\text{S}_9$
 Рецбаниит — $\text{Cu}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}$
 Бисмит — Bi_2O_3
 Силленит — Bi_2O_3
 Русселит — $(\text{Bi}_2, \text{W})\text{O}_3$
 Добреит — BiOCl
 Бисмутит — $\text{Bi}_2\text{CO}_3[\text{OH}]_4$
 Пухерит — BiVO_4
 Рузвельтит — BiAsO_4
 Ателестит — $\text{Bi}_3[\text{AsO}_4][\text{OH}]_2\text{O}_2$
 Эвлитин — $\text{Bi}_4[\text{SiO}_4]_3$

ВОЛЬФРАМ

Тунгстенит — WS_2
 Тунгстит (меймацит) — H_2WO_4
Гюбнерит — MnWO_4
Вольфрамит — $(\text{Mn,Fe})\text{WO}_4$
Ферберит — FeWO_4
Шеелит — CaWO_4
 Штольцит — PbWO_4
 Распит — PbWO_4
 Чиллагит — $\text{Pb}(\text{Mo,W})\text{O}_4$
 Ферритунгстит — $\text{Fe}_2[\text{WO}_4][\text{OH}]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

ГАЛЛИЙ

Галлит — CuGaS_2
 Германиит — $\text{Cu}_3\text{GeS}_4?$

ГЕРМАНИЙ

Германит — $\text{Cu}_3\text{GeS}_4?$
 Аргиродит — Ag_8GeS_6
 Канфильдит — $\text{Ag}_8(\text{Sn, Ge})\text{S}_6$

ЖЕЛЕЗО

Пирротин¹ — Fe_{1-x}S
 Пирит² — FeS_2
 Марказит — FeS_2
 Лёллингит³ — FeAs_2
 Арсенопирит⁴ — FeAsS
Гематит — Fe_2O_3
 Маггемит — Fe_2O_3
 Смитит (смизит) — Fe_3S_4
 Ильменит — FeTiO_3
Магнетит — FeFe_2O_4
Магномагнетит — $(\text{Fe,Mg})\text{Fe}_2\text{O}_4$
Гётит — HFeO_2
Лимонит — $\text{HFeO}_2 \cdot aq$
 Лепидокрокит — FeOON
 Сидерит — FeCO_3
 Мелантерит — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 Фиброферрит — $\text{FeSO}_4[\text{OH}] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$
 Кокимбит — $\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
 * Ярозит — $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2[\text{OH}]_6$
 Рёмерит — $\text{FeFe}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
 Графтонит — $(\text{Fe,Mn})_3[\text{PO}_4]_2$
 Вивианит — $\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 Скородит⁵ — $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Штрэнгит — $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Фосфосидерит — $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Фаялит — Fe_2SiO_4
 * Альмандин — $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$
 Андрадит — $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$
 Гиперстен — $(\text{Mg,Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$
 Геденбергит — $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$
 Эгирин — $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$
 Грюнерит — $\text{Fe}_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}]_2$
 Лепидомелан —
 $\text{KFe}_3[\text{Si}_3(\text{Al,Fe})\text{O}_{10}] \cdot [\text{OH}]_2$

¹ Используется как сырьё для серно-кислотного производства.

² Используется как сырьё для серно-кислотного производства.

³ Является источником мышьяка.

⁴ Является источником мышьяка.

⁵ Является источником мышьяка.

Глауконит гидросиликат
Шамозит — $\text{Fe}_4\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Тюрингит —
 $\text{Fe}_{3,5}(\text{Al},\text{Fe})_{1,5}[\text{Si}_{2,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{10}][\text{OH}]_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 Ферригаллуазит —
 $(\text{Fe},\text{Al})_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 Нонтронит —
 $(\text{Fe},\text{Al})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

ЗОЛОТО

Золото самородное — Au
Электрум (Au,Ag)
 Ауростигбит — AuSb_2
 Петцит — $(\text{Ag},\text{Au})_2\text{Te}$
Калаверит — AuTe_2
 Креннерит — AuTe_2
Сильванит — AuAgTe_4
 Нагиагит — $\text{Pb}_5\text{Au}(\text{Te},\text{Sb})_4\text{S}_{5,8}?$

ИТТРИЙ И РЕДКИЕ ЗЕМЛИ (ЦЕРИЕВАЯ ГРУППА)

Церианит — CeO_2
 Флюоцерит — $(\text{La},\text{Ce}...) \text{F}_3$
 Иттроцерит — $(\text{Ca},\text{Y},\text{Ce}) \text{F}_{2,3}$
 Иттрофлюорит — $(\text{Ca},\text{Y}) \text{F}_{2,3}$
 Иттрокальцит — $(\text{Ca},\text{Y}) \text{F}_{2,3}$
Кнопит — $(\text{Ca},\text{Ce})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$
 Дизаналит — $(\text{Ca},\text{Ce},\text{Na})(\text{Ti},\text{Fe},\text{Nb})\text{O}_3$
Лопарит — $(\text{Na},\text{Ce},\text{Ca}...) (\text{Nb},\text{Ti})\text{O}_3$
Пироклор — $(\text{Na},\text{Ca},\text{Ce}...) \text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$
 Фергюсонит — $(\text{Y},\text{Er},\text{Ce}...) (\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti})\text{O}_4$
 Форманит — $(\text{Y},\text{Er},\text{Ca}...) (\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_4$
 Ферсмит —
 $(\text{Ca},\text{Ce})(\text{Nb},\text{Ti},\text{Fe},\text{Al})_2(\text{O},\text{OH},\text{F})_6$
 Эвксенит — $(\text{Y},\text{Ce},\text{Ca}...) (\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti})_2\text{O}_6$
 Поликраз — $(\text{Y},\text{Ce},\text{Ca}...) (\text{Ti},\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$
 Эшинит — $(\text{Ce},\text{Ca},\text{Th})(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{O}_6$
 Приорит — $(\text{Y},\text{Er},\text{Ca},\text{Th})(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{O}_6$
 Хлопинит — $(\text{Y},\text{U},\text{Th})(\text{Nb},\text{Ti},\text{Fe})_2\text{O}_6?$
 Самарскит — $(\text{Y},\text{Er}...)_4(\text{Nb},\text{Ta})_6\text{O}_{21}$
 Иттротанталит —
 $(\text{Fe},\text{Y},\text{U}...)_4(\text{Ta},\text{Nb})_6\text{O}_{21}?$
 Бастнезит — $(\text{Ce},\text{La}...) [\text{CO}_3]\text{F}$
 Синхизит — $\text{Ca}(\text{Ce},\text{La}...) [\text{CO}_3]_2\text{F}$
Паризит — $\text{Ca}(\text{Ce},\text{La}...) [\text{CO}_3]_3\text{F}_2$
 Кордилит — $\text{Ba}(\text{Ce},\text{La}...) [\text{CO}_3]_3\text{F}$
 Амбатоаринит — $\text{Sr}(\text{Ce},\text{La}...) [\text{CO}_3]_3\text{O}$

Анкилит —
 $\text{Sr}_3(\text{Ce},\text{La}...) [\text{CO}_3]_7[\text{OH}]_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 Лантанит — $(\text{La},\text{Pr},\text{Ce}...) [\text{CO}_3]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 Тенгерит — $\text{Y}_3\text{Ca}[\text{CO}_3]_4[\text{OH}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Монацит — $(\text{Ce},\text{La}...) \text{PO}_4$
Ксенотим — YPO_4
 Абукумалит —
 $(\text{Y},\text{Ca},\text{Th})_{10} [\text{PO}_4]_4[\text{SiO}_4]_6 [\text{F},\text{O}]$
 Бритолит —
 $(\text{Ce},\text{Ca},\text{Na})_5[\text{SiO}_4]_3[\text{F},\text{OH}]$
 Флоренсит — $\text{CeAl}_3[\text{PO}_4]_2[\text{OH}]_6$
 Чёрцит — $(\text{Ce},\text{Ca}) \text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}?$
 Вейншенкит — $(\text{Y},\text{Er}) \text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Хагаталит — разн. циркона, содержащая TR
 Иттротитанит — $(\text{Ca},\text{Y},\text{Ce}) \text{Ti}[\text{SiO}_4] \text{O}$
 Торнебомит — $(\text{Ce},\text{La}...) [\text{SiO}_4]_2[\text{OH}]$
 Лессингит —
 $\text{Ca}(\text{Ce},\text{Y},\text{La})_4[\text{SiO}_4]_3[\text{OH},\text{F}]_4$
 Ринколит —
 $(\text{Ca},\text{Na},\text{Ce})_7\text{Ti}[\text{SiO}_4]_4[\text{F},\text{OH}]_2?$
 Таленит — $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
 Тортвейтит — $(\text{Sc},\text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$
 Иттриалит — $(\text{Y},\text{Th})_2\text{Si}_2\text{O}_7$
 Церит — $(\text{Ce},\text{Y},\text{Pr}...) \text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Роуландит — $(\text{Y},\text{Ce},\text{La})_4\text{Fe}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{F}_2$
 Ценозит — $\text{Ca}_2(\text{Ce},\text{Y})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}[\text{CO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ортит — $(\text{Ca},\text{Ce})_2(\text{Al},\text{Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}[\text{O},\text{OH}]$
 Нагательит —
 $(\text{Ca},\text{Ce})_2(\text{Al},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{P})_3\text{O}_{12}[\text{O},\text{OH}]$
 Магнезиооргит —
 $(\text{Ca},\text{Ce})_2\text{Mg}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}[\text{O},\text{F},\text{OH}]_3$

КАДМИЙ

Гринокит — CdS
 Хаулеит — CdS
Сфалерит (Cd-содержащий) — ZnS
 Монтепонит — CdO
 Отавит — CdCO_3

КАЛИЙ

Сильвин — KCl
Карналлит — $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Калиевая селитра — KNO_3
 Калицинит — KHCO_3
 Тейлорит — $(\text{K},\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 Лангбейнит — $\text{K}_2\text{Mg}_2[\text{SO}_4]_3$

Шённит (пикромерит) —
 $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 6H_2O$
 Леонит — $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 4H_2O$
Полигалит — $K_2MgCa_2[SO_4]_4 \cdot 2H_2O$
Каннит — $KMg[SO_4]Cl \cdot 3H_2O$
Алунит — $KAl_3[SO_4]_2[OH]_6$
 Калиевые квасцы — $KAl[SO_4]_2 \cdot 12H_2O$
 Калиборит — $KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 7H_2O$
 Слюды (мусковит, флогопит, биотит)
 * Глауконит — К-содержащий гидросиликат
 Апофиллит — $KCa[Si_4O_{10}]F \cdot 8H_2O$
 Калиевые полевые шпаты (ортоклаз, микроклин)
 Гиалофаны 464
Лейцит — $K[AlSi_2O_6]$
 Филлипсит —
 $(K_2, Ca)[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 4,5H_2O$
 Гармотом — $(K_2, Ba)[Al_2Si_5O_{14}] \cdot 5H_2O$

КАЛЬЦИЙ

Флюорит — CaF_2
 Гр. перовскита — $CaTiO_3$
 Гр. пироклора —
 $(Na, Ca)_2(Nb, Ti)_2O_6[F, OH]$
 * **Кальцит** — $CaCO_3$
 Арагонит — $CaCO_3$
 * Доломит — $CaMg[CO_3]_2$
 Ангидрит — $CaSO_4$
 * Гипс — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
 Беловит-арсенат —
 $Ca_2(Ca, Mg)[AsO]_2 \cdot 2H_2O$
 Шеелит — $CaWO_4$
 Повеллит — $CaMoO_4$
 Апатит — $Ca_3[PO_4]_3[F, Cl]$
 Колеманит — $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$
 Иньоит — $Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$
 Гидроборацит — $CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$
 Индерборит — $CaMgB_6O_{11} \cdot 11H_2O$
 Ларнит — Ca_2SiO_4
 Гр. граната
 Везувиан — $Ca_3Al_2[SiO_4]_2[OH]_4$
 Сфен — $CaTi[SiO_4]O$
 Аксинит — $Ca_2(Mn, Fe)Al_2BSi_4O_{15}[OH]$
 Датолит — $CaB[SiO_4][OH]$
 * Волластонит — $CaSiO_3$
 Гр. пироксенов

Гр. амфиболов
 Гр. эпидолог
 Пумпеллиит (лотрит) —
 $Ca_2Al_3Si_3O_{11}[OH]_3$
 Пренит — $Ca_2Al_2Si_3O_{10}[OH]_2$
 Маргарит — $CaAl_2[Al_2Si_2O_{10}][OH]_2$
 Плаггиоклазы (основные)
 Группа скаполита
 Гр. цеолитов (кальциевых)

КОБАЛЬТ

Линнеит — Co_3S_4
 Борнхардит — $CoSe_4$
 Зигенит — $(Co, Ni)_3S_4$
 Карролит — $CuCo_2S_4$
 Каттиерит — CoS_2
 Трогталит — $CoSe_2$
Кобальтпирит — $(Fe, Co)_2S_2$
Кобальтин — $CoAsS$
Глаукоdot — $(Co, Fe)AsS$
 Саффорит — $CoAs_2$
 Скуттерудит — $CoAs_3$
Смальтин — $CoAs_{3-2}$
 Стениерит — $HCoO_2$
 Асболан — $m(Co, Ni)O \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$
 Сферокобальтит — $CoCO_3$
 Кобальтсмитсонит — $(Zn, Mg, Co)CO_3$
 Биберит — $CoSO_4 \cdot 7H_2O$
 Эритрин — $CO_3[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$
 Форбезит — $(Ni, Co)HAsO_4 \cdot 4H_2O$

ЛИТИЙ

Криолитионит — $3NaF \cdot 3LiF \cdot 2AlF_3$
 Трифилит — $Li(Fe, Mn)PO_4$
 Литиофиллит — $Li(Mn, Fe)PO_4$
 Амблигонит — $LiAlPO_4F$
 Фремонит — $(Na, Li)AlPO_4[OH, F]$
 Сиклерит — $Li_{<1}(Mn, Fe)PO_4$
Сподумен — $LiAl[Si_2O_6]$
Лепидолит — $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_4O_{10}][F, OH]_2$
Циннвальдит —
 $KLiFeAl[Si_3AlO_{10}][Fe, OH]_2$
 Кукеит — $LiAl_3[Si_3AlO_{10}][OH]_8$
 Петалит — $(Li, Na)AlSi_4O_{11}$
 Эвкрипит — $LiAlSiO_4$

МАГНИЙ

Селлайт — MgF_2
Карналлит — $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Бишофит — $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
 Тахгидрит — $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$
 Периклаз — MgO
 Гейкилит — $MgTiO_3$
 * Гр. шпинели — $MgAl_2O_4$
 * Магнезиоферрит — $MgFe_2O_4$
 Брусит — $Mg(OH)_2$
 Гидроталькит —
 $Mg_6Al_2(OH)_{10}[CO_3] \cdot 4H_2O$
 Пироаурит — $Mg_6Fe_2(OH)_{10}[CO_3] \cdot 4H_2O$
 * **Магнезит** — $MgCO_3$
 Доломит — $MgCa[CO_3]_2$
 Анкерит — $(Mg,Fe)Ca[CO_3]_2$
 Аргинит — $Mg_2[CO_3](OH)_2 \cdot 3H_2O$
 Гидромагнезит — $Mg_3[CO_3]_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$
 * Эпсомит — $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
 Гексагидрит — $MgSO_4 \cdot 6H_2O$
 Кизерит — $MgSO_4 \cdot H_2O$
 Вагнерит — Mg_2PO_4F
 Бобьерит — $Mg_3[PO_4]_2 \cdot 8H_2O$
 Хёрнезит — $Mg_3[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$
 Ашарит — $MgHBO_3$
 Котоит — $Mg_3[BO_3]_2$
 Борацит — $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 7B_2O_3$
 Флюоборит — $Mg_3[BO_3](F,OH)_3$
 Людвигит — $(Mg,Fe)_2Fe[BO_3]O_2$
 Пинноит — $Mg[BO_2]_2 \cdot 3H_2O$
 Сульфоборит —
 $4MgHBO_3 \cdot 2MgSO_4 \cdot 7H_2O$
 Форстерит — Mg_2SiO_4
 * Оливин — $(Mg,Fe)_2SiO_4$
 Норбергит — $Mg_3[SiO][OH,F]_2$
 Хондродит — $Mg_5[SiO_4]_2(OH,F)_2$
 Гумит — $Mg_7[SiO_4]_3(OH,F)_2$
 Клиногумит — $Mg_9[SiO_4]_4(OH,F)_2$
 Пироп — $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$
 Энстатит — $MgSiO_3$
 Антофиллит — $(Mg,Fe)_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$
 Купфферит — $Mg_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$
 Куммингтонит —
 $(Mg,Fe)_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$
 Тремолит — $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}](OH)_2$
 Актинолит — $Ca_2(Mg,Fe)_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$
 Сепиолит — $Mg_3[Si_4O_{11}]_2 \cdot nH_2O$
 * Пальгорскит — водные силикаты Mg и Al сложного состава

* Тальк — $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$
 * Флогопит — $KMg_3[AlSi_3O_{10}][F,OH]_2$
 Биотит — $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}][F,OH]_2$
 Пеннин — $(Mg,Fe)_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8$
 Клинохлор —
 $(Mg,Fe)_{4,75}Al_{1,25}[Al_{1,25}Si_{2,75}O_{10}](OH)_8$
 * Вермикулит —
 $(Mg,Fe)_3[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$
 * Серпентин — $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$
 Керолит — $Mg_4[Si_4O_{10}](OH)_4 \cdot 4H_2O$
 * Сапонит — $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$

МАРГАНЕЦ

Алабандин — MnS
 Гауерит — MnS_2
 Манганозит — MnO
Гаусманит — Mn_3O_4
 Якобсит — $MnFe_2O_4$
Браунит — Mn_2O_3
 Биксбиит — $(Mn,Fe)_2O_3$
Пиролозит — MnO_2
 Пирохроит — $Mn(OH)_2$
Манганит — $Mn^{IV}Mn^{III}O_2(OH)_2$
Вернадит — $MnO_2 \cdot nH_2O$
Псиломелан — $mMnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$
 Романешит — $BaMnMn_8O_{16}(OH)_4$
 Рансьеит — $m(Mn,Ca)_8O \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$
 Криптомелан —
 $K_2O \cdot MnO \cdot 15MnO_2 \cdot nH_2O$
 Коронадит — $CuMn_6O_{14}$
 Голландит — $BaMnMn_6O_{14}$
 Креднерит — $CuMn_2O_4$
Родохрозит — $MnCO_3$
Манганокальцит — $(Mn,Ca)CO_3$
 Маллардит — $MnSO_4 \cdot 7H_2O$
 Смикит — $MnSO_4 \cdot H_2O$
 Гюбнерит — $MnWO_4$
 Пурпурит — $(Mn,Fe)PO_4$
Лауеит — $MnFe_2PO_4(OH)_2 \cdot 8H_2O$
 Натрофиллит — $NaMnPO_4$
 Литиофилит — $Li(Mn,Fe)PO_4$
 Манганопатит — $(Ca,Mn)_5[PO_4]_3[F,OH]$
 Арсеноклазит — $Mn_5[AsO_4]_2(OH)_4$
 Аллактит — $Mn_7[AsO_4]_2(OH)_8$
 Стюартит — $Mn_3[PO_4]_2 \cdot 4H_2O$
 Реддингит — $(Mn,Fe)_3[PO_4]_2 \cdot 3H_2O$
 Суссексит — $MnHBO_3$
 Тефроит — Mn_2SiO_4
 Спессартин — $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$

* Родонит — MnSiO_3
 Бустамит — $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{SiO}_3$
 Пироксмангит — $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{SiO}_3$
 Пьемонтит —
 $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}[\text{OH}]$
 Куплетскит — $(\text{K}, \text{Na})_2(\text{Mn}, \text{Fe})_4\text{TiSi}_4\text{O}_{14}$

МЕДЬ

Медь самородная — Cu
 Домейкит — Cu_3As
Халькозин — Cu_2S
Халькопирит — CuFeS_2
Борнит — Cu_5FeS_4
Ковеллин — CuS
 Кубанит — CuFe_2S_3
 Карролит — CuCo_2S_4
 Теннантит — Cu_3AsS_3
 Тетраэдрит — Cu_3SbS_3
 Энаргит — Cu_3AsS_4
 Фаматинит — Cu_3SbS_4
 Сульванит — Cu_3VS_4
 Халькостибит — CuSbS_2
 Эмплектит — CuBiS_2
 Клапротит — $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$
 Виттихенит — Cu_3BiS_3
 Зелигманит — CuPbAsS_3
 Бурнонит — CuPbSbS_3
 Айкинит — CuPbBiS_3
 Атакамит — $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}[\text{OH}]_2$
Куприт — Cu_2O
 Тенорит — CuO
 Делафоссит — CuFeO_2
 * **Малахит** — $\text{Cu}_2[\text{CO}_3][\text{OH}]_2$
Азурит — $\text{Cu}_2[\text{CO}_3]_2[\text{OH}]_2$
 Розазит — $(\text{Cu}, \text{Zn})_2[\text{CO}_3][\text{OH}]_2$
 Пизанит — $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 Бутит — $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 Халькантит — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 Долерофанит — $\text{Cu}_2[\text{SO}_4]_2\text{O}$
 Брошантит — $\text{Cu}_4[\text{SO}_4][\text{OH}]_6$
 Лангит — $\text{Cu}_4[\text{SO}_4][\text{OH}]_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Вернадскит — $\text{Cu}_4[\text{SO}_3][\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 Цианотрихит —
 $\text{Cu}_4\text{Al}_2[\text{SO}_4][\text{OH}]_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Линдгрениит — $\text{Cu}_3[\text{MoO}_4]_2[\text{OH}]_2$
 Либетениит — $\text{Cu}_2[\text{PO}][\text{OH}]$
 Оливениит — $\text{Cu}_2[\text{AsO}_4][\text{OH}]$
 Фольбортит — $\text{CuCa}[\text{VO}_4][\text{OH}]$
 Купродеклуазит —
 $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Pb}[\text{VO}_4][\text{OH}]$

Дигидрит — $\text{Cu}_5[\text{PO}_4]_2[\text{OH}]_4$
 Эринит — $\text{Cu}_5[\text{AsO}_4]_2[\text{OH}]_4$
 Туранит — $\text{Cu}_3[\text{VO}_4]_2[\text{OH}]_4$
 Псевдомалахит — $\text{Cu}_3[\text{PO}_4][\text{OH}]_3$
 Клиноклазит — $\text{Cu}_3[\text{AsO}_4][\text{OH}]_3$
 Узбекит — $\text{Cu}_3[\text{VO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 * Бирюза — $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4[\text{OH}]_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Халькосидерит —
 $\text{CuFe}_6[\text{PO}_4]_4[\text{OH}]_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 Тагилит — $\text{Cu}_2[\text{PO}][\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Элит — $\text{Cu}_5[\text{PO}_4]_2[\text{OH}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Тиролит — $\text{Cu}_5\text{Ca}_2[\text{AsO}_4]_4[\text{OH}]_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 Халькофиллит — $\text{Cu}_4[\text{AsO}_4]_4[\text{OH}]_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
 Бандилит — $\text{Cu}[\text{BO}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Аширит (диоптаз) — $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Хризоколла — $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

МОЛИБДЕН

Молибденит — MoS_2
 Ильземанит — $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 Повеллит — CaMoO_4
 Чиллагит — $\text{Pb}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$
 Вульфенит — PbMoO_4
 Ферримолибдит — $\text{Fe}_2[\text{MoO}_4]_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

МЫШЬЯК

Мышьяк самородный — As
 Аллемонтит — AsSb
Реальгар — AsS
Аурипигмент — As_2S_3
Лёллингит — FeAs_2
Арсенопирит — FeAsS
 Теннапит¹ — Cu_3AsS_3
 Энаргит² — Cu_3AsS_4
 Арсенолит — As_2O_3
 Клаудегит — As_2O_3
 Симплезит — $\text{Fe}_3[\text{AsO}_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Скородит — $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 343
 Фармакосидерит —
 $\text{Fe}_5[\text{AsO}_4]_3[\text{OH}]_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 Феррисимплезит —
 $\text{Fe}_3[\text{AsO}_4]_2[\text{OH}]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

¹ При плавке медных руд является источником «газового мышьяка».

² При плавке медных руд является источником «газового мышьяка».

НАТРИЙ

Галит — NaCl
 Виллиомит — NaF
 Криолит — Na_3AlF_6
 Лопарит — $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_3$
 Гр. пирохлора
Натриевая селитра — NaNO_3
Сода — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 Трона — $\text{NaH}[\text{CO}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Тенардит — Na_2SO_4
Мирабалит — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 Глауберит — $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2$
 Натрофилит — NaMnPO_4
 Бериллонит — NaBePO_4
 Бура — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 Боронатрокальцит — $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 Эльпидит — $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{12}[\text{OH}]_6$
 Эвдиалит — $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{17}[\text{Cl}, \text{OH}]_2?$
 Катаплеит — $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Жадеит — $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$
 Эгирин — $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$
 Арфведсонит —
 $\text{Na}_3(\text{Fe}, \text{Mg})_4(\text{Fe}, \text{Al})[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}]_2$
 Глаукофан —
 $\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}]_2$
 Рибекит — $\text{Na}_2\text{Fe}_3\text{Fe}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{O}, \text{OH}]_2$
 Альбит и кислые плагиоклазы
 Группа скаполита
 Анальцит — $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Нефелин — NaAlSiO_4
 Содалит — $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_{16}\text{Cl}_2$
 Нозеан — $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_{16}[\text{SO}_4]$
 Гаюин — $\text{Na}_6\text{Ca}[\text{AlSiO}_4]_6[\text{SO}_4]_4$
 Лазурит — $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_{16}[\text{SO}_4]?$
 Канкринит — $\text{Na}_6\text{Ca}[\text{AlSiO}_4]_6[\text{CO}_3, \text{SO}_4]$
 Натролит — $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Десмин — $(\text{Na}_2, \text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

НИКЕЛЬ

Мелонит — NiTe_2
 Динерит — Ni_3As_2
 Маухерит — Ni_3As_3
 Хизлевудит — Ni_3S_2
Пентландит — $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$
Миллерит — NiS
Полидимит — Ni_3S_4
Виоларит — FeNi_2S_4
Ваэсит — NiS_2

Бравойт — $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2$
Никелин — NiAs_{159}
 Брейтгауптит — NiSb
Хлоантит — NiAs_{3-2}
Раммельсбергит — NiAs_2
Герсдорфит — NiAsS
 Ульманит — NiSbS
 Бунзенит — NiO
 Треворит — NiFe_2O_4
 Заратит — $\text{Ni}_3[\text{OH}]_4\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 Моренозит — $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 Рётгерсит — $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 Форбесит — $(\text{Ni}, \text{Co})\text{HAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 Аннабергит — $\text{Ni}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 Кабрерит — $(\text{Ni}, \text{Mg})[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Шухардит —
 $(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Al})_6[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$
 Коннарит — $(\text{Ni}, \text{Fe})_6[(\text{Si}, \text{Fe})_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$
Ревдинскит — $(\text{Ni}, \text{Mg})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$
Гарниерит — $\text{Ni}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

НИОБИЙ И ТАНТАЛ

Ильменорутит — $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Fe})\text{O}_2$
 Моссит — $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$
 Тапиолит — $\text{Fe}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$
Колумбит — $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$
Танталит — $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$
Лопарит — $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_3$
Пирохлор —
 $(\text{Na}, \text{Ca} \dots)_2(\text{Nb}, \text{Ti} \dots)_2\text{O}_6[\text{F}, \text{OH}]$
 Микролит —
 $(\text{Na}, \text{Ca} \dots)_2(\text{Ta}, \text{Ti} \dots)_2\text{O}_6[\text{F}, \text{OH}]$
 Стибиоколумбит — SbNbO_4
 Стибиотанталит — SbTaO_4
 Торолит — SnTa_2O_7
 Прочие минералы группы фергюсонита —
 эвксенита — самарскита (см. иттрий)

ОЛОВО

Станнопалладинит — Pd_3Sn_2
 Герценбергит — SnS
 Тиллит — $\text{SnS} \cdot \text{PbS}$
 Станнин — $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$
 Колюзит — $\text{Cu}_3(\text{As}, \text{Sn}, \text{V})\text{S}_4$
 Канфильдит — Ag_8SnS_6
 Франкеит — $\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$
 Цилиндрит — $\text{Pb}_3\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{14}$
Касситерит — SnO_2

Торолит — SnTa_2O_7
 Арандизит — $\text{Sn}_3[\text{SiO}_4]_3[\text{OH}]_8$
 Стокезит — $\text{CaSn}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Норденшельдит — $\text{CaSn}[\text{BO}_3]_2$
 Гулсит —
 $12(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}?$

ПЛАТИНОИДЫ

Платина — Pt
Поликсен — (Pt,Fe)
 Ферроплатина — PtFe
 Купроплатина — (Pt,Fe,Cu)
 Никелистая платина — (Pt,Fe,Ni,Cu)
Палладистая платина — (Pt,Pd)
 Палладий — Pd
 Аллопалладий — Pd
 Потарит — (Pd,Hg)
 Порпечит — (Au,Pd)
 Стибиопалладинит — Pd_3Sb
 Станнопалладинит — Pd_3Sn_2
 Платинистый иридий — (Ir,Pt)
 Осмирид — (Ir,Os)
 * **Невьянскит** — (Ir,Os)
Сысертскит — (Os,Ir)
 Куперит — PtS
 Брэггит — (Pt,Pd,Ni)S
Сперилит — PtAs_2
 Лаурит — RuS_2
 Палладит — PdO

РЕДКИЕ ЗЕМЛИ

(см. иттрий)

РТУТЬ

Ртуть самородная — Hg
Киноварь — HgS
 Метациннабарит — HgS
 Тиманит — HgSe
 Колорадоит — HgTe
 Ливингстонит — HgSb_4S_7
 Монтроидит — HgO
 Каломель — HgCl
 Эглестонит — $3\text{HgCl} \cdot \text{HgO}?$
 Терлингуаит — $\text{HgCl} \cdot \text{HgO}$

СЕЛЕН

Науманнит — Ag_2Se
 Агвиларит — $\text{Ag}_2(\text{Se,S})$

Берцелианит — Cu_2Se
 Эвкайрит — $\text{Cu}_2\text{Se} \cdot \text{Ag}_2\text{Se}$
 Галенит (селенистый) — $\text{Pb}(\text{S,Se})$
 Клаусталит — PbSe
 Тиманит — HgSe
 Клокманнит — CuSe
 Ферроселит — FeSe_2
 Керстениит — PbSeO_4
 Халькоменит — $\text{Cu}[\text{SeO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

СВИНЕЦ

Галенит — PbS
 Алтаит — PbTe
 Клаусталит — PbSe
 Сарторит — PbAs_2S_4
 Баумгауерит — $\text{Pb}_4\text{As}_6\text{S}_{13}$
 Дюфренуазит — $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$
 Иорданит — $\text{Pb}_{14}\text{As}_7\text{S}_{24}$
 Грейтонит — $\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$
 Цинкениит — PbSb_2S_4
 Плагioniит — $\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{17}$
 Семсеит — $\text{Pb}_9\text{Sb}_8\text{S}_{21}$
 Буланжерит — $\text{PbSb}_4\text{S}_{11}$
 Джемсонит — $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$
 Менегинит — $\text{Pb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{23}$
 Галеновисмутит — PbBi_2S_4
 Платинит — $\text{PbBi}(\text{Se,S})_3$
 Виттит — $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{S}_{14}?$
 Козалит — $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$
 Лиллианит — $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$
 Гунгаррит — $\text{Pb}_4\text{Bi}_2\text{S}_7$
 Беегерит — $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$
 Котуних — PbCl_2
 Мендипит — $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$
 Пенфильдит — $3\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}[\text{OH}]_2$
 Массикот — PbO
 Сурик — Pb_3O_4
 Плюмбоферрит — PbFe_4O_7
 Квенселит — $\text{Pb}_2\text{Mn}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Церуссит — PbCO_3
 Гидроцеруссит — $\text{Pb}_2[\text{CO}_3]_2[\text{OH}]_2$
 Фосгениит — $\text{Pb}_2[\text{CO}_3]\text{Cl}_2$
 Ледгиллит — $\text{Pb}_4[\text{CO}_3]_2[\text{SO}_4][\text{OH}]_2$
Англезит — PbSO_4
 Керстениит — PbSeO_4
 Крокоит — PbCrO_4
 Вульфенит — PbMoO_4
 Чиллагит — $\text{Pb}(\text{Mo,W})\text{O}_4$
 Штольцит — PbWO_4

Пироморфит — $Pb_5[PO_4]_3Cl$
 Миметезит — $Pb_5[AsO_4]_3Cl$
 Ванадинит — $Pb_5[VO_4]_3Cl$
 Деклуазит — $Pb(Zn,Cu)[VO_4][OH]$
 Коркит — $PbFe_3[PO_4][SO_4][OH]_6$
 Бедантит — $PbFe_3[AsO_4][SO_4][OH]_6$
 Ларсенит — $PbZnSiO_4$
 Барисилит — $Pb_3Si_2O_7$
 Аламосит — $PbSiO_3$
 Кентролит — $Pb_3Mn_4Si_3O_{15}$
 Меланотекит — $Pb_3Fe_4Si_3O_{15}$

СЕРЕБРО

Серебро самородное — Ag
 Амальгама серебра — Hg_3Ag_2
 Дискразит — Ag_3Sb
Аргентит (акантит) — Ag_2S
 Штромейерит — $Cu_2S \cdot Ag_2S$
 Ялпаит — $3Ag_2S \cdot Cu_2S$
 Агвиларит — $Ag_2(Se,S)$
 Науманнит — Ag_2Se
 Штернбергит — $AgFe_2S_3$
 Гессит — Ag_2Te
 Петцит — $(Ag,Au)_2Te$
 Полибазит — $(Ag,Cu)_{16}Sb_2S_{11}$
 Пирсеит — $(Ag,Cu)_{16}As_2S_{11}$
 Полиаргирит — $Ag_{24}Sb_2S_{15}$
 Стефанит — Ag_5SbS_4
Пираргирит — Ag_3SbS_3
Прустит — Ag_3AsS_3
 Пиростильпнит — Ag_3SbS_3
 Миаргирит — $AgSbS_2$
 Смитит — $AgAsS_2$
 Тречманит — $AgAsS_2$
 Аргиродит — Ag_8GeS_6
 Канфильдит — Ag_8SnS_6
 Матильдит — $AgBiS_2$
 Ширмерит — $Ag_4PbBi_1S_9$
 Аляскаит — $(Ag,Cu)_2PbBi_4S_8?$
 Кераргирит — AgCl
 Эмболит — $Ag(Cl,Br)$
 Бромирит — AgBr
 Иодобромит — $Ag(Cl,Br,J)$
 Майерсит — $4AgJ \cdot CuJ$
 Иодирит — AgJ
 Аргентоярозит — $AgFe_3[SO_4]_2[OH]_6$

СТРОНЦИЙ

Стронцианит — $SrCO_3$
 Амбатоаринит — $Sr(Ce,La...)_2[CO_3]O$

Анкилит —
 $Sr_3(Ce,La...)_4[CO_3]_7[OH]_4 \cdot 3H_2O$
Целестин — $SrSO_4$
 Стронциоапатит —
 $(Ca,Sr)_5[PO_4]_3[F,OH]$
 Гойяцит — $SrAl_3[PO_4][HPO_4][OH]_6$
 Сванбергит — $SrAl_3[PO_4][SO_4][OH]_6$
 Лампрофиллит — $Na_2SrFeTi_2[SiO_4]_3F?$
 Брюстерит — $(Sr,Ba,Ca)[AlSi_3O_8]_2 \cdot 5H_2O$

СУРЬМА

Сурьма самородная — Sb
 Аллемонтит — AsSb
Антимонит — Sb_2S_3
 Ульманит — NiSbS
 Гудмундит — FeSbS
 Тетраэдрит — Cu_3SbS_3
 Фаматинит — Cu_3SbS_4
 Буланжерит — $Pb_5Sb_4S_{11}$
 Прочие сульфоантимониты
 Кермезит — Sb_2S_2O
 Сенармонтит — Sb_2O_3
 Валентинит — Sb_2O_3
 Сервантит — $Sb_2O_4?$
 Стибконит — $Sb_0O_6[OH]$
 Шнеебергит —
 $(Ca,Na,Fe)_2Sb_2O_6[F,OH,O]$
 Стибиоколумбит — $SbNbO_4$
 Стибиотанталит — $SbTaO_4$

ТАЛЛИЙ

Врбаит — $Tl(As,Sb)_3S_5$
 Лорандит — $TlAsS_2$
 Гутчинсонит —
 $(Cu,Ag,Tl)_2S \cdot PbS \cdot 2As_2S_3?$
Марказит (таллиеносный) — FeS_2

ТАНТАЛ

(см ниобий)

ТЕЛЛУР

Теллур самородный — Te
 Селенистый теллур — (Te,Se)
 Теллуровисмутит — Bi_2Te_3

Тетрадимит — BiTe_2S 175

Гессит — Ag_2Te

Петцит — $(\text{Ag,Au})_2\text{Te}$

Алтаит — PbTe

Колорадоит — HgTe

Креннерит — AuTe_2

Калаверит — AuTe_2

Сильванит — $(\text{Ag,Au})\text{Te}_2$

Мелонит — NiTe_2

Нигглиит — $\text{PtTe}_3?$

Монтанит — $\text{Bi}_2\text{TeO}_4[\text{OH}]_4$

Тейнеит — $\text{Cu}[(\text{Te,S})\text{O}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Дурденит (эммонсит) —

$\text{Fe}_2[\text{TeO}_3]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

ТИТАН

Ильменит — FeTiO_3

Гейкилит — MgTiO_3

Пирофанит — MnTiO_3

Рутил — TiO_2

Брукит — TiO_2

Анатаз — TiO_2

Перовскит — CaTiO_3

Титансодержащие минералы группы перовскита, пирохлора и фергюсонита — эвксенита — самарскита

Шорломит — $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe,Ti})_2[(\text{Si,Ti})\text{O}_4]_3$

Сфен — CaTiSiO_5

Мурманит — $\text{NaTi}_2[\text{SiO}_4]_2[\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}?$

Ферсманит —

$(\text{Ca,Na})_2(\text{Ti,Nb})[\text{SiO}_4][\text{OH,F}]_3?$

Бенитоит — $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$

Рамзаит — $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$

Виоградовит — $\text{Na}_5\text{Ti}_4\text{AlSi}_6\text{O}_{24} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

ТОРИЙ

Торианит — ThO_2

Монацит (ториеносный) —

$(\text{Ce,La,Th})[\text{PO}_4\text{,SiO}_4]$

Торит — ThSiO_4

Ферриторит — $(\text{Th,Fe})\text{SiO}_4$ 365

Иттриалит — $(\text{Y,Th})_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Кроме того, торий в виде изоморфной примеси часто устанавливается в сложных окислах (титано-тантало-ниобатах) групп перовскита, пирохлора, фергюсонита — эвксенита — самарскита

УРАН

Уранинит — UO_2

Брэггерит — $(\text{U,Th})\text{O}_2$

Янтинит — $2\text{UO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Кларкеит — $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Беккерелит — $2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}?$

(Скупит)

Щёпит — $4\text{UO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Фурмарьерит — $\text{PbO} \cdot 4\text{UO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Кюрит — $2\text{PbO} \cdot 5\text{UO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Ураносферит — $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ванденбрандеит — $\text{CuO} \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}?$

Рётзерфордит — $[\text{UO}_2]\text{CO}_3$

Шарпит — $[\text{UO}_2]_3[\text{CO}_3]_5[\text{OH}]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Ураноталлит — $\text{Ca}_2[\text{UO}_2][\text{CO}_3]_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Фоглит — $\text{Ca}_2\text{Cu}[\text{UO}_2][\text{CO}_3]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Шрекингерит —

$\text{NaCa}_3[\text{UO}_2][\text{CO}_3]_3[\text{SO}_4] \cdot [\text{OH}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Циппеит — $[\text{UO}_2]_2[\text{SO}_4][\text{OH}]_2 \cdot 3-5\text{H}_2\text{O}$

Уранопилит —

$[\text{UO}_2]_6[\text{SO}_4][\text{OH}]_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Иоганнит —

$\text{Cu}[\text{UO}_2]_2[\text{SO}_4]_2[\text{OH}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Трёгерит — $[\text{UO}_2]_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Торбернит — $\text{Cu}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Цейнерит — $\text{Cu}[\text{UO}_2]_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Ураношпатит — $\text{Ca}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Метаторбернит —

$\text{Cu}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Метацейнерит —

$\text{Cu}[\text{UO}_2]_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

α -ураноспинит —

$\text{Ca}[\text{UO}_2]_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

β -ураноспинит —

$\text{Ca}[\text{UO}_2]_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Фритчейт — $\text{Mn}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4\text{,VO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Бассетит — $\text{Fe}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Отэнит — $\text{Ca}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Салеит — $\text{Mg}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Ураноцирцит — $\text{Ba}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Тюямунит — $\text{Ca}[\text{UO}_2]_2[\text{VO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Фосфуранилит — $[\text{UO}_2]_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Ферганит — $[\text{UO}_2]_3[\text{VO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Карнотит — $\text{K}_2[\text{UO}_2]_2[\text{VO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Сенггерит —

$\text{Cu}_2[\text{UO}_2]_2[\text{VO}_4]_2[\text{OH}]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Ренардит — $\text{Pb}[\text{UO}_2]_4[\text{PO}_4]_2\text{O}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Девиндтит — $\text{Pb}_3[\text{UO}_2]_5[\text{PO}_4]_4\text{O}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Дюмонит — $Pb_2[UO_2]_3[PO_4]_2O_2 \cdot 5H_2O$
 Парсонсит — $Pb_2[UO_2][PO_4]_2 \cdot H_2O$
 Раувит — $CaO \cdot 2UO_3 \cdot 6V_2O_5 \cdot 20H_2O$
 Уванит — $2UO_3 \cdot 3V_2O_5 \cdot 15H_2O$
 Вальпургит —
 $Bi_{10}[UO_2]_3[AsO_4]_4O_{10} \cdot 10H_2O$
 Ураноторит — $(Th,U)SiO_4$
 Склодовскит —
 $MgU_2[SiO_4]_2[OH]_6 \cdot 4H_2O$
 Уранотил — $CaU_2[SiO_4]_2[OH]_6 \cdot 3H_2O$
 Купросклодовскит —
 $CuU_2[SiO_4]_2[OH]_6 \cdot 3H_2O$
Казолит — $Pb[UO_2][SiO_4] \cdot H_2O$
 Соддиит — $[UO_2]_2[SiO_4] \cdot 2H_2O$
 Ургит — $UO_3 \cdot nH_2O$
 Коффинит — $U[SiO_4]_{4-1-x}[OH]_{4x}$
 Умохоит — $UO_2[MoO_4] \cdot 4H_2O$
 Молуранит —
 $UO_2 \cdot 2UO_3 \cdot 5MoO_3 \cdot 12H_2O$
 Иригинит — $UO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 4H_2O$
 Браннерит — $(U,Ca,Fe,Y,Th)_3Ti_5O_{16}$?
 Ненадкевит —
 $(U,Y,Ce,Th)U(Ca,Mg,Pb)SiO_4[OH]_4$?

ХРОМ

Хромшпинелиды —
 $(Mg,Fe)(Cr,Al,Fe)_2O_4$
 Стихтит — $Mg_6Cr_2[OH]_{16}[CO_3] \cdot 4H_2O$
 Крокоит — $PbCrO_4$
 Фёникохроит — $Pb_3[CrO_4]_2O$
 Вокеленит (лаксамнит) —
 $Pb_2Cu[CrO_4][PO_4]$
 Уваровит — $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$
 Кеммерерит —
 $(Mg,Fe)_5(Al,Cr)[AlSi_3O_{10}][OH]_8$
 Кочубейт — хромсодержащий клино-
 хлор
 Волконскоит —
 $(Cr,Fe,Al)_4[Si_4O_{10}][OH]_8 \cdot 2H_2O$

ЦЕЗИЙ

Родицит — $KNaLi_4Al_4Be_3B_{10}O_{27}$
 Воробьевит — $Cs(Be_2Li)Al_2[Si_6O_{18}]$
Поллуцит — $Cs[AlSi_2O_6]$

ЦИНК

Сфалерит — ZnS
 Вюртцит — ZnS
 Стилеит — $ZnSe$
 Цинкит — ZnO
 Ганит — $ZnAl_2O_4$
 Франклинит — $(Zn,Mn)Fe_2O_4$
 Гетеролит — $ZnMn_2O_4$
 Халькофанит — $(Mn,Zn)Mn_2O_5 \cdot 2H_2O$
Смитсонит — $ZnCO_3$ 297
Монгеймит — $(Zn,Fe)CO_3$
 Гидроцинкит — $Zn_5[CO_3]_2[OH]_6$
 Госларит — $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
 Цинкхалькантит — $(Zn,Cu)SO_4 \cdot 5H_2O$
 Цинкалюминит —
 $Zn_3Al_3[SO_4][OH]_{13} \cdot H_2O$
 Адамин — $Zn_2[AsO_4][OH]$
 Тарбуттит — $Zn_2[PO_4][OH]$
 Деклуазит — $(Zn,Cu)Pb[VO_4][OH]$
 Кёттигит — $Zn_3[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$
 Леграндит — $Zn_3[AsO_4]_2 \cdot 3H_2O$
 Гопейт — $Zn_3[PO_4]_2 \cdot 4H_2O$
 Парагопейт — $Zn_3[PO_4]_2 \cdot 4H_2O$
Виллемит — Zn_2SiO_4 368
 Ходкинсонит — $Zn_2Mn[SiO_4][OH]_2$
Каламин — $Zn_4Si_2O_7[OH]_2 \cdot H_2O$
 Клиноэдрит — $Zn_2Ca_2Si_2O_7[OH]_2 \cdot H_2O$
 Гардистонит — $Ca_2ZnSi_2O_7$
 Соконит — $Zn_3[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$

ЦИРКОНИЙ

Бадделеит — ZrO_2
Циркон — $ZrSiO_4$
 Циркелит — $(Ca,Fe,Th)_2[Ti,Zr]_2O_5$
 Гуаринит — $Ca_2NaZr[SiO_4]_2F$
Эвдиалит — $Na_4Ca_2ZrSi_6O_{17}(O,OH,Cl)?$
 Эльпидит — $Na_2ZrSi_6O_{12}[OH]_6$
 Катаплеит — $Na_2Zr[Si_3O_9] \cdot 2H_2O$
 В виде изоморфной примеси цирконий
 входит и в состав других силикатов
 сложного состава, встречающихся в
 богатых щелочами изверженных
 породах, а также сложных окислов
 группы пирохлора и фергюсонита —
 эвксенита — самарскита.

Учебное издание

А. Г. Бетехтин

КУРС МИНЕРАЛОГИИ

Учебник

Выпускающий редактор *Игнатова Е. С.*

Редактор

Корректоры

Художник

Компьютерная верстка *Луценко Н. Ю.*

Директор издательства *Чепыжев В. В.*

Подписано в печать ...

Формат 70×100/16. Бумага офсетная.

Гарнитура «PeterburgС». Печать офсетная.

Усл. печ. л. ... Тираж 1000 экз. Заказ №

ООО «Издательство «КДУ», 119234, Москва, а/я 587

Тел./факс: (095) 939-40-36, 939-40-51

E-mail: kdu@kdu.ru [Http://www.kdu.ru](http://www.kdu.ru)

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов

в ОАО «Чебоксарская типография № 1»

428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15.