Содержание

Введение

1. Самородные элементы

2. Сульфиды

3. Окислы

4. Карбонаты и сульфаты

5. Силикаты и их аналоги

5.1 Островные силикаты

5.2 Кольцевые силикаты

5.3 Цепочечные и ленточные силикаты

6. Слоистые (листовые) силикаты

7. Каркасные алюмосиликаты

8. Изоморфизм

9. Полиморфизм

Заключение

Литература

минерал кристаллохимический изоморфизм полиморфизм

Введение

Классифицировать минералы можно по ряду признаков. Можно выделять минералы по ведущему или характерному элементу, рассматривая, например, минералы, содержащие медь, свинец и т.д. Существуют генетические классификации, в которых выделяют минералы по их происхождению, например, минералы магматические, пегматитовые, скарновые и т.д. Все эти классификации не удовлетворительны по ряду причин, но могут быть использованы как дополнительный справочный материал.

Наиболее распространённой является химическая классификация минералов. В основу выделения групп в этой классификации положен химический принцип. Классифицировать минералы нужно по химическому принципу (по типам химических соединений, по характеру химической связи) с обязательным учётом структурных особенностей минералов. Ниже изложены краткие химические, кристаллохимические и морфологические особенности основных групп минералов.

1. Самородные элементы

В самородном состоянии в природе известны около 40 химических элементов, но большинство из них встречается очень редко табл. 1.

Таблица 1. Минералы - простые вещества и твердые растворы металлов

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  Класс |  Группа | Минерал |  Сингония |  Твердость |
| Металлы и полуметаллы | Меди  | Медь CuЗолото (Au, Ag, Cu)Серебро (Ag, Au) | Куб.-------- | 32, 53 |
|  | Железа | Феррит α-FeТэнит γ-Fe | Куб.---- | -5 |
| Платины | Платина PtОсмий OsИридий IrОсмирид (Ir, Os)Родий RhПалладий Pd | Куб.Гекс.Куб.------------ | 4----4, 5 |
| АлюминияЦинкаСвинцаВисмутаМышьяка | Алюминий AlЦинк ZnСвинец PbВисмут BiМышьяк As | Куб.Гекс.Куб.Триг.---- | --1, 523, 5 |
| Неметаллы | Серы | Сера S | Ромб. | 1, 5 |
| Углерода | Графит САлмаз СЛонсдейлит СЧаоит С | Гекс.Куб.Гекс.---- | 1, 510 - - |

Нахождение элементов в самородном виде связано со строением их атомов, имеющих устойчивые электронные оболочки. Химически инертные в природных условиях элементы называются благородными; самородное состояние для них является наиболее характерным. К ним относятся золото Au, серебро Ag, платина Pt и элементы группы платины. Очень часто в самородном состоянии встречаются углерод С, сера S и медь Cu.

Реже встречаются так называемые полуметаллы: мышьяк As, сурьма Sb, висмут Bi, иридий Ir. Такие минералы как железо Fe, свинец Pb, олово Sn, ртуть Hg, встречаются как самородные крайне редко и нахождение их представляет лишь научный интерес. Некоторые элементы (хром, алюминий) вообще не встречаются в самородном виде.

2. Сульфиды

Сернистых и аналогичных им минералов насчитывают более 200 видов, но общее содержание их в земной коре невелико и не превышает 0.15%.

С химической точки зрения они являются в основном производными сероводорода H2S. В некоторых редких минералах место серы занимают Se и Te. По аналогии с сульфидами также выделяют арсениды и антимониды. Во всех этих соединениях широко развиты изоморфные замещения одних элементов другими.

Наибольшее распространение имеют дисульфиды и сульфиды железа, на долю которых приходится около 4/5 всех сульфидов табл. 2. Обычными сульфидами являются сульфиды меди, свинца, цинка, серебра, сурьмы и т.д. В виде изоморфных примесей в состав сульфидов входит целый ряд редких и рассеянных элементов, не образующих самостоятельных минералов.

Таблица 2. Главнейшие минералы – сернистые соединенияи их аналоги

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Класс | Структура | Минерал | Формуламинерала | Син-гония | Твер-дость |
| Простые сульфиды | Координационная | АргентитХалькозинГаленитАлабандинСфалеритТроилитПирротинНикелин | Ag2SCu2SPbSMnS(Zn, Fe)SFeSFeSNiAs | Ромб.----Куб.--------Гекс.Мон.Гекс. | 2-2, 52-32-33, 5-43-43-445 |
|  | Цепочечная | КиноварьСтибнитВисмутин | HgSSb2S3Bi2S3 | Триг.Ромб.---- | 2-2, 52-2, 52-2, 5 |
|  | Кольцевая | РеальгарАурипигментМолибденит | AsSAs2S3MoS2 | Мон.Ромб.Гекс. | 1, 5-21-21 |
| Сложные сульфиды | КоординационнаяСлоистая | ПентландитХалькопиритСтаннинКёстеритБорнитКовеллин | Fe5Ni4S8CuFeS2Cu2FeSnS4Cu4Zn2Sn2S8Cu5FeS4CuS = Cu2CuS(S2) |  | 3-43-43-4431, 5-2 |

Сульфиды за небольшим исключениями имеют металлический блеск, большую плотность и невысокую твёрдость. Встречаются они в виде кристаллов, друз, чаще - в виде сплошных зернистых масс и вкрапленников.

Происхождение сульфидов главным образом гидротермальное, а также магматическое, скарновое и для некоторых экзогенных - осадочное.

При окислении сульфиды разлагаются и легко переходят в различные вторичные минералы: карбонаты, сульфаты, окислы и силикаты, устойчивые в поверхностных условиях.

Сульфиды имеют большое практическое значение - это важнейшие руды свинца, цинка, меди, серебра, никеля и других металлов.

По структурному принципу среди сульфидов можно выделить сульфиды координационной, цепочечной, слоистой и других структур. Так, например, сульфиды можно классифицировать, выделяя структурные мотивы: координационный, островной, цепочечный, слоистый.

3. Окислы

Окислы - соединения элементов с кислородом, в гидроокислах присутствует также вода. В земной коре на долю окислов и гидроокислов приходится около 17%, из них на долю кремнезёма (SiO2) около 12.5%.

Наиболее распространёнными минералами этой группы являются окислы кремния, алюминия, железа, марганца и титана табл. 3.

Таблица 3. Главные минералы – оксиды

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Класс |  Минерал | Формула минерала |  Сингония |  Твердость |
| Простые | КупритТеноритКорундГематитУранинитТорианитКварцТридимитКристобалитСтишовитРутилАнатазКассситеритПиролюзит | Cu2OCuOAl2O3Fe2O3UO2ThO2SiO2SiO2SiO2SiO2TiO2TiO2SnO2MnO2 | Куб.Мон.Триг.----Куб.----Триг., гекс.Ромб., гекс.Тетр., куб.Тетр.---------------- | 3, 5 –4 3, 5 9 5, 5-6 5-6 6, 5 7 6-7 6, 5-7 - 6 5-6 6-7 5-6 |
| Сложные | ИльменитШпинельМагнетитХромит | FeTiO3MgAl2O4FeFe2O4FeCr2O4 | Триг.Куб.-------- |  5-6 8 5, 5-6 5, 5-7, 5 |

В кристаллических структурах минералов класса окислов катионы металлов находятся в окружении анионов кислорода (в окислах) или гидроксила (в гидроокислах). Среди окислов можно выделить простые окислы, в которых отношения между катионами и анионами изменяются в пределах от 2:1 до 1:2 (R2O, R2O3, RO2) и сложные окислы, для которых характерны двойные соединения типа RO\*R2O3.

Происхождение минералов класса окислов различное - магматическое, пегматитовое, гидротермальное, но большинство окислов образовалось в результате экзогенных процессов в верхних слоях литосферы. Многие эндогенные минералы при выветривании разрушаются и переходят в окислы и гидроокислы.

Физические свойства окислов различны: для большинства из них характерна высокая твёрдость. Минералы класса окислов имеют большое практическое значение.

4. Карбонаты и сульфаты

Карбонаты - многочисленная группа минералов, которые имеют широкое распространение. В структурном отношении все карбонаты относятся к одному основному типу - анионы [CO3]2- представляют собой изолированные радикалы в форме плоских треугольников.

Большинство карбонатов безводные простые соединения, главным образом Ca, Mg и Fe с комплексным анионом [CO3]2-. Менее распространены сложные карбонаты, содержащие добавочные анионы (OH)-, F- и Cl-. Среди наиболее распространённых безводных карбонатов различают карбонаты тригональной и ромбической сингоний. Карбонаты обычно имеют светлую окраску: белую, розовую, серую и т.д., исключение представляют карбонаты меди, имеющие зелёную или синюю окраску. Твёрдость карбонатов около 3-4.5; плотность невелика, за исключением карбонатов Zn, Pb и Ba.

Важным диагностическим признаком является действие на карбонаты кислот (HCl и HNO3), от которых они в той или иной степени вскипают с выделением углекислого газа. По происхождению карбонаты осадочные (биохимические или химические осадки) или осадочно-метаморфические минералы; выделяются также поверхностные, характерные для зоны окисления и иногда низкотемпературные гидротермальные карбонаты.

Сульфаты - соли серной кислоты. Они имеют светлую окраску, небольшую твёрдость, многие из них растворимы в воде.

Основная масса сульфатов имеет осадочное происхождение - это химические морские и озёрные осадки. Многие сульфаты являются минералами зоны окисления, известны сульфаты и как продукты вулканической деятельности. Различают сульфаты безводные, водные и сложные, содержащие кроме общего для всех анионного комплекса [SO4]2- также добавочные анионы (ОН)-.

5. Силикаты и их аналоги

Класс силикатов и их аналогов является самым большим по числу минеральных видов – к нему относится 30% от их общего числа. В целом силикаты и алюмосиликаты слагают около 75 об.% земной коры, при этом наиболее распространены полевые шпаты – на их долю приходится около 40-45 об.% литосферы. За ними по распространенности следуют слюды, пироксены, амфибиолы и гранаты. В соответствии с распространенностью химических элементов главными катионами в силикатах и их аналогах являются K, Na, Ca, Mg, Fe. Значительна также роль алюминия, который, как показали рентгеноструктурные исследования, может выступать как в качестве катиона, так и входить в анионный радикал минералов.

Выявлены следующие черты строения силикатов и их аналогов.

1. Во всех силикатах атомы кремния имеют по отношению к кислороду четверную координацию, они образуют вместе с кислородом, как в кварце, кремнекислородные тетраэдры (SiO4)4- (cм. рис. 1). Связи кремния с кислородом смешанные ионно-ковалентные, с разной степенью ионности в минералах разной структуры и с разными катионами.

2. Кремнекислородные тетраэдры могут быть одиночными, и тогда они соединяются в общей структуре минерала через катионы, но могут и полимеризоваться, образуя различные анионные группировки.

3. Алюминий в силикатах может быть катионом, занимая позиции в октаэдрических пустотах между кислородом, и может входить в тетраэдры (AlO4)5-, занимая в структуре минералов позиции, адекватные с кремнием. Например, в каолините Al2(Si2O5)(OH)4 алюминий является катионом и имеет координационное число шесть, а в микроклине K(AlSi3O8) он входит в анионный радикал минерала. Есть минералы, в которых алюминий представлен и как катион и входит в анионный радикал, например в слюде мусковите KAl2(AlSi3O10)(OH)2.Размер тетраэдров (AlO4)5- и его конфигурация иные, чем у групп (SiO4)4-, характер химических связей также отличен. Поэтому имеется предел замещения Si4+ Al3+

Установлено, что в силикатах может замещаться алюминием не более половины кремния в тетраэдрах. Значит, предельны по составу алюмосиликаты типа анортита Ca(Al2Si2O8), нефелина Na(AlSiO4) и т. п.

4. Помимо кремнекислородных анионных радикалов во многих силикатах и алюмосиликатах есть дополнительные анионы - OH-, (CO3)2-,(SO4)2-,(S2)2-, (BO3)3-, (P2O7)4- и др.

Рис. 1. Тетраэдр (SiO4) в двух изображениях.

Классификация силикатов и их аналогов производится по их структурам. Так выделяют шесть подклассов: островные, кольцевые, цепочечные, ленточные, слоистые, каркасные.

5.1 Островные силикаты

Среди силикатов это наиболее многочисленный подкласс минералов. Его характерными представителями являются оливин (Mg, Fe)2(SiO4), альмандин Fe3Al2(SiO4)3, гроссуляр Ca3Al2(SiO4)3, топаз Al2(SiO4)F2, эпидот Ca2(Al,Fe)(SiO4)(Si2O7)O(OH). Силикаты это подкласса имеют разнообразный состав – это минералы магния, железа, кальция, марганца, титана, алюминия, редких земель, тория, циркония, ниобия и др., ни в одном другом подклассе нет такого разнообразия катионов. К этому подклассу относятся также совсем особые по составу и структуре минералы, очень редкие в природе – это силикофосфаты, в них имеются дополнительные радикалы (P2O7)4- и (PO4)3- (например, ломоносовит с приблизительной формулой Na5Ti2(Si2O7)(PO4)O2 и силикокарбонаты (сперрит Ca5(SiO4) 2 (CO3) и др.)).

Кристаллохимическое своеобразие минералов подкласса островных силикатов определяется сочетанием двух факторов: а) присутствием в них орто- и диортогрупп - (SiO4)4- и (Si2O7)6-, б) большой ролью в их составе катионов октаэдрической координации с радиусом от 0,060 до 0,080 нм (Ti4+-0,064; Fe3+-0,067; Nb5+-0,069; Mg2+-0,078; Fe2+-0,082 нм, по В. Гольдшмидту), главными из них являются магний и железо. Благодаря такому сочетанию типичных для плотнейшей упаковки её тетраэдрических и октоэдрических полиэдров, структуры островных силикатов наиболее компактны и прочны среди силикатов других подклассов. Кроме перечисленных катионов большую роль, но не во всех, а в некоторых островных силикатах играют относительно крупные катионы восьмерной (и более) координации – Ca2+ (0,016 нм), Na+ (0,098 нм), Ce3+ (0,018 нм). Их координационные полиэдры несоразмерны с октаэдрами и тетраэдрами. Структура таких минералов, за малым исключением (гроссуляр), менее компактна.

Характерная особенность алюминия в островных силикатах заключается в том, что он всегда занимает октаэдрические позиции и является в этих силикатах катионом. Разнообразие катионов, их разные радиусы и свойства приводят к усложнению кристаллических структур островных силикатов и часто к вхождению в них дополнительных анионов F- и (OH)-. Особенно характерны такие анионы для силикатов, содержащих одновременно группы (SiO4)4- и (Si2O7)6- и резко различающиеся по металлическим свойствам катионы: Ca2+ и Ti4+ (титанит), Ca2+ и Al3+ (эпидот), K+, Na+ и Ti4+ (лампрофиллит). Дополнительные анионы характерны также для силикатов, в состав которых входят только группы (SiO4) и алюминий в качестве катиона, - топаз Al2(SiO4)F2, кианита Al2 (SiO4)Oи др.

Перечень главнейших островных силикатов приведен в табл. 4.


#### Таблица 4. Главные минералы – островные силикаты

# Островные силикаты образуются даже в стесненных условиях роста в виде хороших кристаллов. Это объясняется их большой силой кристаллизации, что обусловлено относительной компактностью и простотой структур этих силикатов, многозарядностью анионных комплексов и значительной силой связей катионов, входящих в их состав. Островные силикаты обладают высокой степенью идиоморфизма (совершенства) кристаллов.

# Окраска островных силикатов обычно обусловлена присутствием в их составе в качестве главных и примесных компонентов элементов-хромофоров (Fe, Mn, Ti и Cr). Атомы двух- и трёхвалентного железа вызывают при разных своих соотношениях зелёные (гроссуляр, эпидот), коричневые (андрадит, ставролит, титанит) цвета. Лишь в редких случаях встречаются бесцветные, белые островные силикаты – это химически чистые гроссуляр, форстерит, топаз каламин.

# Компактность структуры и наличие в минералах небольших, но высокозарядных катионов проявляются в высокой плотности и твёрдости (от 6 до 8) этих минералов. Из-за большой твердости эти минералы черты не дают (они процарапывают бисквитную пластинку), даже у густо окрашенных минералов она чуть заметна.

# 5.2 Кольцевые силикат

# Подкласс островных силикатов объединяет сравнительно небольшое число редких в природе минералов. Среди них только два минерала – турмалин и берилл – играют в некоторых случаях роль второстепенных, а иногда и даже главных минералов ряда минеральных месторождений.

# Главными структурными элементами кольцевых силикатов являются одно- или двухъярусные тройные, четверные, шестерные, девятерные кольца тетраэдров. Турмалин и берилл характеризуются шестерными одноярусными кольцами, но разной конфигурации. В турмалине все тетраэдры в кольце лежат своими основаниями в одной плоскости, вершины обращены в одну сторону, сечение кольца не просто шестиугольное, а дитригональное. В структуре минерала кольца ориентированы одинаково – вершинами тетраэдров вверх, структура получается резко асимметричной по строению и свойствам, а кристалл турмалина имеет дитригональное сечение и не одинаковые концы. Они растут с неодинаковой скоростью, по-разному адсорбируют вещества, в том числе пигментирующие изоморфные примеси, и потому разные концы кристалла нередко различны по цвету; из-за асимметрии структуры в турмалине хорошо проявлен пироэлектрический эффект. В бериллах кольцо гексагональное с горизонтальной плоскостью симметрии, оба конца кристаллов берилла одинаковые по огранке и своим свойствам.

# В целом структуры кольцевых силикатов сложные и не плотные. Сингония минералов определяется геометрией их колец. Преобладают тригональные и гексагональные минералы.

# Таблица 5. Главные минералы – кольцевые силикаты.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Группа | Минерал | Формула | Син-гония | Твер-дость |
| Турмалина | ШерлРубеллит | NaFe3Al6(Si8O18)(BO3)3(OH)4Na(Li1,5Al1,5)Al6(Si6O18)(BO3)3(OH)4 | Триг.---- | 7-7,57-7,5 |
| БериллаЭвдиалитаКордиерита | БериллЭвдиалитКордиерит | Be3Al2(Si6O18)Na12Ca6(Fe, Mn)3Zr3(Si3O9)2(Si9O24(OH3))2(Mg, Fe)2Al3(AlSi5O18)\*nH2O | Гекс.Триг.Ромб. | 7,5-85-5,57-7,5 |

5.3 Цепочечные и ленточные силикаты

К подклассам цепочечных и ленточных силикатов относятся в первую очередь главные породообразующие минералы – пироксены (диопсид, геденбергит, эгирин и др.) и амфибиолы (актинолит, роговая обманка и др.), а также ряд менее распространенных минералов. Имеется много черт подобия пироксенов и амфибиолов по структуре и составу, по морфологии их кристаллов и физическим свойствам, но есть и существенные различия, опять же вытекающие из особенностей структуры и состава.

Пироксены и амфибиолы имеют сходный, довольно простой химический состав. Чаще всего силикаты магния либо двойные соли магния и кальция, во многих минералах кроме них обязательно присутствует натрий. Итак, в основном три элемента – магний, кальций и натрий – в разных сочетаниях. В качестве постоянной изоморфной примеси в позициях магния размещается железо, иногда полностью вытесняя магний. В некоторых случаях, обычно в ассоциации с натрием, в пироксены и амфибиолы входит алюминий, занимая или позиции магния, или внедряясь в радикал в позиции кремния. Наконец, есть редкие литиевые пироксены и амфибиолы.

Главным различием состава пироксенов и амфибиолов является обязательное вхождение в последние конституционной воды в форме дополнительных анионов (OH)-.

В структуре пироксенов имеются одинарные цепочки (Si2O6)4-,в амфибиолах - ленты (Si4O11)6- с группами (OH)- в центре каждого кольца этой ленты.

Наиболее простые химические формулы следующих минералов:

Зная эти формулы наизусть можно вывести из них все гипотетические и реальные составы пироксенов и амфибиолов. Так используя простую схему изовалентного изоморфизма Mg2+ Fe2+, получаем формулы:

Главнейшие пироксены и их формулы приведены в табл. 6. Однако в природе нет химически чистых пироксенов и амфибиолов, состав которых точно отвечал бы приведенным в этой таблице формулам. Он всегда более сложен за счет явлений изоморфизма.

#### Таблица 6. Главные пироксены и амфибиолы

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Состав | Пироксены | Амфибиолы |
| ромбические | моноклинные | ромбические | моноклинные |
| Силикаты:магниевые | ЭнстатитMg(Si2O6) | КлиноэнстатитMg(Si2O6) | АнтофиллитMg(Si8O22)(OH)2 | КуммингтонитMg(Si8O22)(OH)2 |
| литиевые | ---- | СподуменLiAl(Si2O6) | ХолмквиститLiMg(Si8O22)(OH)2 | КлинохолмквиститLiMgAL(Si8O22)(OH)2 |
| кальциевые | ---- | ДиопсидCaMg(Si2O6)ГеденбергитCaFe(Si2O6) | -------- | ТремолитCa2Mg5(Si8O22)(OH)2ФерроактинолитCa2Fe5(Si8O22)(OH)2 |
| натриевые | -------- | ЖадеитNaAl(Si2O6)ЭгиринNaFe(Si2O6) | -------- | ГлаукофанNa2Mg3Al3(Si8O22)(OH2РибекитNa2Fe3Fe2 (Si8O22)(OH)2  |
| Алюмо-силикаты | -------- | ----Авгиты | -------- | ЖедритMg6(Al, Fe)(AlSi7O22) (OH)2Обыкновенные роговые обманки |

Слоистые (листовые) силикаты. К подклассу слоистых (листовых) силикатов и алюмосиликатов относятся известные всем вещества – тальк, слюды, глинистые минералы и др. Многие из них являются породообразующими минералами или используются в промышленности.

Различают листовые силикаты (алюмосиликаты) с простыми и сложными сетками тетраэдров. Последние являются менее распространенными минералами.

Остовом структуры слоистых силикатов являются сетки кремнекислородных тетраэдров. Они располагаются параллельно друг другу и чередуются с плоскими сетками другого состава, образуя пакеты слоёв. Все слоистые силикаты и алюмосиликаты имеют свои структурные разновидности за счет разного смещения (сдвига) и разворота пакетов друг относительно друга, что легко осуществляется в природе из-за малых сил связей между пакетами. В итоге получаются минералы разных сингоний – моноклинной (чаще всего), гексагональной, ромбической, тригональной, триклинной. Такие структурные разновидности слоистых силикатов называют политипами. Некоторые из них устойчивые только при определённых давлениях и температурах и образуются только в определённой химической обстановке. Политипия, как видно, является частным случаем полиморфизма.

Главные группы слоистых силикатов и алюмосиликатов представлены в табл. 7.

Таблица 7. Главные минералы – слоистые силикаты и алюмосиликаты.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Катионы в тетраэдрах | Межпакетный катион | Внутрипакетный(октаэдрический) катион |
| Mg2+ | Al3+ |
| Si | Нет---- | СерпентинТальк | КаолинитПирофиллит |
| Al + Si | (Комплекс)n+K+K+Ca2+(Комплекс)n+(Комплекс)n+ | Монтмориллонит ФлогопитМусковитЛитиевые слюдыХрупкие слюдыГидрослюдыХлориты |

Требует пояснения монтмориллонит: некоторые минераллы группы монтмориллонита являются силикатами, другие – алюмосиликатами.

Каркасные алюмосиликаты. Многие из силикатов этого подкласса относятся к числу породообразующих и наиболее распространенных в природе минералов. В первую очередь это полевые шпаты – главные составные части гранитов, габбро, гнейсов и других горных пород. К этому же подклассу минералов относятся нефилин (основной минерал некоторых щелочных горных пород), лейцит (обычная минеральная фаза в базальтоидах). Среди них есть и ценное нерудное сырье (микроклин, цеолиты), и минералы-руды некоторых минералов – нефелин (руда на алюминий), поллуцит (руда на цезий).

В состав каркасных алюмосиликатов большей частью входят катионы калия, натрия, кальция. "Рыхлость" каркасной структуры допускает частое вхождение в них дополнительных анионов (Cl- ,CO32- ,SO42- и т. д. ) и конституционной воды в виде молекул H2O.

Структуры каркасных алюмосиликатов сложные и многообразные: имеется много разных вариантов сочленения тетраэдров в трехмерном пространстве. В полевом шпате тетраэдры группируются по восемь и четыре – эти группы, соединяясь, образуют каркас с тремя типами "полостей" диаметром 0,15-0,28 нм, в некоторых из них располагаются катионы. В нефелине все полости одиноковые и совсем другой конфигурации, они тоже заняты катионами. Каркасные алюмосиликаты с большими "полостями" (цеолиты, скаполиты, канкринит и др.) нередко содержат в себе целые группы и комплексы ионов и молекул, иногда свободно обменивающихся с окружающий кристалл средой.

Состав каркаса разный, с соотношением Al : Si, равным то 1 : 1(как в нефелине и др.), то 1 : 3 (как в канкрините и др.). Есть минералы, например полевые шпаты ряда альбит – анортит (см. рис. 2), минералы ряда скаполита с меняющимся соотношением количеств алюминия и кремния. Главнейшие каркасные алюмосиликаты приведены в табл. 8.



Рис. 2. Ряды плагиоклазов при разных температурах

Таблица 8. Главные минералы - каркасные алюмосиликаты

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Группа | Минерал | Формула минерала | Син-гония | Твер-дость |
| Полевых шпатов: |  |  |  |  |
| подгруппакалиевыхполевыхшпатов | МикроклинОртоклазСанидин | K(AlSi3O8)(KAlSi3O8)(K, Na)(AlSi3O8) | Трикл.Мон.----- | 666 |
| подгруппакальциево-натриевых полевых шпатов | АльбитАнортит | Na(AlSi3O8)Ca(Al2Si2O8) | Трикл.----- | 6-6,56-6,5 |
| ДанбуритаЛейцита | ДанбуритЛейцитПоллуцит | (CaB2Si2O8)K(AlSi2O8)Cs(AlSi2O8) | Ромб.Тетр.Куб. | 7-7,55-66 |
| Нефелина | НефелинКальсилит | Na3K(AlSIO4) 4K(AlSiO4) | Гекс.---- | 5-65-6 |
| Скаполита | МариалитМейонит | Na4(AlSi3O8)3ClCa4(Al2Si2O8)(SO4, CO3) | Тетр.---- | 5-5,55,5-6 |
| КанкринитаСодалита | КанкринитСодалитЛазурит | Na3Ca(AlSiO4)3(CO3,SO4)\*1,5H2ONa4(AlSiO4)3ClNa3Ca(AlSiO4)3(SO4, S2) | Гекс.Куб.---- | 5-5,55,5-65,5 |
| Цеолитов | СтильбитГейландитАнальцимШабазитНатролитКлиноптилолитФиллипсит | Ca0, 5Na(Al2Si7O18) \* 7H2OCa(Al2Si7O18) \* 6H2ONa(AlSi2O6) \* H2OCa0, 5(AlSi2O6) \* 3H2ONa2(Al2Si3O10) \* nH2ONa(AlSi8O18) \* 6H2OCaNa4(Al6Si10O32) \* 12H2O | Мон.----Куб.Триг.Ромб.Мон.---- | 3,5-445-5,54-55-5,53,54-4,5 |

8.Изоморфизм

Уже давно исследователи обратили внимание на то, что многие подобные по составу и внешней форме вещества могут образовывать кристаллы переменного состава. Эти наблюдения были обобщены в 1819 г. немецким химиком Э. Митчерлихом. Исследуя соли фосфорной и мышьяковой кислоты – Na2[HAsO4] \* 12H2O и Na2[HPO4] \* 12H2O, он установил, что они обладают почти тождественной кристаллической формулой, образуя смешанные кристаллы. Это явление было названо им изоморфизмом (от греч. исос – одинаковый и морфэ – форма). Позже, по аналогии с жидкими системами, их стали называть твердыми растворами. В минералогии они получили название смешанных кристаллов или изоморфных смесей. Кроме этого, было установлено, что многие минералы часто содержат незначительные примеси различных химических элементов, которые обусловлены закономерным вхождением их в кристаллическую решетку минерала– хозяина. Такие примеси получили название изоморфных.

Наблюдения и эксперименты позволили дать современное определение изоморфизму, под которым следует понимать явление взаимного замещения атомов и ионов в узлах кристаллической решетки без нарушения ее строения. Результатом изоморфизма являются изоморфные смиеси и изоморфные смеси химических элементов в минералах.

Одной из общих причин вхождения в минералы незначительных изоморфных примесей является, вероятно низкая концентрация элементов в минералообразующей среде. Значительная недосыщенность среды такими элементами, их рассеяние не позволяет им образовывать кристаллические сетки своих собственных минералов и они вынуждены при соответствующих термодинамических условиях входить в кристаллические решетки этих минералов.

Минералы в виде изоморфных смесей весьма распрстранены в природе. Часто они образуют непрерывные изоморфные ряды от одного состава к другому. Такой изоморфизм называется совершенным, или неограниченным.

Примером совершенного изоморфизма является очень важная группа полевых шпатов, получившая название плагиоклазов. Плагиоклазы представляют собой непрерывный изоморфный ряд, крайними членами которого являются альбит (Na[AlSi3O8]) и анортит (Ca[Al2Si2O8]). В табл. 9 приведены чаще всего встречающиеся смеси альбита (Ab) и анортита (An). Получившие специальные названия.

Таблица 9. Изоморфный ряд плагиоклазов.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Название минерала | Пределы колебаний в составе, в % | Название минерала | Пределы колебаний в составе, в % |
| от | до | от | до |
| АльбитОлигоклазАндезин | Ab100Ab90An10Ab70An30 | Ab90An10Ab70An30Ab50An50 | ЛабрадорБитовнитАнортит | Ab50An50Ab30An70Ab10An90 | Ab30An70Ab10An90 An100 |

Приведенные в табл. 10 главнейшие свойства этих минералов показывают, что каждое из них представляет среднее из величин, отвечающих крайним членам ряда, и что физические свойства изменяются пропорционально изменению состава.

Таблица 10. Изменение свойств в изоморфном ряду плагиоклазов.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Название минерала | np | nm | ng | Плотность |
| АльбитОлигоклазАндезинЛаборадорБитовнитАнортит | 1, 52821, 53881, 5491, 55881, 5641, 5756 | 1, 35241, 54281, 5531, 55831, 5691, 5838 | 1, 53871, 54631, 5571, 56321, 5731, 5884 | 2, 612, 642, 672, 692, 722, 75 |

Ограниченные изоморфные смеси при изменении термодинамических условий (особенно при понижении температуры) могут распадаться на составные компоненты. Это явление получило название распада твердых растворов. Так, например, щелочные полевые шпаты K(AlSi3O8) и Na(AlSi3O8) при высоких температурах образуют непрерывный изоморфный ряд, а при охлаждении распадаются на две фазы: одну с преобладающим содержанием калия и другую с преобладающим содержанием натрия. В пределах каждой фазы возникают взаимные прорастания, известные под названием пертитов и антипертитов.

В настоящее время в минералах, которые являются ионными соединениями, выделяют изовалентный и гетеровалентный (от греч. гетерос – другой, различный) изоморфизм. При изовалентном изоморфизме замещение происходит как бы "ион за ион" (например, K+ - Rb+ ; Ca2+ - Sr2+ ; Al3+- Ga3+ и т. д.). При гетеровалентном изоморфизме замещения совершаются с компенсацией зарядов взаимозамещающихся ионов по таким схемам:

1. Без изменения количества структурных единиц (пара за пару):

Ca2+ + Al3+ - Na+ + Si4+ ; 2Mg2+ - Al3+ + Li+.

1. С изменением количества структурных единиц:

2Al2+ - 3Mg2+ ; Si4+ - Na+ ; 2Na+ - Ca2+

При гетеровалентном изоморфизме взаимозамещаемость, как правило, совершается только тогда, когда разница зарядов между ионами не более единицы. Если разница зарядов превышает единицу, границы изоморфизма весьма суживаются, вплоть до практически полного отсутствия изоморфных замещений.

В типичных ионных структурах с незначительным участием ковалентной связи важное значение принадлежит величине ионных радиусов. Последнее нашло свое выражение в законе Гримма – Гольдшмидта, гласящим что "изоморфная смесимость (при температурах, лежащих не очень близко к температурам плавления) в значительной степени проявляется в том случае, если радиусы соответствующих структурных единиц отличаются один от другого приблизительно не более чем на 15 % ( в процентах от меньшего радиуса)".

Иногда в природе мы встречаемся с явлениями, когда один атом или ион лучше замещает другой атом или ион в его соединениях, чем наоборот.

А. Е. Ферсман назвал такой вид изоморфизма направленным или полярным. Он установил такой ряд характерных пар элементов:

В этом ряду каждый элемент, стоящий выше, замещается тем, который находится под ним, но не наоборот. Явление полярного изоморфизма А. Е. Ферсман объясняет энергетикой ионов табл. 11.

#### Таблица 11. Энергетические константы (эк) некоторых элементов

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Замещается | Замещает | эк (выигрыш) |
| ион | R1 (А) | эк | ион | R2(А) | эк |
| Ca2+Mg2+Fe2+Sc3+Ti4+K+Na+ | 1, 040, 740, 800, 830, 641, 330, 98 | 1, 752, 102, 124, 658, 400, 360, 45 | Y+Sc3+Sc3+Zr4+ (Hf 4+)Nb5+(Ta5+)Pb2+Ca2+ | 0, 970, 830, 830, 820, 661, 261, 04 | 3, 954, 654, 557, 8513, 601, 651, 75 | 2, 202, 552, 533, 205, 201, 291,30 |

Изоморфизм имеет большое научное и практическое значение, так как в значительной мере определяет химические и структурные особенности минералов. Кроме того, знание законов изоморфизма позволяет шире использовать редкие и рассеянные примеси, носителями и концентраторами которых являются минералы.

Если изоморфное замещение будет совершаться атомами и ионами разного размера в аналогичных по составу структурах, в них может произойти резкое изменение структуры вплоть до перехода катионов в новую координацию. Такое явление получило название морфотропии, а ряды минералов, связанных морфотропными переходами, называют изодиморфными рядами. В табл. 12 приведен изодиморфный ряд карбонатов группы кальцита – арагонита. В этом ряду минералов предел морфотропного преобразования проходит через Ca[CO3]: все карбонаты двухвалентных катионов, ионный радиус которых меньше радиуса Ca2+,

Кристаллизуются в структуре кальцита, а карбонаты с большими, чем у Ca2+, катионами – в структуре арагонита.

Таблица 12. Изодиморфный ряд карбонатов.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Название минерала | Формула | Радиус катиона | Координационное число | Тип структуры |
| МагнезитСферокобальтитСидеритСмитсонитРодохрозитОтавитКальцит | Mg[CO3]Co[CO3]Fe[CO3]Zn[CO3]Mn[CO3]Cd[CO3]Ca[CO3] | 0, 740, 780, 800, 830, 910, 991, 04 | 6 | Тригональный, типа кальцита |
| АрагонитСтронцианитЦерруситВитерит | Ca[CO3]Sr[CO3]Pb[CO3]Ba[CO3] | 1, 041, 201, 261, 38 | 9 | Ромбический, типа арагонита |

Морфотропные преобразования сужают пределы изоморфного замещения и ведут к образованию разрыва в рядах изоморфных смесей. В двух соединениях с разной структурой явление совершенного изоморфизма совершаться не может.

Таим образом, взаимозамещаемость атомов и ионов наблюдается чаще всего в тех случаях, когда они строят сходные по размерам и структурным мотивам кристаллические решетки. Однако в минералогии часто встречаются явления, когда атомы и ионы образуют близкие кристаллические решетки, но не образуют изоморфных замещений. Например, такие ряды, как галит (NaCl) - галенит (PbS), - периклаз (MgO) и кальцит (Ca[CO3]) – натриева селитра (Na[NO3]), имеют одинаковые структуры в пределах каждого ряда, но их ионы не образуют взаимозамещений. Такое явление называется изоструктурностью, или изотипией, а минералы, принадлежащие к одинаковыми структурным типам-изоструктурными или изотипными.

Внешним проявлением изоструктурности видов при различном их хими-ческом составе является так называемый изогонизм (от греч. гониа – угол), сущ-ность которого заключается в одинаковой симметрии изоструктурных минералов, а также в близких геометрических константах и формах.

Изогонизм можно продемонстрировать на примере кристаллов кальцита (Ca[CO3]) и натриевой селитры (Na[NO3]), которые обладают большим геометрическим сходством. Оба эти вещества кристаллизуются в ромбоэдрах с углами между ребрами, пересекающимися на тройной оси: 101о 55’- для кальцита и 102о 41,05’ – для селитры. Если в раствор одного из таких веществ поместить ромбоэдр другого, то он начнет как бы дорастать, но из смешанного раствора оба минерала будут кристаллизоваться раздельно в виде зернистого агрегата.

9. Полиморфизм

Явление автоморфотропии, т. е. существование химического соединения в двух или нескольких модификациях, различающихся между собой кристалическими структурами, а следовательно, и физическими свойствами, это не что иное, как открытый в 1821 г. немецким ученым Э. Митчерлихом полиморфизм.

Полиморфизм – одно из основных свойств кристаллического вещества – заключается в приспособлении структуры к меняющимся внешним условиям среды, т. е. это реакция кристаллического вещества на изменение физико-химических условий. И поскольку полиморфные превращения можно считать фазовыми превращениями, аналогичными переходу из одного агрегатного состояния в другое, то они подчиняются всем законам физической химии.

Полиморфизм простых веществ – элементов (S, C, P) часто называют аллотропией. Для различных полиморфных модификаций одного и того же вещества приняты буквенные обозначения α, β, γ и пр. Так, для железа известны модификации: α-Fe, β-Fe, γ-Fe, δ-Fe, отличающиеся как структурой так и физическими свойствами.

Полиморфные превращения, которые происходят при изменении температуры, но при постоянном давлении, делятся на две большие группы: энантиотропные (обратимые) и монотропные (необратимые) (от греч. энантиос – противоположный, тропос – изменение).

При энантиотропном превращении точка перехода из одной модификации в другую лежит ниже температуры плавления вещества, т. е. существует температура, (при определенном давлении), при которой обе модификации находятся как бы в равновесии. Это превращение обратимо (двустороннее): ниже температуры перехода устойчива одна модификация, выше – другая.

Например, известны две модификации серы: ромбическая и моноклинная. Точка перехода одной модификации в другую соответствует T = 95, 6 оC, т. е. охлаждение приводит к ромбической структуре, нагревание – к моноклинной.

Для кварца SiO2 также известны две модификации: низкотемпературная

(α-кварц) и высокотемпературная (β-кварц). Переход одной модификации в другую происходит легко при Т=573 оC с изменением симметрии. Известны и более многочисленные системы полиморфов. Так, например, существует три модификации TiO2 - рутил, брукит, анатаз. В трех полиморфных модификациях находится в природе вещество состава Al2O3 \* SiO2 – это кианит, андалузит, силлиманит.

 Минералы с четко выраженной точкой полиморфного перехода могут служить температурными индикаторами – геологическими термометрами.

При монотропном превращении точка перехода из одной модификации в другую лежит выше температуры плавления данного вещества. Эти переходы не обратимы, точнее, обратный переход может осуществиться лишь через разрушение структуры – через жидкое или газообразное состояние. Например, одна из модификаций Ca[CO3] – арагонит – при нагревании до температуры выше 400 оC при нормальном давлении переходит в кальцит. Однако охлаждение последнего к образованию арагонита не приводит. Также, из двух известных модификаций углерода – графита и алмаза, связанных монотропным переходом, не устойчив алмаз, который при повышенных температурах переходит в графит. Однако подобны превращения практически настолько замедленны, что при обычных P, T – условиях существуют обе модификации.

По структурному признаку выделяют несколько типов полиморфных превращений. Наблюдаются превращения, в которых не затронута первая координационная сфера. Например, при переходе от ромбической модификации серы к моноклинной.

Другой тип полиморфизма предполагает изменение первой координационной сферы. К этому типу относятся такие переходы, как графит – алмаз.

Существуют полиморфные переходы, связанные с вращением отдельных групп атомов или молекул. Например, в производной от NaCl структуре NaCN атомы натрия расположены так же, как в структуре NaCl, а центры группы (гантели) CN совпадают с позициями ионов Cl. При повышении температуры гантели CN начинают свободно вращаться, имитируя сферическую симметрию, что повышает симметрию всей структуры кристалла NaCN до кубической (структурный тип NaCl).

Заключение

Распространение минералов в природе чрезвычайно широко. Вся земная кора, все горные породы и месторождения полезных ископаемых состоят из минералов.

Размеры минеральных индивидов могут быть от больших, масса которых несколько тонн (полевой шпат, кварц), до мельчайших зёрнышек, видимых только в микроскоп. Большинство минералов встречаются именно в виде мелких и мельчайших зёрнышек, образуя зернистую структуру магматических, осадочных и метаморфических пород.

Известно около 2200 минералов, а число их названий с разновидностями более 4000. Последнее объясняется тем, что многие минералы имеют несколько названий (синонимы). Кроме того, разновидности минералов получают самостоятельные названия благодаря отклонениям от химического состава, цвета и других свойств.

Литература

1. Булах А.Г. Общая минералогия: Учебник. – 3-е изд. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. Ун-та, 2002.
2. Загальская Ю. Г. "Кристаллография": Учебник / под ред. Проф. В. С. Урусова. – М.: Изд-во МГУ, 1992г.
3. Лазаренко Е. К. Курс минералогии. Учебник для университетов. М.: "Высшая школа", 1971.
4. Миловский А. В. "Минералогия и петрография" : Учебник для техникумов. 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1985.