

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

А. Г. БУЛАХ, А. А. ЗОЛОТАРЁВ, В. Г. КРИВОВИЧЕВ

**СТРУКТУРА, ИЗОМОРФИЗМ, ФОРМУЛЫ, КЛАССИФИКАЦИЯ
МИНЕРАЛОВ**

Санкт-Петербург
2014

ББК
Б90

Рецензенты: д-р геол.-минерал. наук, проф. *М. А. Иванов* (Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»); д-р геол.-минерал. наук, проф. *А. И. Брусницын* (СПбГУ)

*Печатается по решению Учёного совета
геологического факультета
Санкт-Петербургского государственного университета*

Булах А. Г., Золотарёв А. А., Кривовичев В. Г.
Б90 Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2014. — 133 с.

ISBN 978-5-288-05483-9

В монографии изложены основы представлений о минералах как природных химических соединениях кристаллической структуры и закономерностях изоморфизма. Рассмотрена методика и даны многочисленные примеры расчёта формул минералов и их минерального состава. Приведены классификация и типовые формулы для наиболее распространённых в природе минералов и атлас кристаллических структур главнейших из них. Для геологов, химиков и студентов бакалавриата геологических специальностей университетов.

ББК

ISBN 978-5-288-05483-9

© А. Г. Булах, А. А. Золотарёв, В. Г. Кривовичев, 2014
© С.-Петербургский государственный университет, 2014

К СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПРОФЕССОРА А. А. КУХАРЕНКО

С 1961 г. по 1987 г., т.е. более четверти века, кафедру минералогии ЛГУ возглавлял ученик С. М. Курбатова, доктор геолого-минералогических наук, профессор Александр Александрович Кухаренко. Имя этого весьма одарённого человека, геолога и минералога большой эрудиции, блестящего педагога и учёного тесно связано с изучением редкометалльных месторождений Кольского полуострова и с историей открытия промышленных месторождений алмазов на Урале и в Якутии. А. А. Кухаренко пришёл на кафедру минералогии, имея за плечами суровый жизненный опыт и славные научные свершения.

Родился Александр Александрович 15 декабря 1914 г. в Москве. Рано оставшись сиротой, он вместе с сестрой в 1924 г. был определен в трудовую школу имени Карла Либкнехта для беспризорных в Ташкенте. В 1930 г. Александр Александрович возвратился в Москву, где по путёвке биржи труда был направлен в фабрично-заводское училище (ФЗУ), а в августе 1933 г. успешно выдержал вступительные экзамены на геолого-почвенно-географический факультет Ленинградского государственного университета.

С осени 1939 г. командир пехотного взвода А. А. Кухаренко участвовал в боях с финнами. После ранения и демобилизации в мае 1940 г. он возвратился во ВСЕГЕИ и одновременно поступил в аспирантуру на кафедру минералогии ЛГУ. Темой его диссертационной работы стало изучение минералогии и генезиса массива Африканды на Кольском полуострове.

В 1941 г. А. А. Кухаренко отправляется в Уральскую алмазную экспедицию. Сначала он работал в ней и других подразделениях Третьего главного геологического управления, затем — во ВСЕГЕИ. Эти планомерные работы под руководством А. П. Булова завершились открытием промышленных россыпей алмазов на Урале. По результатам этих исследований Александр Александрович в 1944 г. защитил в Ленинградском государственном университете кандидатскую диссертацию.

А. А. Кухаренко — автор объемистой книги «Алмазы Урала» (1955), в основу которой легла его докторская диссертация.

Опыт минералога-шлиховика, накопившийся у А. А. Кухаренко при поисках алмазов на Урале, позволил ему быстро и безошибочно выявить аналогию пироба в шлихах Н. Н. Сарсадских из Якутии с минералом из африканских кимберлитов. В дальнейшем «пиробовый» метод помог Н. Н. Сарсадских определить район поиска, а Л. А. Попугаевой открыть здесь первую в России алмазоносную кимберлитовую трубку — «Зарницу». Результаты этой работы нашли отражение в книге Кухаренко «Минералогия россыпей» (1961) и составленного вместе с Н. Н. Трушковой цветного «Атласа минералов россыпей» (1961).

Работы на Урале, открытие алмазоносных кимберлитов в Якутии вновь вернули А. А. Кухаренко к карбонатитовым щёлочно-ультраосновным массивам Кольского полуострова —



А. А. Кухаренко (1914–1993)

к Африканде, Ковдору, Вуори-Ярви и другим интрузиям этой магматической формации. И как итог — публикация фундаментальной монографии по геологии, петрологии, минералогии и геохимии этих образований (1965).

А. А. Кухаренко был прекрасным лектором и педагогом, воспитавшим громадное число специалистов в области геологии месторождений радиоактивных элементов и минералогии. Они помнят и гордятся тем, что были его учениками. Александр Александрович создал свою «Минералогию» и читал ее постоянно привлекая новейшие достижения в изучении явлений изоморфизма и данные по кристаллическим структурам минералов.

В 1976 г. Александр Александрович Кухаренко был избран почётным членом Всероссийского минералогического общества. В честь него назван новый минерал кухаренкоит-(Ce), открытый выпускником кафедры минералогии, профессором А. Н. Зайцевым (Zaitsev et al., 1996), затем московским минералогом И. В. Пековым был найден второй минерал — кухаренкоит-(La) (Пеков и др. 2003).

Александр Александрович создал большой творческий коллектив кафедры минералогии, факультета, других научных и производственных учреждений, увлекаая их сотрудников своей мыслью и сплачивая примером своего трудолюбия.

Многие идеи А. А. Кухаренко — его видение минералогии как науки, роли и места преподавателя в подготовке минералогов — нашли свое отражение и развитие в монографиях, учебниках и учебных пособиях, опубликованных его учениками и последователями. Публикацией этой книги нам хотелось отдать должное цельности и глубине этого выдающегося геолога, минералога, кристаллографа и геохимика.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В книге рассмотрены основы учения о кристаллической структуре минералов, характере происходящих в них химических и структурно-химических замещений и приёмах представления состава минералов в виде формул. Как итог и в качестве примера дана структурно-химическая классификация минералов, намеренно ограниченная 363 наиболее распространёнными из более чем 4900, известных в природе, — так высвечены принципы систематизации, но не детали и противоречия.

Книга адресована широкому кругу учёных — геохимикам, минерологам, петрографам, специалистам-практикам, а также аспирантам и студентам. Последнее определяет стиль подачи материала — просто, но без упрощений, всесторонне, но без чрезмерной детализации и вместе с тем с многочисленными примерами практических, шаг за шагом, расчётов формул минералов разными методами. Цель книги — показать и проанализировать некоторые уже давно сложившиеся и повторяющиеся в научных исследованиях, практических, экспериментальных и учебных работах несовершенные и даже неверные способы расчёта и написания формул минералов и бездумного применения компьютерных программ для их вычисления. Подробно систематизированы явления химических и структурно-химических замещений (изоморфизма) в минералах, развиты представления о блочных (кластерных) замещениях. Вместе с тем в книге рассматриваются только наиболее распространённые и главные по своей массе минералы природы. Поэтому мы не выходим в новое всё расширяющееся поле кристаллохимии минералов с модульными структурами и не касаемся трансформационных переходов между такими минералами, хотя понимаем принципиальную важность этих новых открытий. Мы вводим в них читателя в самом конце книги, рассчитывая на пробуждение его собственной творческой инициативы.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 3.0.92.2010.

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМИНЫ, ИХ СИНОНИМЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Элементарная ячейка — минимальный объём кристаллической решётки минерала, полностью характеризующий её симметрию и химический состав

Параметры элементарной ячейки:

a_0, b_0, c_0 — длина рёбер элементарной ячейки, нм

α, β, γ — углы элементарной ячейки, град.

V_0 — объём элементарной ячейки, нм³

Формульная единица — одна формула минерала; количество вещества, отвечающее одной формуле минерала

z — число формульных единиц минерала (формул минерала) в его элементарной ячейке

Изоморфизм — замещение атомов и их кластеров в кристаллической решётке минерала другими атомами и кластерами без её коренного изменения

Минал — условное химическое соединение, набором которых можно формально описать химический состав минерала

Коэффициент в формуле минерала (кф) — число атомов химического элемента или комплекса атомов в формуле минерала

Формульный коэффициент (фк) — см.: коэффициент в формуле

Chemical substitution (англ.) — химические замещения в минерале, изоморфизм

Number of apfu (англ.) — число атомов на одну формулу, т. е. коэффициент в формуле минерала

Experimental formula (англ.) — формула с коэффициентами атомов, рассчитанными по результатам конкретного химического анализа минерала

Simplified formula (англ.) — формула, в которой атомы в одной структурной позиции записаны без коэффициентов, например (Zn,Fe,Mn)S.

1. КОНСТИТУЦИЯ МИНЕРАЛОВ

«Конституция, т. е. взаимосвязанные химический состав и структура, есть сущность каждого минерала: атомы, соединившиеся в соответствующую структуру, это и есть минерал — природное химическое вещество и физическое тело», — так раскрыл сущность этого понятия Д. П. Григорьев (1966).

Минералы одного и того же состава, но разной кристаллической структуры имеют различную конституцию. Так, например, алмаз и графит состоят из углерода, но имеют разную структуру. Это два различных минерала. Соответственно, различны и их свойства. Другие минералы могут иметь одинаковую кристаллическую структуру, но разный химический состав, например пары гематит Fe_2O_3 — корунд Al_2O_3 , касситерит SnO_2 — рутил TiO_2 . Такие соединения называются изоструктурными. Безусловно, свойства их различны.

Элементарная ячейка

Элементарной ячейкой называется минимальный по объёму параллелепипед в кристаллической решётке минерала, который, во-первых, полностью соответствует составу минерала, а во-вторых, позволяет построить весь кристалл простым его перемещением в трёх измерениях. Элементарную ячейку можно сравнить с кирпичом в стене, поскольку, повторяя её в пространстве, можно заполнить весь объём решётки.

При выборе элементарной ячейки пользуются определёнными правилами. Она должна обладать минимальным объёмом, а её симметрия — соответствовать симметрии кристаллической решётки. Если при этом имеется несколько вариантов для выбора, то надо выбрать такую элементарную ячейку, в которой число равных рёбер и углов между ними максимально, а количество прямых углов между рёбрами — наибольшее по сравнению с другими вариантами выбора ячейки.

Линейные размеры элементарной ячейки и углы между рёбрами являются параметрами элементарной ячейки. Они обозначаются латинскими буквами a_0 , b_0 , c_0 (соответственно координатным осям многогранников x , y , z), а углы между рёбрами — греческими буквами α , β , γ . Имеется 14 типов элементарных ячеек (рис. 1). В справочниках для элементарных ячеек любых веществ кроме параметров приводится число z . Оно показывает, сколько формульных единиц вещества содержится в его элементарной ячейке. Формульная единица в кристаллохимии — это количество вещества, соответствующее его формуле. Так, у кварца формульная единица есть SiO_2 , а число $z=3$. У кристобалита формульная единица тоже SiO_2 , а $z=8$. Значит, содержимое элементарной ячейки кварца есть Si_3O_6 , кристобалита — Si_8O_{16} .

Объём элементарной ячейки V_0 вычисляются по следующим формулам:

• кубическая сингония: $V_0 = a_0^3$; (1)

• тетрагональная сингония: $V_0 = a_0^2 c_0$; (2)

• гексагональная сингония: $V_0 = a_0^2 c_0 \sin 60 = 0,866 a_0^2 c_0$; (3)

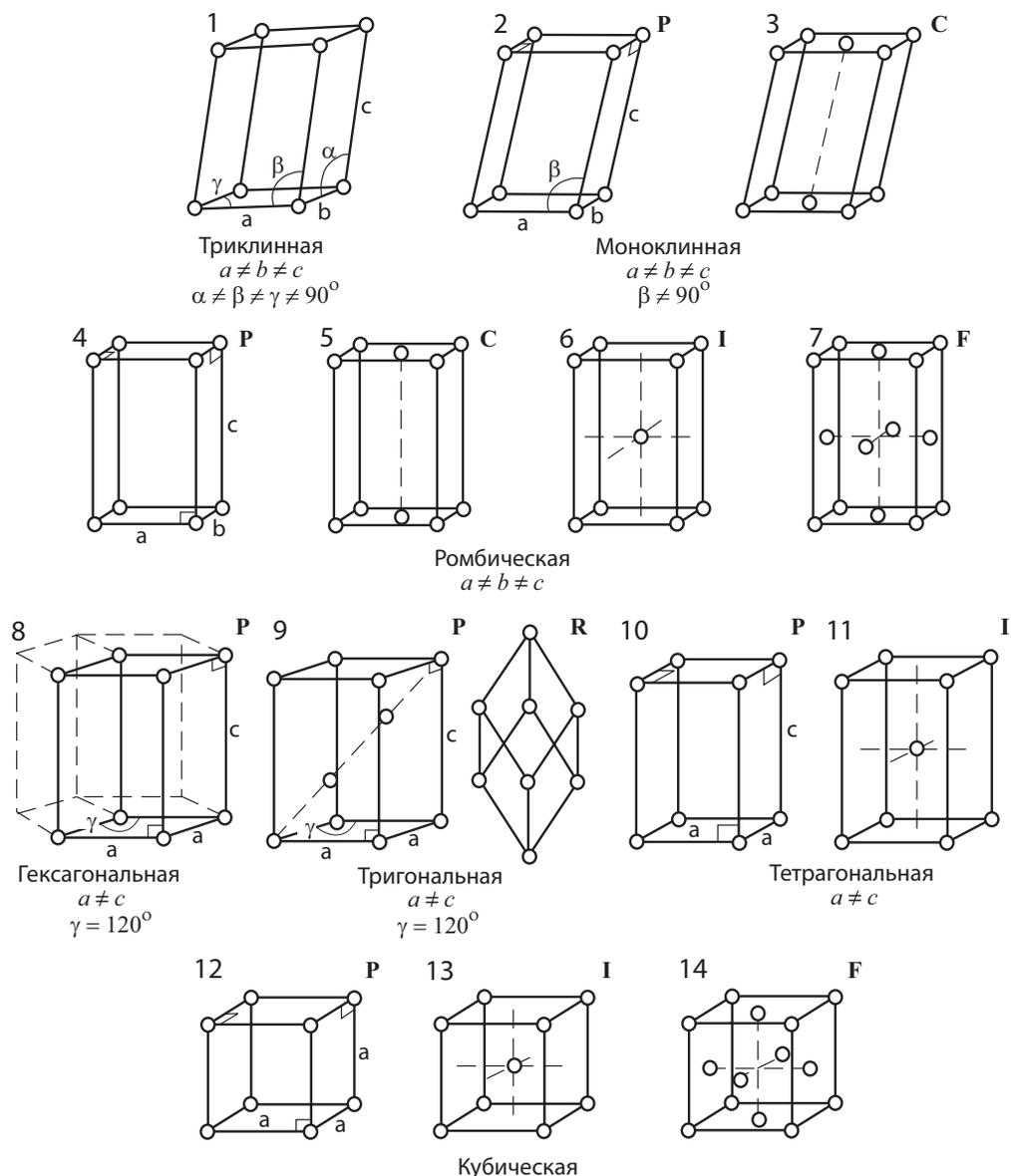


Рис. 1. Типы элементарных ячеек (P — примитивная, С — базоцентрированная, I — объёмноцентрированная, F — гранецентрированная)

- ромбическая сингония: $V_0 = a_0 b_0 c_0$; (4)

- моноклинная сингония: $V_0 = a_0 b_0 c_0 \sin \beta$; (5)

- триклинная сингония:

$$V_0 = a_0 b_0 c_0 \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}. \quad (6)$$

Общий состав элементарной ячейки минерала, его формула (формульная единица) и плотность взаимосвязаны. Покажем это для галита NaCl. Он кристаллизуется в кубической сингонии, изображение его элементарной ячейки приведено на рис. 2.

Сначала определим суммарное число ионов Na^+ и Cl^- в каждой элементарной ячейке кристалла NaCl. Как видно из рис. 2, каждый анион Cl^- , расположенный в вершине элементарной ячейки, принадлежит этой ячейке лишь на 1/8 (такой ион одновременно принадлежит восьми кубикам,

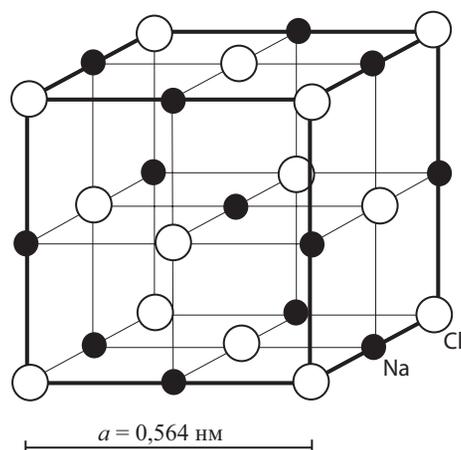


Рис. 2. Элементарная ячейка галита NaCl

которые сходятся в данной вершине). Анион Cl^- , находящийся в центре грани ячейки, принадлежит ей на $1/2$, а катион Na^+ , расположенный на ребре ячейки, — на $1/4$; лишь один катион Na^+ в центре ячейки принадлежит ей полностью. Таким образом, для кристалла NaCl можно провести такой расчёт:

- анионы Cl^- :
 $1/8$ анионов Cl^- в каждой вершине $\times 8$ вершин = 1 Cl^- ,
 $1/2$ анионов Cl^- на каждой грани $\times 6$ граней = 3 Cl^- ;
- катионы Na^+ :
 $1/4$ катионов Na^+ на каждом ребре $\times 12$ рёбер = 3 Na^+ ,
 1 катион Na^+ в центре $\times 1$ центр = 1 Na^+ .

Итак, в элементарной ячейке кристалла NaCl содержится 4 катиона Na^+ и 4 аниона Cl^- . Этот результат согласуется со стехиометрическим составом кристалла: 1 катион Na^+ на 1 анион Cl^- , но надо добавить: $z = 4$ (z — это число формульных единиц NaCl, или число «молекул» NaCl в составе элементарной ячейки).

Рассчитаем теперь плотность кристалла NaCl. Известно, что плотность d ($\text{г}/\text{см}^3$) представляет собой отношение массы к объёму. Длина ребра элементарной ячейки галита $a_0 = 0,564$ нм, отсюда объём элементарной ячейки галита $V_0 = (0,564 \text{ нм})^3$ или $(0,564 \cdot 10^{-7} \text{ см})^3$. Найдём массу четырёх молекул NaCl:

$$\begin{array}{ccc} 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул имеют массу } 58,5 \text{ г} & & \\ 4 & \text{—} & x \\ x = 58,5 \cdot 4 / 6,02 \cdot 10^{23}; & & \\ d = 58,5 \cdot 4 \cdot 10^{21} / 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,564^3 = 2,17 \text{ г}/\text{см}^3. & & \end{array}$$

Здесь $6,02 \cdot 10^{23}$ есть число Авогадро, т. е. число атомов (молекул) в одном моле вещества. Это универсальная постоянная.

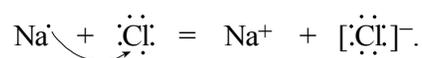
Типы химических связей

Химическое взаимодействие атомов в кристаллических структурах минералов может быть сведено к взаимодействию их внешних электронных оболочек. При соединении друг с другом электронные оболочки элементов стремятся приобрести устойчивые конфигурации, которые энергетически более выгодны, чем конфигурации одиночных атомов. Можно выделить различные способы такого перераспределения электронов, т. е. различные типы химической связи элементов в минералах. В курсе общей химии рассматриваются четыре основных типа химической связи: ионная, металлическая, ковалентная и межмолекулярная.

Ионная связь. Этот тип связи осуществляется за счёт электростатических сил, существующих между зарядами противоположного знака. Ионы образуются из атомов при переносе одного или нескольких электронов от одного атома к другому. Молекулы с ионным типом связи обычно образуются при соединении металлов, расположенных в крайней левой части периодической таблицы, с неметаллами, расположенными в конце каждого периода (исключая благородные газы).

Классическим примером минералов с ионным типом связи является галит, в котором ионы Na^+ и Cl^- образуют правильную трёхмерную структуру (рис. 2). При образовании ионов Na^+ из Na^0 и ионов Cl^- из Cl^0 атом натрия теряет электрон, а атом хлора его присоединяет. Благоприятные условия для такого переноса электрона и образования противоположно заряженных ионов создаются тогда, когда участвующие в этом процессе атомы сильно отличаются по своей способности притягивать электроны.

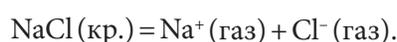
Пример с NaCl типичен для соединений с ионной связью. Эти соединения образованы атомами металлов с низкой энергией ионизации (т.е. энергией, затрачиваемой на отрыв электрона от нейтрального атома и превращение его в катион) и атомами неметаллов с высоким сродством к электрону (т.е. энергией, выделяемой при приобретении нейтральным атомом чужого электрона и превращении его в анион). Процесс образования молекулы NaCl можно записать следующим образом:



где точки — валентные электроны.

Образовавшиеся ионы во внешней оболочке имеют по восемь электронов, причем Na^+ приобретает электронную конфигурацию инертного газа неона ($1s^2 2s^2 2p^6$), а Cl^- — конфигурацию аргона ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$).

При образовании молекулы с ионной связью всегда выделяется энергия (это экзотермический процесс), поскольку образующееся соединение энергетически более устойчиво (имеет более низкую энергию), чем исходные вещества. Мера устойчивости ионного кристалла определяется *энергией кристаллической решётки* — энергией, необходимой для полного разделения 1 моля твёрдого вещества на 1 моль положительно заряженных ионов и 1 моль отрицательно заряженных ионов, удаленных друг от друга на бесконечно большое расстояние. Такой процесс для галита описывается уравнением



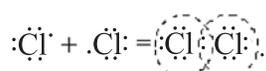
Чтобы представить себе этот процесс, вообразим, что изображенная на рис. 2 кристаллическая структура галита постепенно расширяется и расстояние между ионами увеличивается до тех пор, пока ионы не окажутся на бесконечно большом расстоянии друг от друга. Энергия кристаллической решётки галита составляет 785 кДж/моль. Это высокая энергия, и потому хлорид натрия представляет собой устойчивое вещество с высокой температурой плавления. В структуре кристалла галита (рис. 2) каждый ион натрия окружён шестью ближайшими соседями с зарядом противоположного знака — ионами хлора, а каждый ион хлора окружен шестью ионами натрия. Силы притяжения между каждым ионом и его ближайшими соседями с зарядом противоположного знака обуславливают большую часть энергии, придающей устойчивость кристаллической решётке. Но помимо этих сил в кристаллической решётке действуют силы отталкивания между ионами одного знака, а также силы притяжения между далеко расположенными друг от друга ионами с разноименными зарядами. Энергия кристаллической решётки представляет собой результат суммирования всех электростатических взаимодействий между ионами кристалла. Ионы в кристаллическом веществе расположены таким образом, чтобы силы притяжения между ионами с зарядами противоположного знака были максимальными, а силы

отталкивания между ионами одинакового знака — минимальными. Поэтому общая структура ионного кристалла зависит от зарядов ионов, из которых он образован, а также от относительных размеров этих ионов. Силы взаимодействия между ионами в ионных кристаллах обычно значительны, это обуславливает такие характерные свойства этих веществ, как хрупкость, высокая температура плавления.

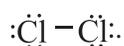
Металлическая связь. Этот тип связи характерен для самородных металлов (например, меди, железа, золота). Каждый атом в кристаллической решётке металла обычно имеет от восьми до двенадцати ближайших соседей, что характерно для плотноупакованных структур. У атомов металлов недостает валентных электронов для образования обычных ковалентных связей между всеми атомами. Можно предположить, что валентные электроны в металлах могут относительно свободно перемещаться по всей электронной структуре кристалла. Такая модель строения металлов позволяет считать, что в металлах атомы удерживаются вместе как единое целое электронами, распределёнными в пространстве между атомами. Несмотря на то, что электроны могут свободно перемещаться по орбиталям, которые простираются по всему металлу, в среднем они распределены равномерно по всей решётке. Химическая связь в металлах намного прочнее, чем межмолекулярная (вандерваальсова) связь, однако металлы значительно отличаются друг от друга по прочности металлической связи, что проявляется в таких их физических свойствах, как температура плавления и кипения. Например, в платине (температура плавления 1770 °С, температура кипения 3824 °С) металлическая связь очень прочная, а в цезии (температура плавления 29 °С, температура кипения 678 °С) — сравнительно слабая. Связь этого типа обуславливает такие типично металлические свойства, как высокая электропроводность, блеск, ковкость, непрозрачность.

Ковалентная связь. Этот тип связи возникает в результате обобществления электронов двумя атомами. Ковалентная связь типична для минералов, образованных при соединении элементов неметаллов друг с другом. Рассмотрим три варианта осуществления таких связей.

1. Простейшим примером соединения с ковалентной связью является молекула газообразного хлора (Cl₂), образование которой можно представить следующим образом:



В молекуле Cl₂ каждый атом хлора, обобществляя с другим атомом связывающую пару электронов, дополняет свою валентную оболочку до восьми электронов (октет) и таким образом приобретает электронную конфигурацию благородного газа аргона. Подобные схемы называются валентными (люйсовыми) структурами молекул. При записи валентных структур принято каждую обобществляемую пару электронов изображать одной чёрточкой (валентным штрихом), неподелённую (необобществляемую) пару электронов — парой точек. Так, валентная структура молекулы хлора имеет вид



Как известно, валентность элемента в соединении определяется числом электронных пар, которые его атом образует с другим атомом для того, чтобы в своей валентной оболочке иметь 8 электронов. Поскольку для неметаллов число валентных электронов совпадает с номером группы элемента, можно предположить, что элементы группы VIIA для приобретения устойчивой оболочки соответствующего инертного газа должны образовывать одну ковалентную связь, элементы группы VIA — две ковалентные связи, элементы группы VA — три, а элементы группы IVA — четыре. Это предположение подтверждается на примере многих соединений. Так объясняют особенности состава соединений неметаллов, в которых преобладает ковалентный тип связи.

Образование общей электронной пары соответствует одной ковалентной связи, например H—Cl. Во многих молекулах атомы приобретают октет электронов, обобществляя больше одной

пары электронов. Если атомы образуют две общие электронные пары, в валентной структуре молекулы ставят две чёрточки между ними, так изображается двойная связь ($O=C=O$). Тройная связь соответствует образованию трёх общих электронных пар ($N\equiv N$).

Поскольку ковалентная связь возникает в результате обобществления атомами электронов, электронная плотность между ядрами возрастает. Увеличение электронной плотности происходит в результате того, что валентная орбиталь одного атома проникает в валентную орбиталь другого атома, или, как говорят, перекрывается с ней. Орбитали таким образом частично занимают некий общий объём пространства.

Типичным примером с ковалентным типом связи является алмаз. В этом минерале каждый атом углерода окружен четырьмя другими атомами углерода. Для образования связей атом углерода может использовать свои валентные $2s$ - и $2p$ -орбитали. Три $2p$ -орбитали атома углерода направлены вдоль осей x , y и z (рис. 3), а $2s$ -орбиталь обладает сферической симметрией. Поэтому электроны на этих четырёх орбиталях не могут участвовать в построении четырёх эквивалентных (равных по энергии) связей между четырьмя атомами углерода.

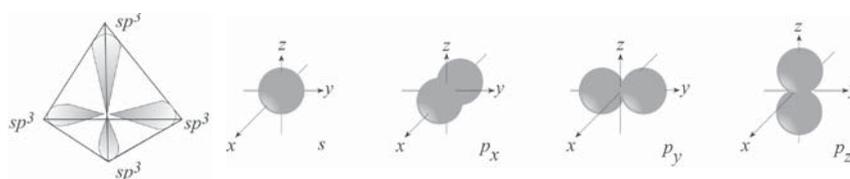
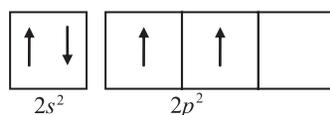
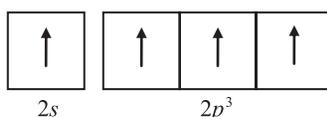


Рис. 3. Образование четырёх sp^3 -гибридных орбиталей

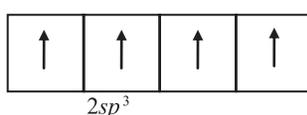
Орбитальная диаграмма, соответствующая электронной конфигурации основного состояния атома углерода, имеет вид



Отметим, что в основном состоянии атом углерода может образовывать не более двух связей с другими атомами, поскольку располагает всего двумя неспаренными электронами. Чтобы объяснить его способность образовывать четыре связи, предположим, что один из двух s -электронов переходит («промотируется») на вакантную $2p$ -орбиталь:



Поскольку электроны на $2p$ -орбитали имеют более высокую энергию, чем на $2s$ -орбитали, переход электрона требует затраты энергии. В результате этого происходит усреднение энергий электронов на всех четырёх орбиталях, причём их суммарная энергия равна энергии исходного набора орбиталей. Образуются четыре эквивалентные по энергии орбитали, называемые гибридными. Они направлены к вершинам правильного тетраэдра (рис. 3). Так как они образованы одной $2s$ - и тремя $2p$ -орбиталями, их обозначают как sp^3 -гибридные орбитали (индекс 3 указывает относительные вклады s - и p -орбиталей, а не число находящихся на них электронов). Схематически они изображаются орбитальной диаграммой:



Гибридизация способствует лучшему перекрытию орбиталей, потому что гибридные орбитали простираются на большее расстояние от ядра. На рис. 4 показаны наиболее важные комбинации гибридных орбиталей в разных атомах и их геометрическое расположение в пространстве.

Введение представлений о гибридных орбиталях позволяет построить удобную модель, согласно которой электроны локализуются в области между двумя атомами.

Применим представления о гибридизации к графиту — другой полиморфной модификации углерода. Плоское расположение трёх связей вокруг каждого атома углерода в графите заставляет предположить, что атом С использует для связывания с другими атомами углерода набор sp^2 -гибридных орбиталей (рис. 4). Результирующая электронная плотность сконцентрирована симметрично между ядрами атомов углерода вдоль соединяющей их прямой. Связи такого типа называются σ -связями.

Три электронные пары вокруг каждого атома углерода, расположенные на sp^2 -гибридных орбиталях, образуют три σ -связи в одной плоскости. Кроме них каждый атом углерода имеет еще электрон на $2p$ -орбитали, перпендикулярной плоскости. Эти p -орбитали около каждого атома углерода (рис. 5) имеют перекрытие друг с другом, в результате которого образуется еще одна ковалентная связь С–С. Таким образом, каждый атом углерода в графите окружён октетом электронов. Связь С–С в отличие от σ -связей является результатом концентрации электронной плотности ниже и выше плоскости σ -связей. Связь подобного типа называется π -связью.

Таким образом, основной особенностью соединений с ковалентным типом связи является объединение электронов атома с другими атомами в кристаллической структуре только через неспаренные электроны и лишь в некоторых определённых направлениях, т. е. связи являются направленными. Атомы, связанные ковалентно, имеют сложную конфигурацию, которая зависит от числа и расположения валентных связей. Отсюда следует, что число ближайших соседей в гомополярных решётках определяется числом и расположением валентных связей.

2. Рассмотренные предельные типы связи — чисто ионная и чисто ковалентная (гомополярная) — в кристаллах осуществляются достаточно редко. Чаще всего связь носит промежуточный характер между ионной и атомной. Образно это можно представить так: спаренные по типу ковалентной связи электроны (например, в HF) смещены к одному из атомов (обладающему большей электроотрицательностью), но не настолько сильно, чтобы электрон мог войти в электронную оболочку этого атома, что необходимо для образования ионной связи. Промежуточная связь типична для ряда комплексных ионов, например $(CO_3)^{2-}$, $(SiO_4)^{4-}$, $(PO_4)^{3-}$; характерна она и для многих соединений металлов с S и As. Её называют донорно-акцепторной связью.

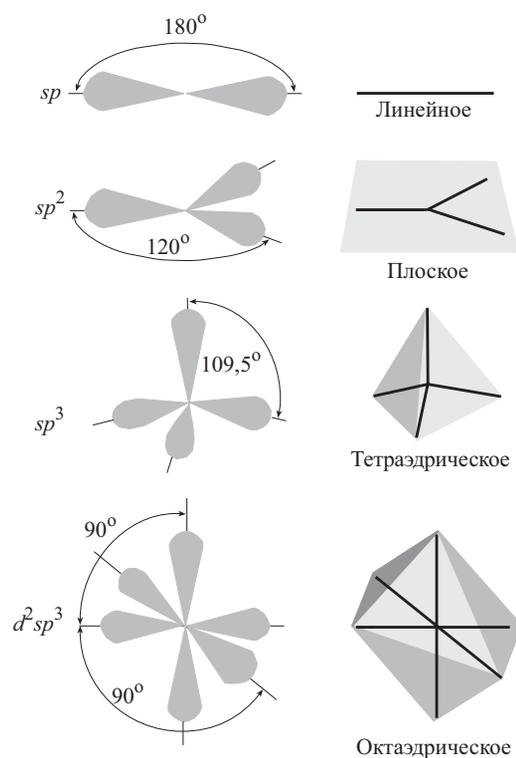


Рис. 4. Пространственное расположение гибридных орбиталей различного типа

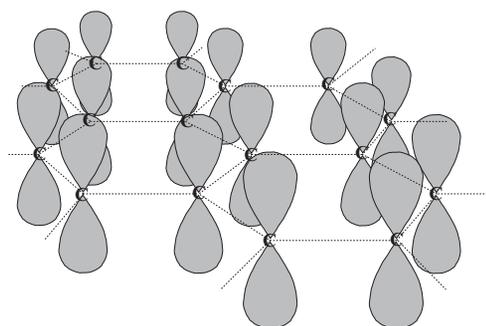


Рис. 5. Ориентация σ - (пунктир) и π -связей (гантели) в графите

3. Некоторые особенности донорно-акцепторной связи рассмотрим на примере сернистых соединений металлов, находящихся в побочных подгруппах периодической системы Д. И. Менделеева.

Вначале остановимся на особенностях донорно-акцепторной связи в халькозине Cu_2S . Атом меди имеет строение двух внешних электронных оболочек $3s^23p^63d^{10}4s^1$. Чтобы приобрести энергетически более устойчивую конфигурацию криптона ($3s^23p^63d^{10}4s^24p^6$), атому меди необходимо получить «взаимы» недостающие ему во внешней оболочке семь электронов. Мысленно это можно описать такой схемой. Сначала два атома меди «отдают» атому серы по одному валентному электрону и приобретают конфигурацию $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$. В результате с последней оболочки у двух атомов меди исчезает по одному электрону, а атомы серы, приобретая эти два электрона, становятся анионом S^{2-} с устойчивой 8-электронной оболочкой атома аргона. Затем, при образовании халькозина, катионы меди окружают себя четырьмя анионами серы и от каждого из них по паре электронов (4 аниона серы \times 2 электрона) временно переходят на пустую внешнюю оболочку Cu^+ и оказываются общими для S^{2-} и Cu^+ . В оболочке меди создается электронная конфигурация благородного газа криптона (18 + 8 электронов).

В этом примере сера является донором электронов, роль акцептора играет медь. Как видим, донорно-акцепторная связь между катионами и анионами в сульфидах носит промежуточный характер между ионной, ковалентной и металлической связями, поскольку электроны «принадлежат» атомам нескольких элементов. Чем больше таких обобществленных электронов, тем сильнее выражена «металличность» связи. Именно особенности донорно-акцепторной связи определяют основные свойства сернистых соединений, большинство из которых являются минералами непрозрачными, с металлическим или полуметаллическим блеском, обнаруживают электропроводность, а иногда — ковкость и магнитные свойства. Доля металличности связи в сульфидах зависит в первую очередь от числа «кочующих» электронных пар, приходящихся на стехиометрическую формулу минерала. Так, в халькозине Cu_2S в донорно-акцепторной связи вокруг каждого катиона меди участвуют 4 пары электронов, а всего в расчете на «молекулу» Cu_2S приходится 16 электронов (8 + 8).

В качестве второго примера рассмотрим сфалерит ZnS . Атом цинка имеет следующее распределение электронов на двух внешних оболочках: $3s^23p^63d^{10}4s^2$. После «передачи» двух электронов ($4s^2$) атому серы возникает катион Zn^{2+} с незаполненной оболочкой ($3s^23p^63d^{10}$). Для построения устойчивой 8-электронной оболочки по типу криптона катион цинка нуждается в четырёх парах электронов. Для этого он окружает себя четырьмя анионами серы, и, следовательно, число электронов, участвующих в донорно-акцепторной связи, становится равным 8 (в расчете на одну «молекулу» сфалерита ZnS), т. е. вдвое меньше, чем в халькозине. Поэтому по физическим свойствам сфалерит резко отличается от халькозина: имеет не металлический, а алмазный блеск, часто прозрачен, не ковок, но электропроводен.

Третий пример — минерал галенит PbS . Строение внешних электронных оболочек атома свинца: $4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}5f^06s^26p^2$. На предпоследней (пятой) оболочке атома свинца отсутствуют 14 электронов ($5f^0$), энергия которых близка к энергии электронов в состояниях $6s$ и $6p$. Катион Pb^{2+} ($5s^25p^65d^{10}5f^06s^2$) стремится заполнить этот слой, создать какое-то подобие устойчивой 32-электронной оболочки по типу радона ($5s^25p^65d^{10}5f^{14}$). Недостающие для этого 12 электронов (шесть пар) он заимствует у серы, окружая себя шестью анионами S^{2-} . Суммарное число электронов в двух валентных слоях равно 14, а всего во внешних оболочках — 32. Таким образом, в галените в донорно-акцепторной связи участвуют 12 электронов (на «молекулу» галенита), т. е. меньше, чем в халькозине, но больше, чем в сфалерите, и доля металличности связи в нём должна иметь промежуточное значение. Действительно, по физическим свойствам этот минерал занимает промежуточное положение между халькозином и сфалеритом. Он не ковок, менее электропроводен и теплопроводен, чем халькозин. По сравнению со сфалеритом галенит непрозрачен, имеет металлический блеск.

Межмолекулярная (вандерваальсова) связь. Как известно, межмолекулярные связи образуются в основном за счёт остаточных электростатических сил, возникающих из-за неравномерного (дипольного) распределения зарядов в молекуле. Классическим примером является сера ромбической модификации. Её пространственная решётка состоит из группировок $[S_8]^0$. Внутри между атомами осуществляется ковалентная связь, между группировками («молекулами») — остаточная. Восьмерные кольца собраны в колонки, которые ориентированы по-разному по отношению друг к другу. В целом между кольцами и их колонками связи слабые. И как следствие — кристаллы серы легко раскалываются (они хрупкие), имеют низкую твёрдость, плохую электропроводность, малую температуру плавления. Другой пример — природные парафины. Их кристаллические решётки построены из молекул и цепочек углеводородного состава, связанных остаточными силами.

Типы кристаллических веществ

Можно условно выделить три крайних типа кристаллических веществ:

1) вещества с кристаллическими решётками атомарного трёхмерного строения (в наших пределах это алмаз, кварц, корунд, сфалерит, кальцит, оливин и др.);

2) молекулярные кристаллы, кристаллическая решётка которых состоит из молекулярных блоков, скреплённых между собой остаточными силами связи (сера, твёрдые природные парафины и др.);

3) квазикристаллы (двумерные, «плёночные», кристаллы) известны в технике, в природе установлен один такой минерал. Вероятно, квазикристаллы в их наноформе играют значительную роль в природе как начало формирования трёхмерного кристалла на поверхности более ранних минеральных индивидов, но это явление ещё не изучено.

Плотнейшая упаковка

Для образного описания кристаллических структур широко используется модель, построенная из плотноупакованных сфер (шаров) одинакового размера. В ней в одном плоском слое каждый шар окружён шестью другими шарами (рис. 6). Для получения максимально плотной упаковки каждый шар во втором слое следует поместить так, чтобы все они находились в углублениях между шарами первого слоя. Существует несколько вариантов такой укладки, в результате получаются модели разной симметрии — гексагональной и кубической (рис. 6, 7).

На рис. 8 изображены плотноупакованные структуры в такой перспективе, которая позволяет лучше разглядеть элементарную ячейку. В структурах у каждого шара по двенадцать ближайших соседей (иначе — координационное число каждого шара равно 12). При плотнейшей укладке шаров между ними сохраняются пустоты, сами же шары занимают лишь 74 % всего объёма модели.

Какова же форма пустот между шарами? В одном слое промежутки между шарами имеют форму сферического треугольника. Если сверху такая пустота прикрывается шаром следующего слоя, она оказывается окружённой четырьмя шарами. Если теперь соединить центры шаров, получится тетраэдр, такую пустоту называют тетраэдрической. Когда пустота прикрывается сверху не одним, а тремя шарами, она находится между шестью шарами, и её называют октаэдрической.

Если общее число шаров, образующих плотнейшую упаковку, принять за n , то число октаэдрических пустот будет равно n , а тетраэдрических — $2n$. Будь заполнены все пустоты, все вещества имели бы состав, подчиняющийся единой формуле $X_n Y_{2n} Z_n$. В природе не так. Во-первых, размеры одних атомов малы для размещения их между равновеликими шарами, других — наоборот велики. Во-вторых, число заселяемых пустот зависит от характера химических связей и от валентностей

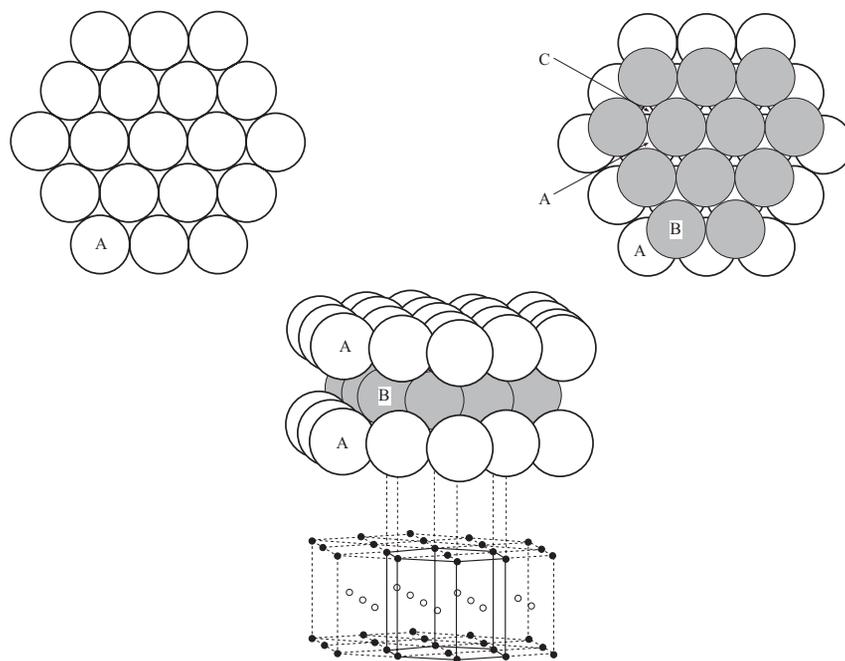


Рис. 6. Гексагональная плотнейшая упаковка

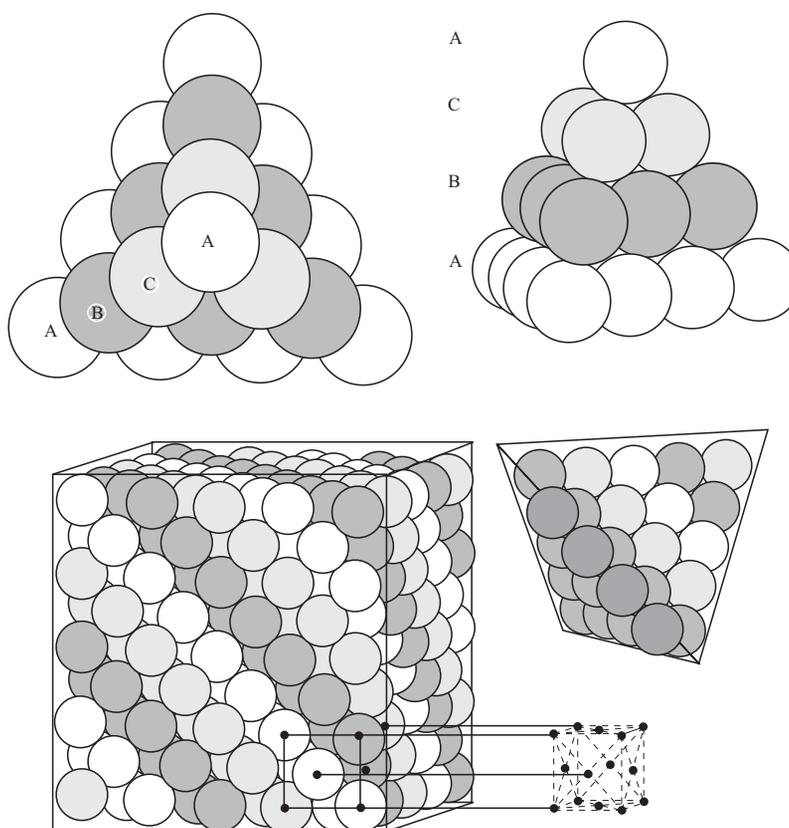


Рис. 7. Кубическая плотнейшая упаковка

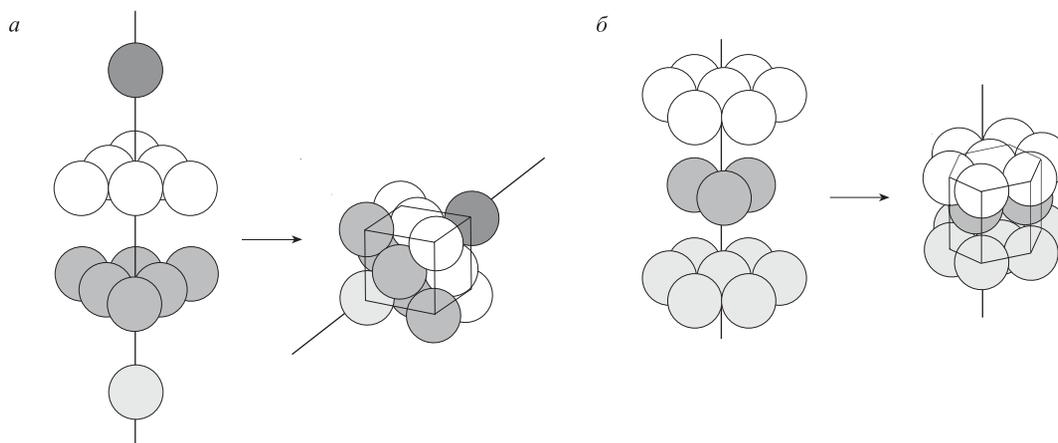


Рис. 8. Выделение элементарной ячейки в структурах с кубической (а) и гексагональной (б) плотнейшей упаковкой

атомов. В-третьих, набор атомов, соединяющихся в единую кристаллическую решётку, задаётся геохимической обстановкой образования данного вещества, а в ней могут быть атомы, геометрически совместимые друг с другом в кристаллической решётке минерала. Реально получается, что веществ, построенных по идеальной модели плотнейшей упаковки, в природе ничтожно мало.

Наиболее просто описываются структуры, в которых заселены все пустоты того или иного типа. Такую структуру имеет галит NaCl . В нём крупные анионы хлора образуют плотную кубическую упаковку, а катионы натрия занимают все октаэдрические пустоты, но атомы натрия велики для этих пустот, они как бы раздвигают атомы хлора. Структура NaCl электронейтральна, поскольку число октаэдрических пустот (в них находятся ионы Na^+) равно числу шаров (ионов Cl^-), т. е. соотношение занятых пустот и числа шаров равно единице.

Структура Li_2O представляет собой упаковку крупных атомов кислорода, расположенных по закону плотнейшей кубической упаковки (см. рис. 7). В ней все тетраэдрические пустоты «заселены» катионами лития (число шаров равно n , а число тетраэдрических пустот $2n$). Иное строение имеет корунд Al_2O_3 . Основу его структуры составляет почти идеальная плотнейшая гексагональная упаковка ионов кислорода (см. рис. 6). Катионы алюминия располагаются в октаэдрических пустотах, причём заполняют они только $2/3$ от общего числа этих позиций, поскольку отношение валентностей ионов алюминия и кислорода равно $3/2$, т. е. для соблюдения электронейтральности решётки корунда $1/3$ октаэдрических пустот должна быть свободной. В одном слое структуры корунда свободные и «заселённые» пустоты образуют характерный гексагональный узор.

Координационное число

Координационное число — это число ближайших к данному атому (иону) соседних атомов (ионов) в структуре кристалла. Так, координационное число Na^+ в галите равно 6 (катион натрия располагается в октаэдрической пустоте), координационное число алюминия в корунде также равно 6. Координационное число атомов Au в самородном золоте, имеющем структуру плотнейшей кубической упаковки, равно 12 (центры соседних атомов Au располагаются по вершинам правильного кубооктаэдра). В кристаллических структурах минералов наиболее обычны координационные числа, равные 3, 4, 6, 8 и 12, реже 2, 5 и др.

Координационное число является очень важной характеристикой атомов. Оно обусловлено типом химической связи и соотношением размеров атомов (ионов) в кристаллических структурах минералов. В решётках с ионным типом связи координационное число определяется, главным образом, соотношением радиусов катионов и анионов. В наиболее устойчивых структурах каждый катион

соприкасается со всеми окружающими его анионами (и наоборот). При помощи простых геометрических построений можно подсчитать идеальные отношения радиусов катионов и анионов (R_k/R_a), которые определяют координационное число в кристаллических решётках с ионной связью (рис. 9).

В минералах с ковалентной и донорно-акцепторной связями координационные числа определяются не только размерами атомов, но и числом обобществлённых электронных пар и расположением взаимно перекрываемых атомных орбиталей.

Усилия связи внутри координационного полиэдра

В любом веществе усилия связей атомов в его структуре взаимно компенсируют друг друга, их суммарный эффект оказывается нейтральным, как бы нулевым. Для галита NaCl и корунда Al_2O_3 это можно записать так: $[\text{Na}^+\text{Cl}^-]^0$ и $[\text{Al}_2^{6+}\text{O}_3^{6-}]^0$. Изобразить усилия связей в объёме кристаллической решётки сложнее.

Пример 1. Усилия связей в галите. В галите внутри кристаллической решётки (рис. 10) каждый атом Na^+ окружён шестью атомами Cl^- . Таким образом, он делит свою валентность между шестью соседними атомами хлора, т. е. на связь с каждым соседом приходится $1/6$ общего заряда натрия. Точно также каждый хлор окружён шестью атомами натрия и отдаёт только $1/6$ часть своего заряда на компенсацию связи с ним: $(1/6+) + (1/6-) = 0$. Заряды сбалансированы. Надо лишь пояснить, что наружная зона и поверхность любого кристалла являются областью частичной компенсации зарядов и за счёт этого каждый кристалл потенциально готов к наращиванию своей кристаллической решётки.

Пример 2. Усилия связей в корунде. В корунде внутри кристаллической решётки каждый атом алюминия окружён шестью атомами кислорода; Al^{3+} отдаёт на связь с каждым соседом $3/6$ заряда ($1/2+$). Каждый кислород окружён четырьмя атомами алюминия, т. е. он тратит на связь с каждым соседом ($2/4-$), или ($1/2-$). Заряды сбалансированы.

В этих простейших примерах всё очевидно. Расчёты для сложных структур, как правило, такие же, но более трудны. Тем не менее их всегда проводят при расшифровке структур новых минералов.

Способы изображения кристаллических структур

Кристаллические структуры веществ изображают по-разному. Наиболее простыми являются пространственные модели, в которых атомы в узлах решётки изображаются в виде шаров. В одних учебных моделях они имеют одинаковый диаметр и отличаются лишь разной окраской, в других их размеры пропорциональны реальным радиусам атомов или ионов. После работ Ф. Либау (1970–1980-е гг.) чаще используются модели, в узлах кристаллической решётки которых помещают эллипсоиды теплового колебания атома.

Простейший пример изображения кристаллической структуры был дан на рис. 2. Ионы Na^+ и Cl^- изображены в виде сфер близкого диаметра, хотя на самом деле анионы Cl^- почти вдвое больше катионов Na^+ . Если изобразить ионы Na^+ и Cl^- в одинаковом масштабе, то в модели и на чертеже видны будут только крупные ионы Cl^- , а ионы Na^+ будут не заметны. При таком изображении труднее понять особенности строения кристаллической решётки NaCl .

Л. Полинг ввёл в практику изображение структур в виде координационных полиэдров. Например, структуру галита можно изобразить в виде октаэдров (рис. 10), каждый из которых содержит в центре атом натрия, а по вершинам находятся 6 атомов хлора. Точно так же структура корунда Al_2O_3 изображается в виде связанных через вершины октаэдров $(\text{AlO}_6)^{3-}$, в центре октаэдра атом алюминия, в вершинах — кислород. У кварца SiO_2 она как бы собрана из тетраэдров $(\text{SiO}_4)^{4-}$, в центре тетраэдра атом кремния, в вершинах — тоже кислород.

Но полиэдры можно «нарезать» и по-иному — так, чтобы в их вершинах находились катионы, а в центре — кислород, сера, хлор, т. е. анионы. Такой способ изображения структур стал широко

использоваться после работ С. В. Кривовичева, С. К. Филатова, Т. Ф. Семёновой, Р. Р. Шувалова. Он позволяет, например, более образно вскрыть характер координации анионов и дать простое и ясное описание кристаллической структуры некоторых минералов.

Удобно сочетать шариковый и полиэдрический способы изображения. Довольно часто для описания пространственных структур используют их проекции на определенную плоскость (чаще всего на наиболее развитую грань). Среди них особо показательны картины распределения электронной плотности (рис. 11). Они наиболее реалистично отражают характер координации, форму и размеры атомов в структуре минералов. Но где граница индивидуального атома на них — это предмет обсуждений и условных договорённостей.

Типы кристаллических структур

Структура любого минерала определяется позициями атомов (их координацией) внутри элементарной ячейки, а также типом межатомных химических связей. По Д. Ю. Пушаровскому (1999), распределение в пространстве химических связей может быть гомогенным и гетерогенным.

В гомогенных структурах слагающие минерал атомы распределяются по всему кристаллическому пространству равномерно. Это выражается наличием у атомных полиэдров значительного числа общих граней, рёбер, вершин. Такие структуры называются координационными. Примерами являются структуры меди (с металлической связью во всем объёме кристаллической решётки), алмаза (с ковалентной связью), галита (с ионной связью).

В гетерогенных структурах выделяются атомные группировки (или структурные единицы), внутри которых связи оказываются более прочными в сравнении с другими связями в кристаллической решётке. По Ж. Лима-да-Фариа (Lima-de-Faria, 1994), такие атомные группировки могут быть: 1) изолированными (нольмерными), т. е. образованными отдельными атомами или состоящими из отдельных координационных полиэдров, объединённых в пары, тройки и т. д., а также в кольца; 2) одномерными, в которых структурные единицы имеют форму цепочек, лент и т. п.; 3) двумерными (слоистыми); 4) трёхмерными (каркасными). Следует отметить, что приведённое выше разделение структур условное. В природе встречаются переходные между ними формы.

Полиморфизм и политипия

Вещества, имеющие один и тот же химический состав, но разную кристаллическую структуру, называются полиморфными. Каждая полиморфная модификация устойчива только в определённом интервале температур и давлений.

Явление полиморфизма широко распространено среди минералов. Так, например, элементарная сера кристаллизуется в ромбической и моноклинной сингониях; вещество SiO_2 — в тригональной (кварц- α), гексагональной (кварц- β) и других менее распространённых модификациях; самородный углерод кристаллизуется в кубической (алмаз) или гексагональной (графит) сингонии. Рассмотрим в качестве примера структурные различия и свойства полиморфных модификаций углерода.

Углерод, самый лёгкий из элементов группы IVA, в основном существует в двух полиморфных модификациях — в виде алмаза и графита. В структуре алмаза каждый атом углерода окружён четырьмя другими атомами углерода, расположенными в вершинах тетраэдра. С ними каждый атом углерода образует σ -связи, используя для этого sp^3 -гибридные орбитали. Устойчивость кристаллической решётки алмаза объясняется тем, что атомы углерода объединены в трёхмерную структуру прочными углерод-углеродными простыми связями. Алмаз представляет собой очень твёрдое, хрупкое вещество. Температура плавления алмаза (3500°C) превышает температуру плавления всех остальных простых веществ. Он чрезвычайно инертен в химическом отношении. Однако при нагревании до 1800°C при отсутствии воздуха алмаз превращается в графит —

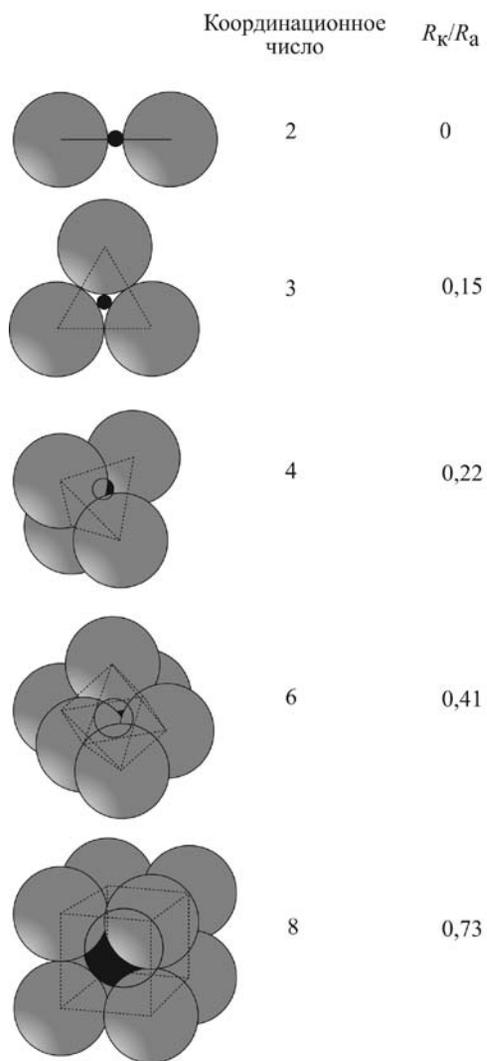


Рис. 9. Координационные числа и полиэдры при разных соотношениях радиусов катиона (R_K) и аниона (R_A)

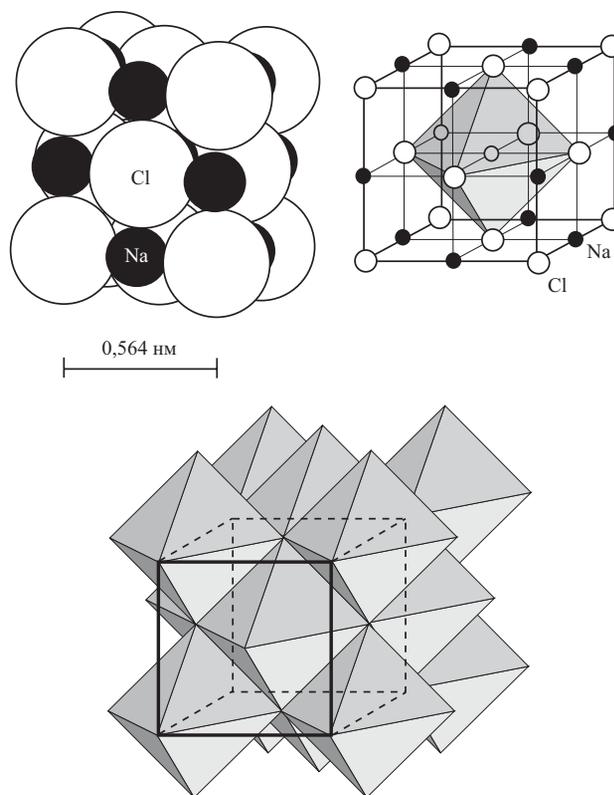


Рис. 10. Разные изображения кристаллической структуры галита

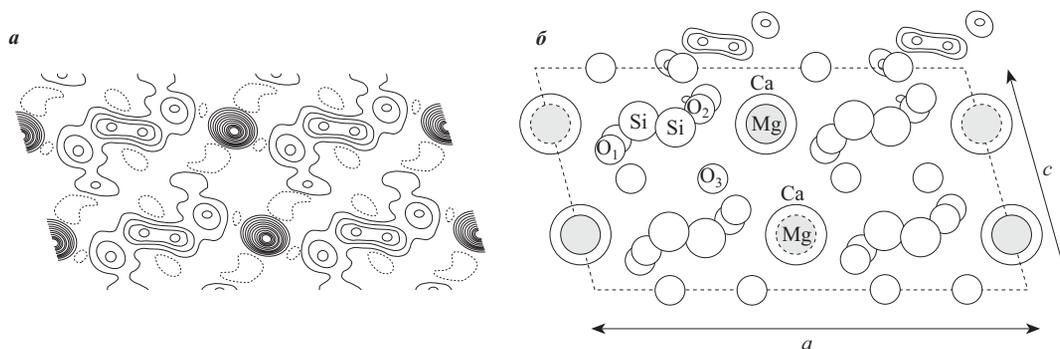


Рис. 11. Характер распределения электронной плотности (а) и соответствующее ему положение атомов (б) в структуре диопсида $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Проекция на (010)

другую полиморфную модификацию углерода. При нагревании в воздухе или в кислороде до 900 °С алмаз горит.

В структуре графита атомы углерода расположены слоями, в которых каждый атом окружён тремя другими атомами углерода, находящимися от него на одинаковом расстоянии (0,142 нм). Расстояние между соседними слоями атомов 0,337 нм, т. е. слишком велико для образования ковалентной связи. Графит состоит из серых блестящих чешуек, которые легко отделяются друг от друга. Эти свойства графита обусловлены тем, что слои связаны друг с другом слабыми π -связями. При прикосновении слои легко скользят один по другому, вследствие чего графит на ощупь напоминает жир. Поэтому его используют как смазочное средство, а также для изготовления карандашных грифелей. В графите π -электроны могут свободно перемещаться вдоль всей атомной плоскости. Вследствие этого графит обладает высокой теплопроводностью и является хорошим проводником электрического тока в любых направлениях в плоскости атомов углерода. Хотя графит хорошо проводит тепло и электрический ток в пределах атомных плоскостей, в перпендикулярном направлении он обладает свойствами изолятора, что объясняется невозможностью перемещения электронов из одной атомной плоскости в другую.

Частным случаем полиморфизма является политипия. Она характерна для минералов слоистой структуры, например для слюд, хлоритов, минералов группы каолинита. В структурах этих минералов слои кремнекислородных тетраэдров могут (если они слабо связаны друг с другом) во-первых, разворачиваться друг относительно друга на некоторый угол, а во-вторых, смещаться («проскальзывать») друг относительно друга. Как результат, возникают разные структурные модификации одного и того же вещества. Их называют политипными модификациями.

Политипы описывают под общим названием, но дополняют это название специальными символами (мусковит–2М1, мусковит–3Т и т. д.). Однако в минералогической терминологии ещё прочно используются старые термины, например каолинит, диккит, накрит по отношению к политипным модификациям одного и того же вещества $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$. Другим примером непоследовательности и условностей в номенклатуре минералов является название «вюртцит» для ZnS гексагональной сингонии. Дело в том, что структуры вюртцита и сфалерита можно трактовать как собранные из одинаковых слоёв ZnS, но по-разному развёрнутых друг относительно друга, т. е. вюртцит и сфалерит можно считать политипами. Аналогично алмаз и лонсдейлит можно считать политипами, но чаще они рассматриваются как самостоятельные минералы.

2. АТЛАС СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ

Общие принципы построения атласа

В атласе приводятся чертежи кристаллических структур для 60 минералов. Чертежи даны для структур идеально чистых (теоретических по составу) минералов. Всем структурам придана стандартная кристаллографическая установка, изображения сопровождаются рисунками кристаллов.

В атласе использованы разные способы изображения структур. Часто приводится их сопоставление, чтобы облегчить их восприятие. Составители атласа сами столкнулись с трудностями подобных сопоставлений. Они обнаружили, что очень часто схемы структур перерисовываются из книги в книгу с нарастанием их технических и смысловых погрешностей и даже (часто случается и такое) печатаются перевёрнутые чертежи структур. Поэтому при подготовке рисунков для атласа пришлось выполнить кропотливую работу, все иллюстрации являются оригинальными. Кроме того, оказалось, что в некоторых случаях объёмные модели структур, готовившиеся в СССР в учебных мастерских Ленинградского горного института и традиционно демонстрируемые на лекциях, имеют иное начало координат, чем схемы тех же структур на чертежах в учебниках и справочниках. В таких случаях для рисунка нами сделаны чертежи, в которых начало координат то же, что и в объёмных моделях.

Конечно, каждый приводимый в этой книге чертёж есть только один из бесчисленных вариантов изображения структуры минерала. Существуют специальные программы для компьютеров, которые позволяют рисовать структуры минералов как в шариковых, так и в полиэдрических моделях, придавать им различное положение и выполнять другие действия (Diamond¹, Atoms², Mercury³). В качестве исходных сведений используются параметры элементарной ячейки, её пространственная группа симметрии, позиции атомов. Программы для наглядного изображения кристаллических структур широко используются химиками, кристаллографами, минералогами в научных исследованиях, для подготовки публикаций и презентаций. Студенты всё более осваивают эти компьютерные программы, могут использовать их при изучении структур минералов и так делают свои открытия. Число познанных или по-новому истолкованных структур стремительно растёт.

При подготовке рисунков для атласа в качестве основных использовались следующие книги: Л. Берри, Б. Мейсон, Р. Дитрих «Минералогия. Теоретические основы. Описание минералов. Диагностические таблицы» (М., 1987); У. Брэгг, Г. Кларингбулл «Кристаллическая структура минералов» (М., 1967); А. Г. Булах «Минералогия с основами кристаллографии» (М., 1989); А. Г. Булах «Общая минералогия» (СПб., 1999); Методические указания по рентгеновскому исследованию

¹ URL: <http://www.crystalimpact.com/diamond/>

² URL: http://www.shapesoftware.com/00_Website_Homepage/

³ URL: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/> (предназначена для визуализации структур органических соединений).

оксидов и гидроксидов марганца / Сост. О. Г. Сметанникова, В. А. Франк-Каменецкий (Л., 1988); А. В. Миловский, О. В. Кононов «Минералогия» (М., 1982); M. N. Battey «Mineralogy for students» (London, 1975); W. N. Dennen «Principles of mineralogy» (New York, 1960); K. Frye «Mineral science: an introductory survey» (New York, 1993); C. Klein «Minerals and rocks: exercises in crystallography, mineralogy and hand specimen petrology» (New York, 1989).

Простые вещества

В классе самородных металлов преобладают минералы со структурами, близкими к плотнейшей упаковке, и с металлической связью. Этим объясняется общность их физических свойств. Они характеризуются высокой электро- и теплопроводностью, сильным металлическим блеском, большой плотностью, низкой твёрдостью и ковкостью. В качестве примера рассмотрим структуры меди и золота (рис. 12).

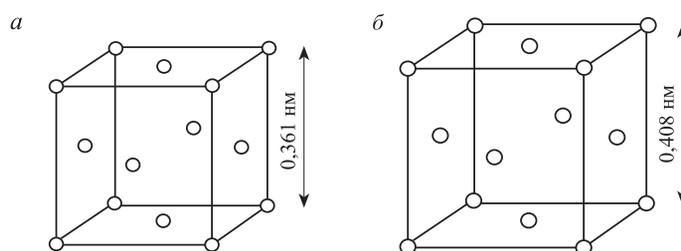


Рис. 12. Медь Cu (а) и золото Au (б) (сингония кубическая)

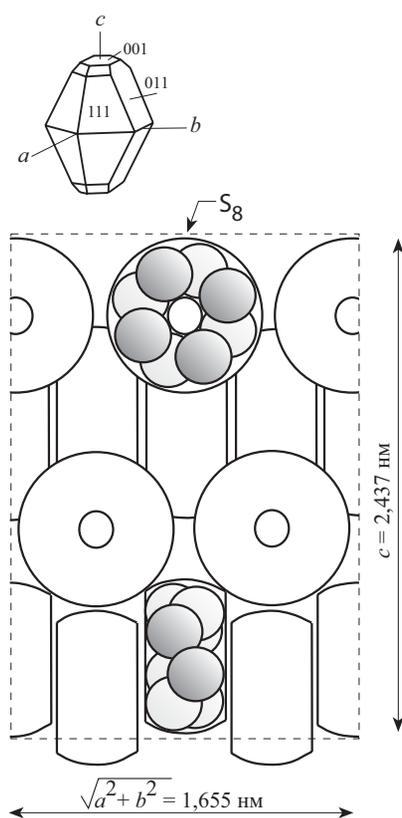


Рис. 13. Сера S (сингония ромбическая)

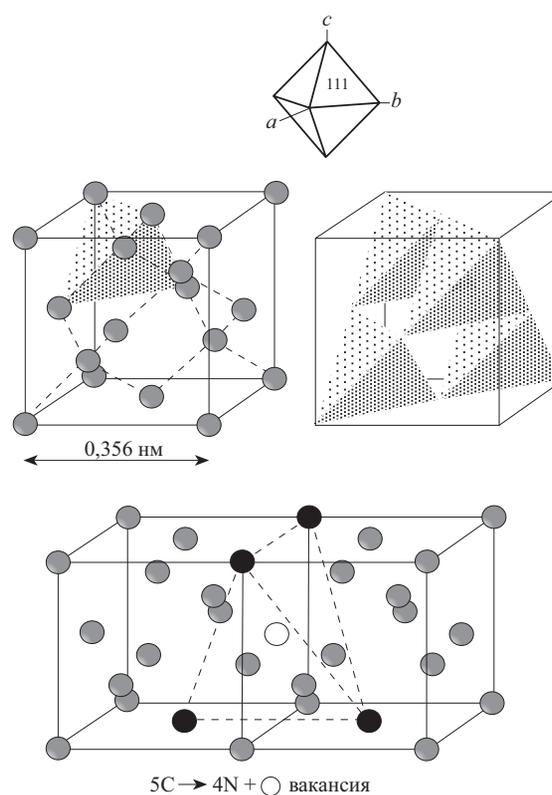


Рис. 14. Алмаз C (сингония кубическая). Внизу — позиция азота в алмазе (С. М. Сухаржевский, 1996)

Неметаллы и полуметаллы в отличие от металлов имеют более сложные и разнообразные структуры и характеризуются различными (часто смешанными) химическими связями. Так, у серы сочетаются сильные ковалентные связи внутри молекулы S_8 (рис. 13) со слабыми межмолекулярными связями. Структура словно собрана из этих кольцевых по-разному ориентированных молекул.

В алмазе атомы углерода соединены ковалентными связями. Его структуру можно изобразить как вязь тетраэдров (рис. 14), в вершинах и центре тетраэдров находятся атомы углерода. Обычной микропримесью в составе алмазов является азот (до 0,1 %). С его вхождением в структуру в форме N^{5+} связывают появление в ней дефектов: $nC^{4+} = mN^{5+} + x\square$. Впервые в минералогической литературе, по идее С. М. Сухаржевского (1996), изображено возможное положение атомов азота и вакансий в структуре алмаза. Этот «азотный тетраэдр» геометрически точно вписывается в структуру алмаза, а схему гетеровалентного изоморфизма можно записать так: $5C^{4+} \leftarrow 4N^{5+} + \square$. Такую позицию азота относят к типу V1, или $[V_cN_4]$. Есть и другие позиции азота в структуре алмаза, порождающие иные дефекты в ней.

Графит, как известно, имеет слоистую структуру (рис. 15) и характеризуется сложными ковалентно-металлическими связями. Расстояние между слоями (0,337 нм) велико для установления ковалентной связи.

Сопоставление структур алмаза и графита в параллельном развороте их осей L_3 и L_6 дано на рис. 16. Отчётливо видно подобие структур, но разный характер слоёв углерода в них.

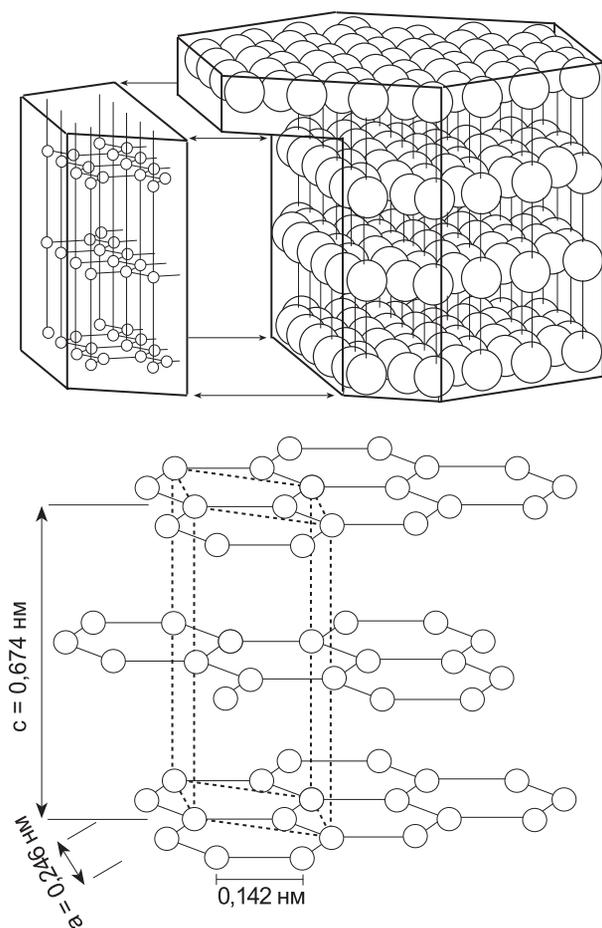


Рис. 15. Графит С (сингония гексагональная)

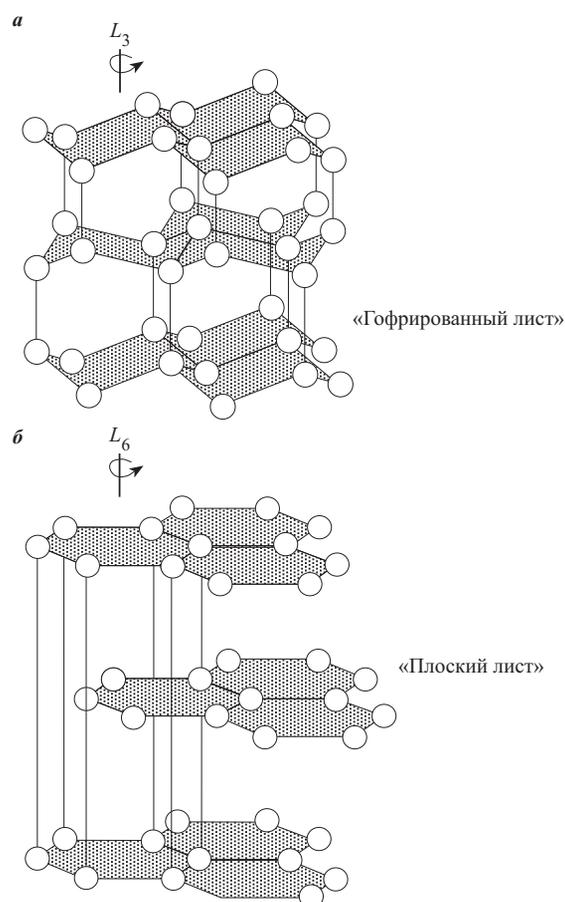


Рис. 16. Сопоставление структур алмаза и графита: а — алмаз (структура развёрнута, ось симметрии L_3 вертикальна, плоскость (111) горизонтальна); б — графит

Кроме алмаза и графита известны и другие полиморфные (аллотропные) модификации углерода, некоторые из которых обладают уникальными свойствами и являются наноструктурными материалами, чрезвычайно перспективными в технике. Особо выделим фуллерены (Нобелевская премия по химии 1996 г., лауреаты Х. У. Крото, Р. Смолли и Р. Кёрл). Это молекулы углерода, представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники. Они состоят из чётного числа атомов, каждый из которых занимает вершину многогранника и по его рёбрам координирован тремя соседними атомами. Своим названием фуллерены обязаны американскому архитектору, дизайнеру и инженеру Р. Б. Фуллеру (1895–1983), который построил свой «геодезический купол» по этому принципу. Нами дано изображение одной из фуллереновых молекул (рис. 17), они бывают разные.

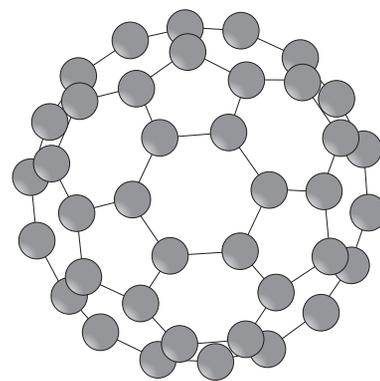


Рис. 17. Фуллерен C_{60}

Ещё одной уникальной, но двумерной модификацией углерода является графен (Нобелевская премия по физике 2010 г., лауреаты А. К. Гейм и К. С. Новосёлов). Это как бы один графитовый «плоский лист». Сворачиваясь, он образует углеродную нанотрубку диаметром от одного до нескольких нанометров. Трубка обычно заканчивается полусферической головкой, её можно аналогизировать с половиной молекулы фуллерена.

Сернистые соединения и их аналоги

Как отмечалось выше, для сульфидов характерна связь, промежуточная между ионной, ковалентной и металлической, по-разному осуществляемой в объёме кристаллической решётки. Поэтому структуры минералов очень разнообразны (рис. 18–32).

В качестве примеров гомогенных, типичных координационных приводятся структуры галенита (рис. 18, 19), сфалерита (рис. 20, 21), троилита (рис. 22), пентландита (рис. 27), халькопирита (рис. 28). Сопоставляются в одном масштабе разные способы изображения этих структур.

Строение гетерогенных, резко неоднородных структур показано на примерах стибнита (рис. 23), аурипигмента (рис. 24), молибденита (рис. 25) и реальгара (рис. 26). Они как бы состоят из модулей (разной конфигурации в разных минералах), относительно слабо связанных между собой. Сложный чертёж на рис. 27 показывает разное положение железа в структуре пентландита. На схемах для ковеллина (рис. 29) можно увидеть, почему так своеобразна его формула: в структуре минерала имеются два сорта атомов меди, а также одиночные (S) и двойные (S_2) атомы серы. Схема для блёклых руд (рис. 30) дана вместо полного рисунка структуры, так как он очень сложен и ненагляден.

Основные свойства сульфидов и их аналогов обусловлены типом их структуры и долей металлической связи в них. Простые и сложные сульфиды Cu, Pb, Ag по свойствам похожи на металлы. Они также имеют сильный металлический блеск, низкую твёрдость, повышенную плотность. Алмазный же блеск сфалерита, киновари, аурипигмента и реальгара объясняется малой долей металлической связи в этих минералах.

Сульфиды с координационными структурами, как правило, кристаллизуются в кубической сингонии, и их кристаллы имеют изометрический облик (галенит, сфалерит, аргентит, халькопирит, пирит, блёклые руды, кобальтин и др.). Спайность у этих минералов либо отсутствует (пирит, блёклые руды), либо совершенная во многих направлениях (галенит имеет три, пентландит — четыре, сфалерит — шесть направлений спайности). Сульфиды с цепочечными и слоистыми структурами характеризуются совершенной спайностью в одном направлении (за исключением киновари). Для первых характерны кристаллы шестоватого, игольчатого (стибнит, висмутин) облика. Для вторых обычны таблитчатые (чешуйчатые) кристаллы (молибденит, аурипигмент).

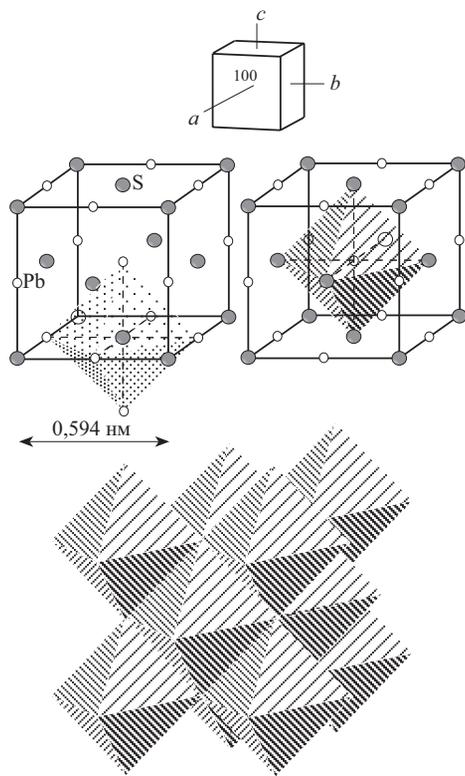


Рис. 18. Галенит PbS (сингония кубическая).
Разный выбор полиэдров для изображения
структуры

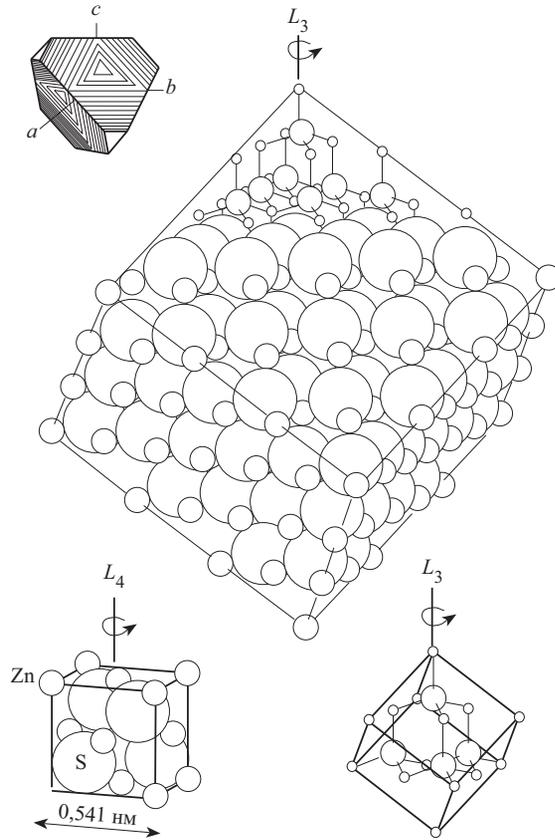


Рис. 20. Сфалерит ZnS (сингония кубическая)

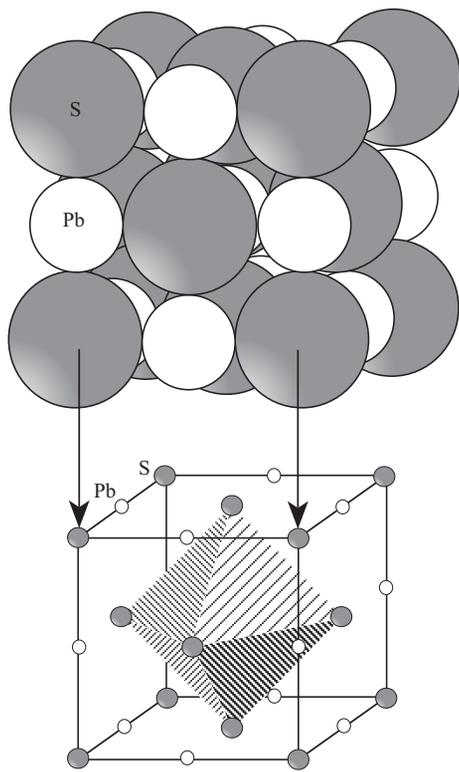


Рис. 19. Галенит PbS. Шариковая модель
структуры

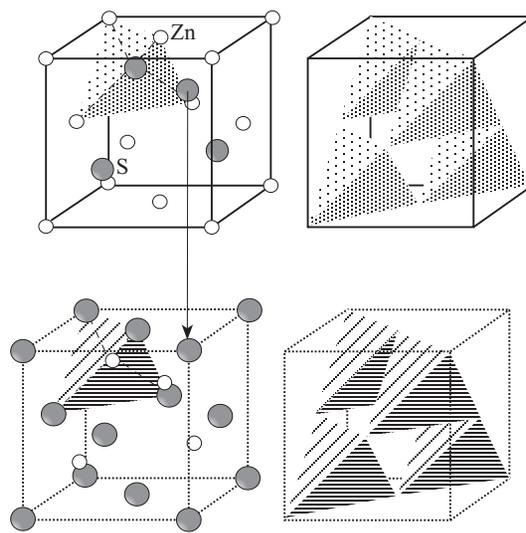


Рис. 21. Сфалерит ZnS. Разный выбор полиэдров
для изображения структуры

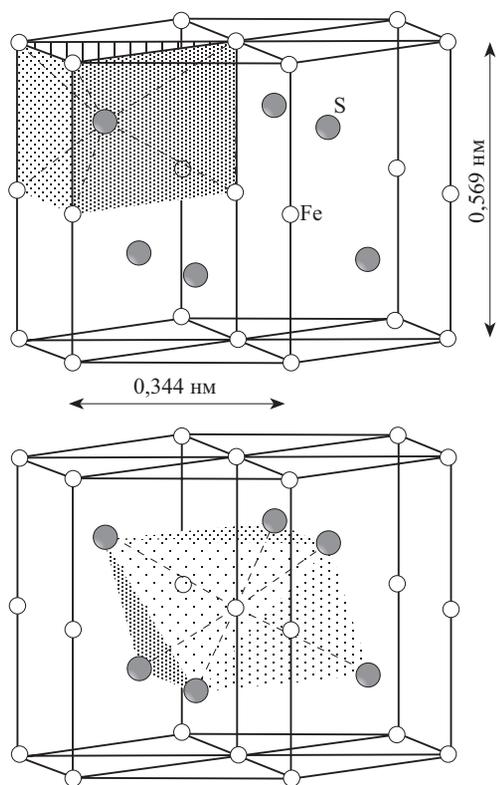


Рис. 22. Троилит FeS (сингония гексагональная)

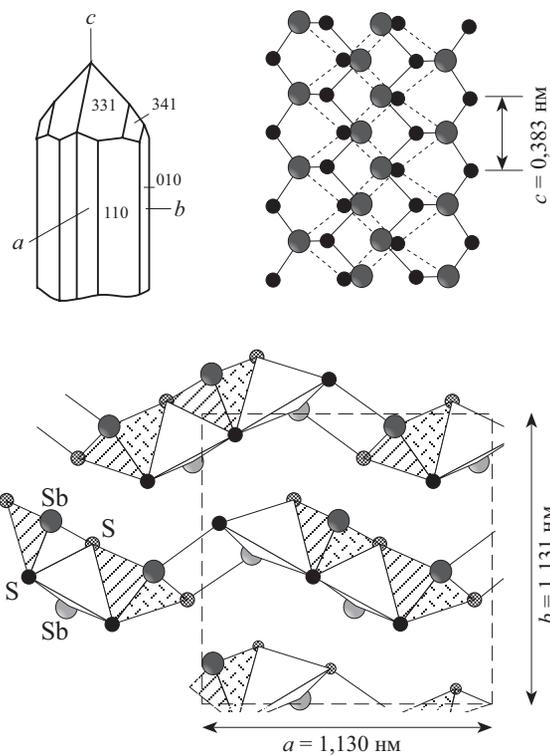


Рис. 23. Стилбит Sb_2S_3 (сингония ромбическая)

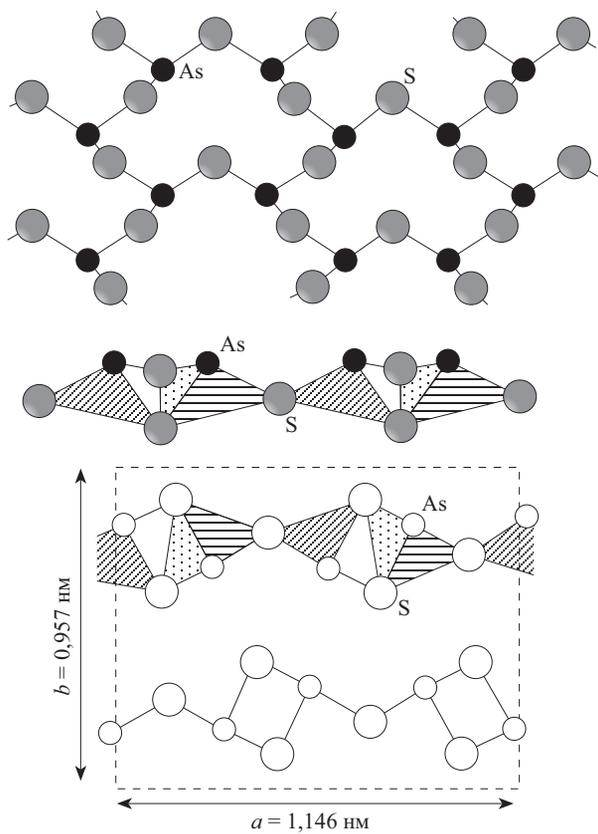


Рис. 24. Аурипигмент As_2S_3 (сингония моноклиная)

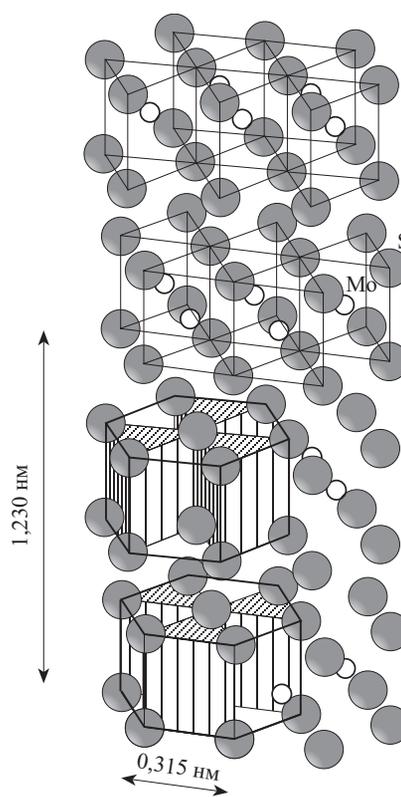


Рис. 25. Молибденит MoS_2 (сингония гексагональная)

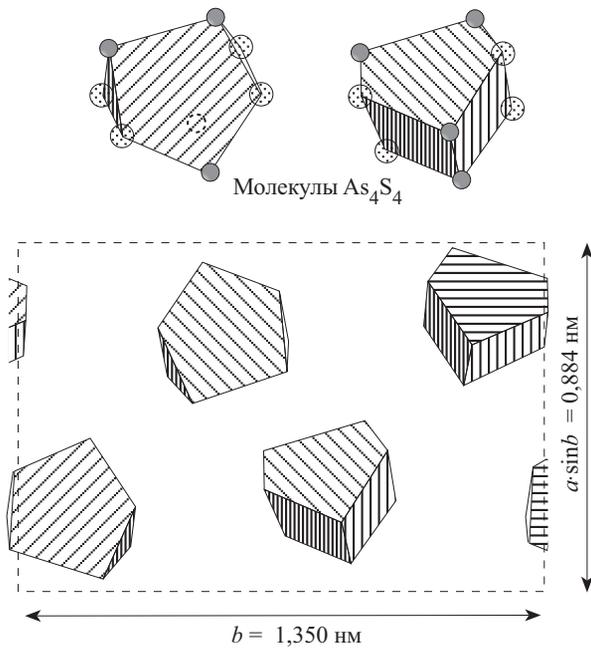


Рис. 26. Реальгар As_4S_4 (сингония моноклинная)

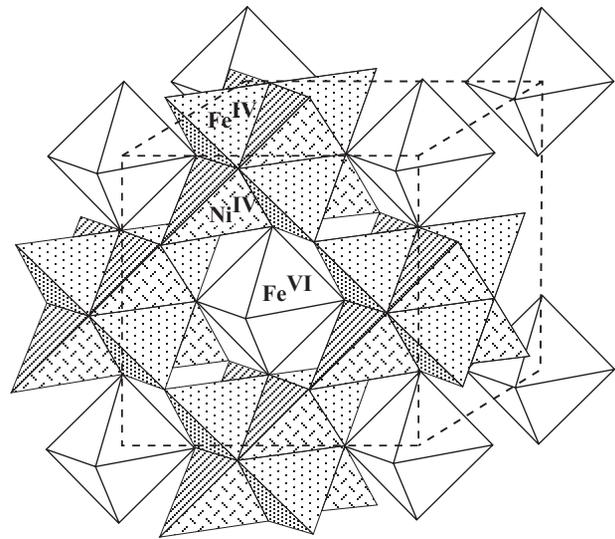


Рис. 27. Пентландит $(Fe_4^{IV}Ni_4^{IV})(Fe, Ni, Co)^{VI}S_8$
(сингония кубическая)

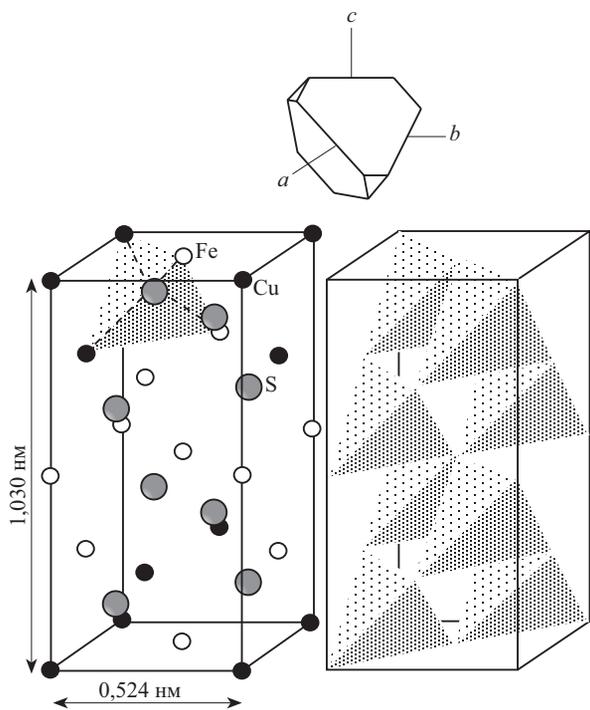


Рис. 28. Халькопирит $CuFeS_2$
(сингония тетрагональная)

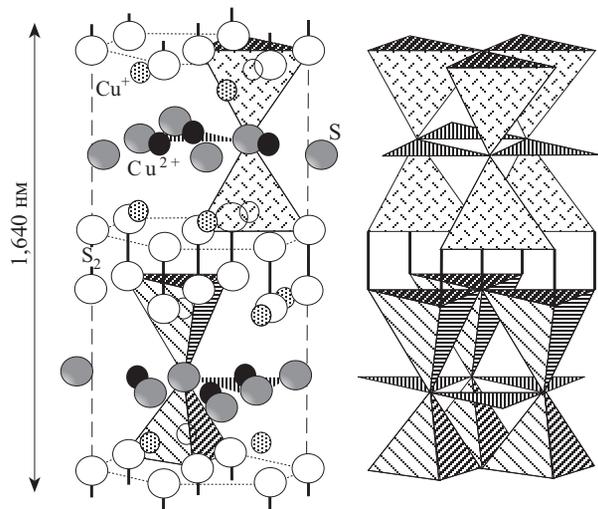


Рис. 29. Ковеллин $Cu^+_2Cu^{2+}S(S_2)$
(сингония гексагональная)

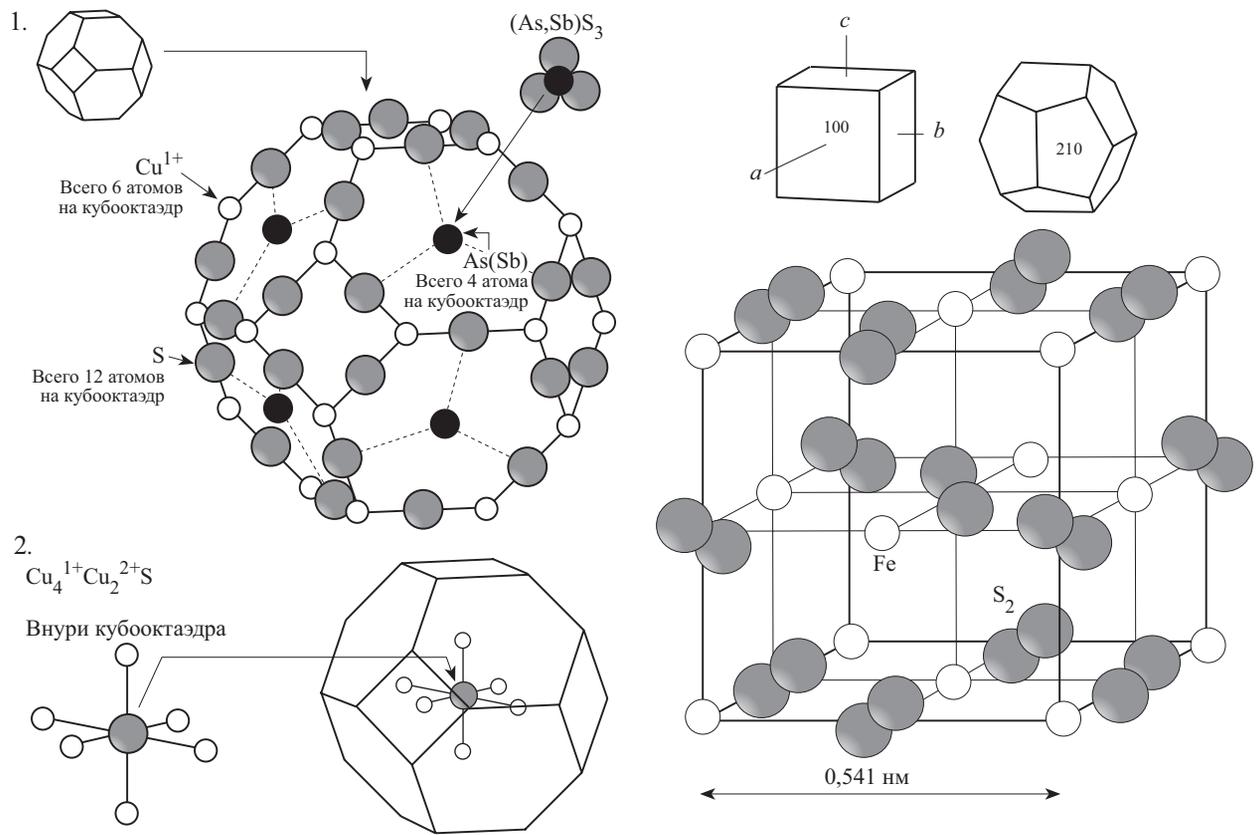


Рис. 31. Пирит $Fe(S_2)$ (сингония кубическая)

Рис. 30. Блѣклая руда $Cu^+Cu_4^{2+}((As,Sb)S_3)_4S$ (сингония кубическая). Поэтапная зарисовка структуры

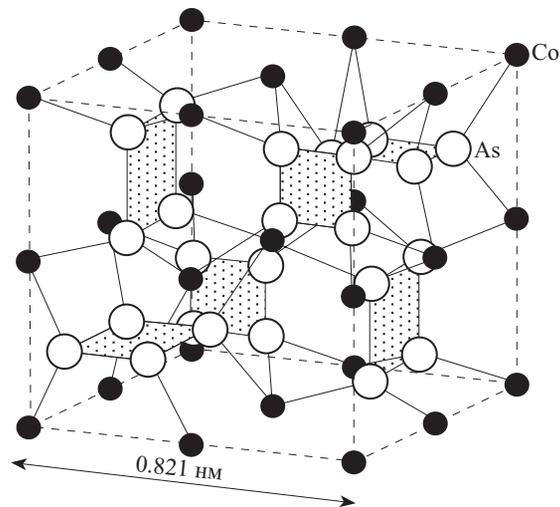


Рис. 32. Скюттерудит $Co_4(As_4)_3$ (сингония кубическая)

Магнитные свойства пирротина объясняются переходом части двухвалентного железа в трёхвалентное с образованием вакансий в структуре. Магнитность увеличивается пропорционально содержанию в нём трёхвалентного железа.

Минералы класса персульфидов отличаются от других сульфидов более высокой твёрдостью из-за присутствия в их структуре особых комплексов серы (например, $[S_2]^{2-}$, рис. 31) или её аналогов (например, $[As_4]^{4-}$, рис. 32) с прочными ковалентными связями внутри таких комплексов.

Кислородные соединения

Оксиды

Основу структур многих оксидов составляют плотнейшие кубические и гексагональные упаковки атомов кислорода (рис. 33–41). В окта- и тетраэдрических пустотах размещаются катионы. Но они заполняют не все пустоты, так как это невозможно — даже если бы все катионы были одновалентными, был бы громадный избыток положительных зарядов по отношению к зарядам кислорода. Стоит сравнить хотя бы сходные по структуре корунд (рис. 34) и ильменит (рис. 41), чтобы обратить внимание на разное заполнение пустот.

Для диоксида кремния сопоставлены кристаллические структуры двух его главных полиморфных модификаций (рис. 37). Структура рутила изображена в обычной (рис. 38) и особой ориентировке (рис. 39), чтобы сделать наглядным наличие тоннельных группировок тетраэдров в структурах оксидов марганца (рис. 40). Схемы структур уранинита (рис. 35) и перовскита (рис. 42) даны в их идеализированном изображении. Полиэдрическая модель структуры шпинели (рис. 43) показывает соотношение и характер заселённости тетраэдрических (1Mg) и октаэдрических (2Al) позиций катионов в кубической плотнейшей упаковке атомов кислорода.

Поскольку структуры многих оксидов построены по принципу плотнейшей упаковки, они имеют высокую твёрдость и плотность. Для оксидов кремния, алюминия, магния характерны преимущественно прочные ионно-ковалентные связи, а для оксидов меди, железа, хрома и т. д. значительна доля металлических связей. Поэтому оксиды кремния, алюминия, магния по физическим свойствам отличаются от остальных оксидов: они обладают повышенной твёрдостью (7–9 для кварца, шпинели, корунда, хризоберилла), в то время как твёрдость остальных более низкая и примерно одинаковая (5–6).

Гидроксиды

Структура многих гидроксидов также построена на основе модели плотнейшей упаковки атомов кислорода и групп $(OH)^-$. Кроме ионно-ковалентных связей в некоторых гидроксидах существенно проявляются водородные связи.

Гидроксиды со слоистыми структурами — брусит (рис. 44) и гиббсит (рис. 45) характеризуются уплощённо-таблитчатыми кристаллами и листовато-чешуйчатыми агрегатами, низкой твёрдостью (2,5–3,5) и плотностью (2,3–2,4 г/см³). Для них характерны весьма совершенная спайность и перламутровый отлив на плоскостях спайности. Диаспор, в структуре которого проявлены прочные водородные связи, имеет повышенную твёрдость (5–6).

Силикаты и их аналоги

Общие структурные особенности силикатов. Класс силикатов и их аналогов является самым большим по числу минеральных видов — около 30 % от их общего числа. В целом силикаты и алюмосиликаты слагают около 75 % (по объёму) земной коры, при этом наиболее распространены полевые шпаты, на долю которых приходится около 40–45 % (по объёму) литосферы. За ними по распространённости следуют слюды, пироксены, амфиболы и гранаты. В соответствии

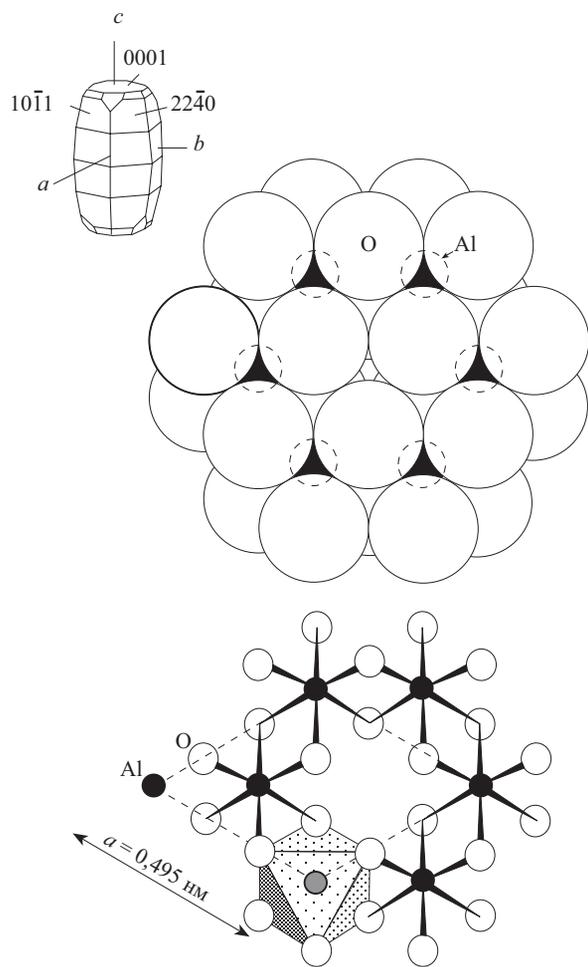


Рис. 33. Корунд Al_2O_3 (сингония тригональная), проекция на плоскость базопинакоида

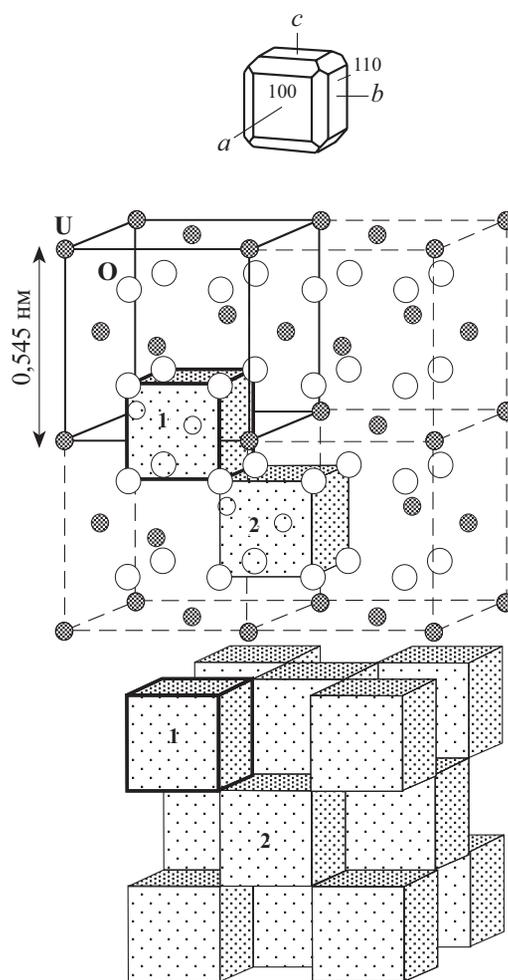


Рис. 35. Уранинит UO_2 (сингония кубическая)

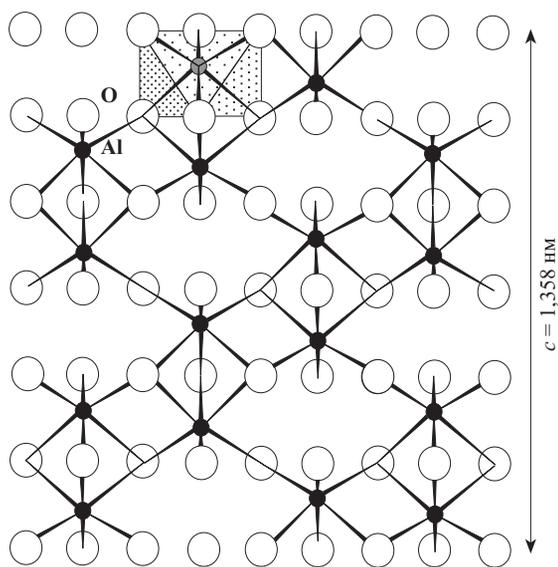


Рис. 34. Корунд Al_2O_3 — вид вдоль оси a

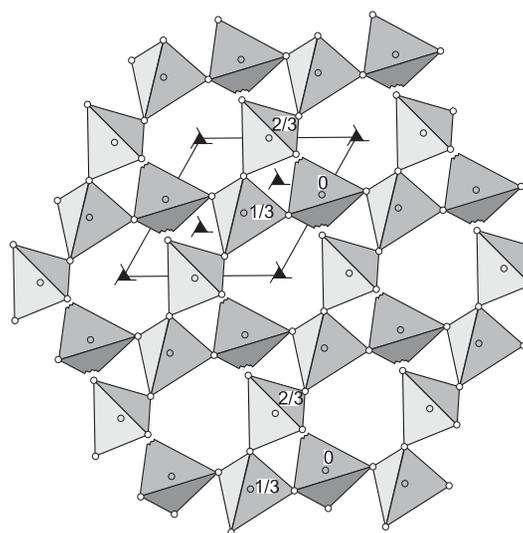


Рис. 36. Кварц- α SiO_2 (сингония тригональная)

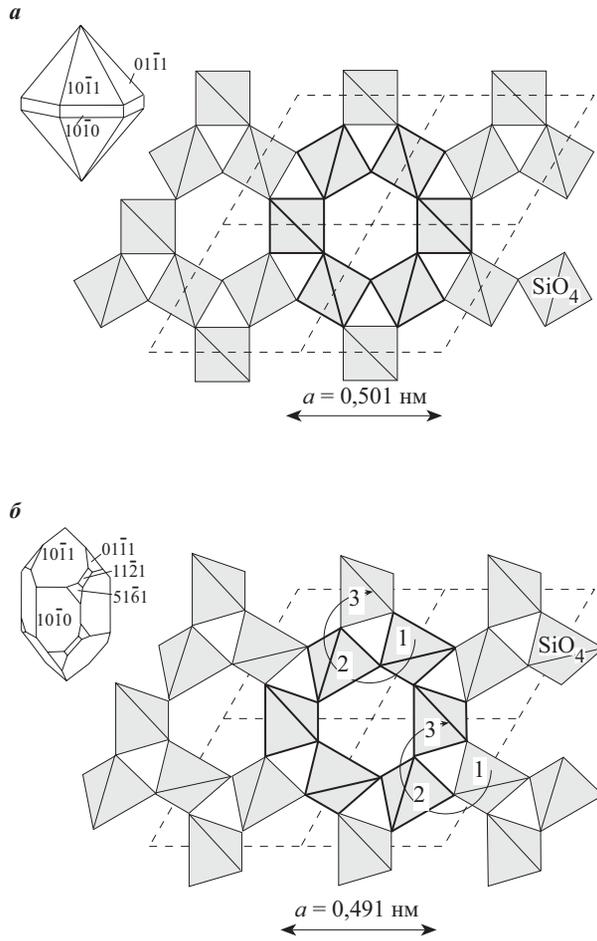


Рис. 37. Сопоставление структур кварца- β SiO_2 (высокотемпературный, сингония гексагональная) и кварца- α (низкотемпературный, сингония тригональная, правый — тетраэдры 1, 2 и 3 находятся на разных уровнях)

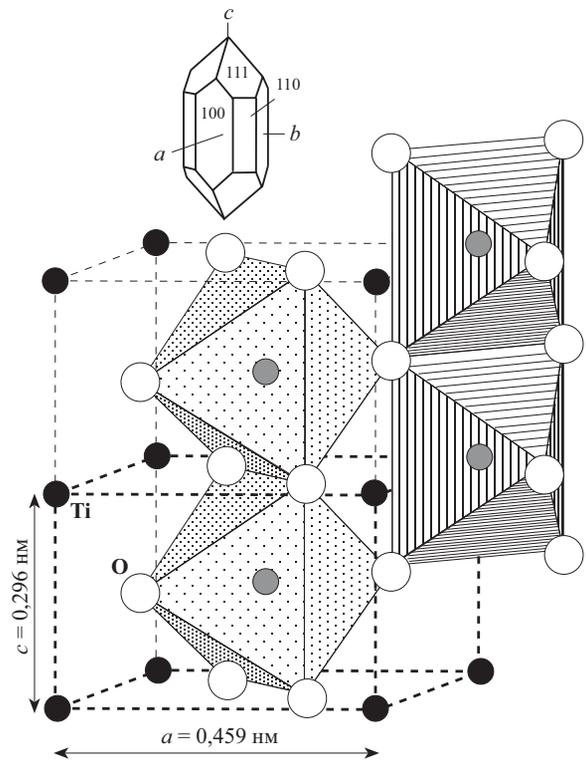


Рис. 38. Рутил TiO_2 (сингония тетрагональная)

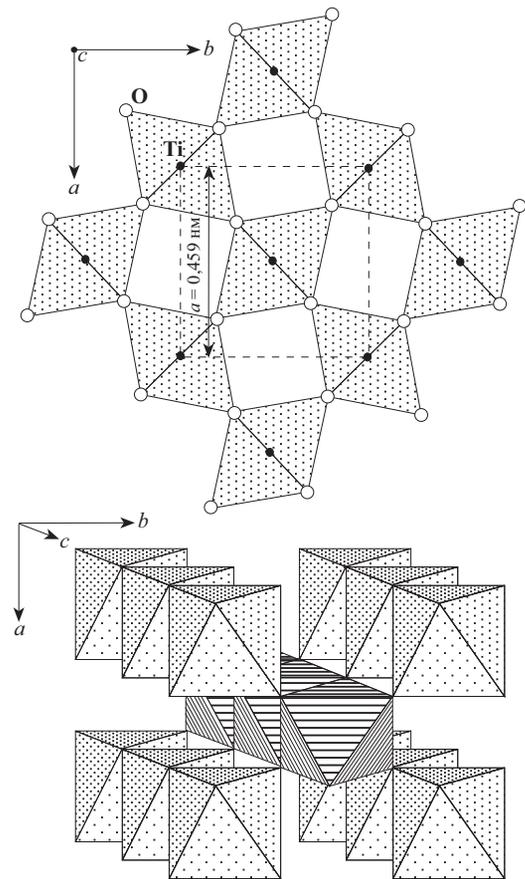
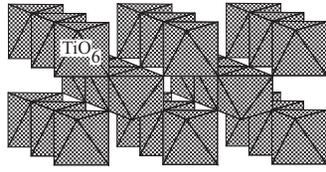
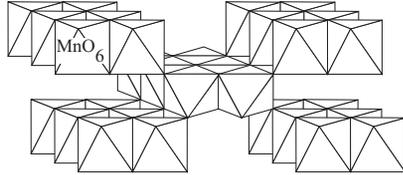


Рис. 39. Рутил TiO_2 . Структура в особой ориентировке

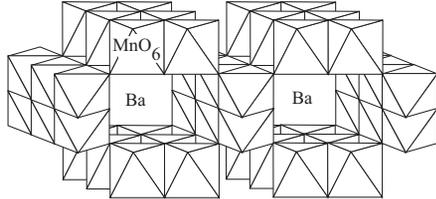
Рутил TiO_2



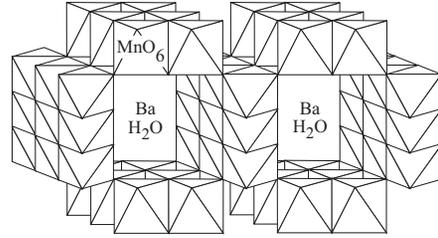
Рамсделлит Mn^{4+}O_2



Голландит $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}_7\text{Mn}^{2+})\text{O}_{16}$



Романешит $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}_3\text{Mn}^{3+}_2)\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$



Тодорокит $(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

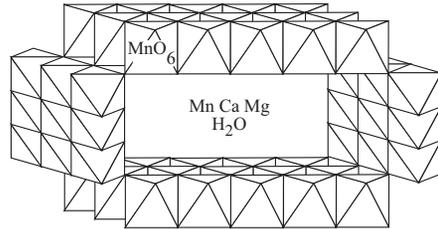


Рис. 40. Тоннельные структуры оксидов

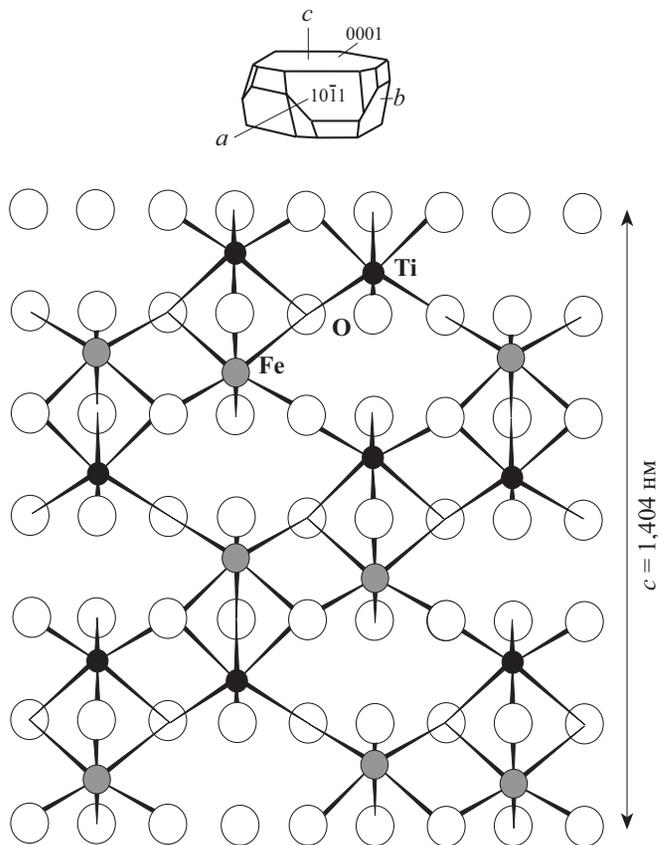


Рис. 41. Ильменит FeTiO_3 (сингония тригональная). Вид вдоль оси a (по В. В. Доливо-Добровольскому)

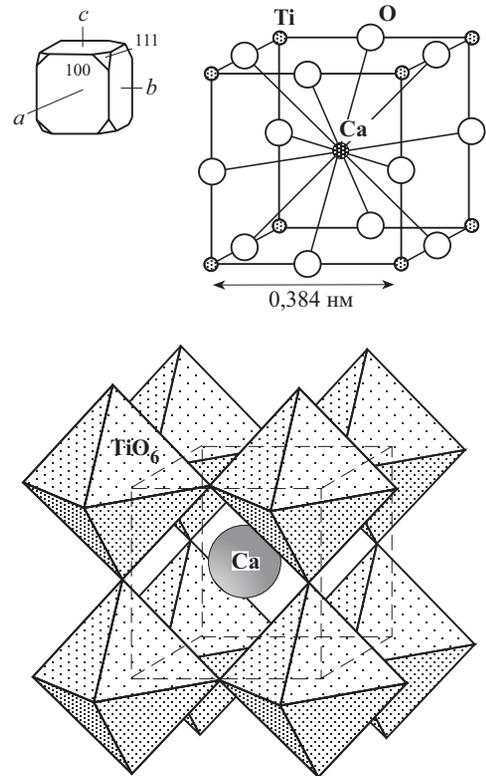


Рис. 42. Перовскит CaTiO_3 (сингония ромбическая). Идеализированная до кубической сингонии структура

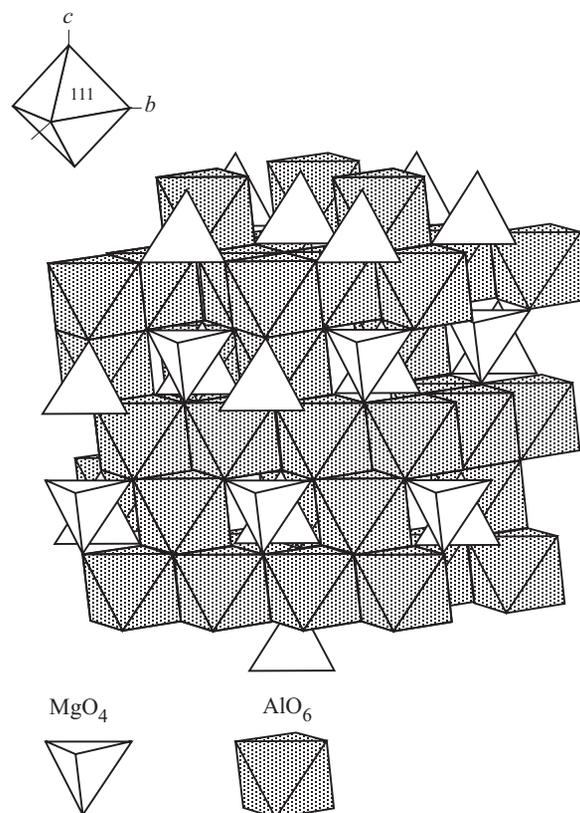


Рис. 43. Шпинель $MgAl_2O_4$ (сингония кубическая).
Полиэдрическая модель структуры

с распространённостью химических элементов главными катионами в силикатах и их аналогах являются К, 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.

Рентгеноструктурные исследования выявили следующие общие 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 (см. рис. 36), кремнекислородные тетраэдры $(SiO_4)^{4-}$. 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, или образовывать тетраэдры $(AlO_4)^{5-}$, занимая в структуре минералов позиции, адекватные тетраэдрам $(SiO_4)^{4-}$.

В каолините $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ алюминий является катионом и имеет координационное число шесть, а в микроклине $K(AlSi_3O_8)$ он входит в анионный радикал минерала, занимает такие же позиции, как и кремний, т.е. размещается в центре тетраэдров. Минералы первого типа называются *силикатами*, второго — являются их аналогами и называются *алюмосиликатами*. Размер тетраэдра $(AlO_4)^{5-}$ и его конфигурация иные, чем у групп $(SiO_4)^{4-}$, характер химических связей также отличен. Поэтому имеются границы замещения $Si^{4+} \leftarrow Al^{3+}$ в тетраэдрах — обычно не более

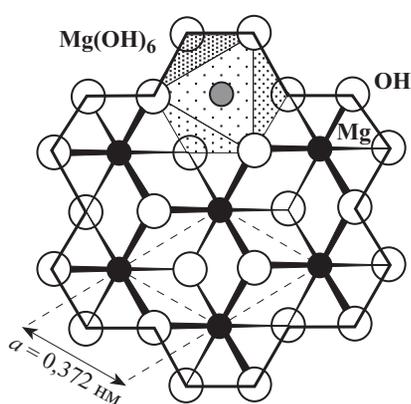
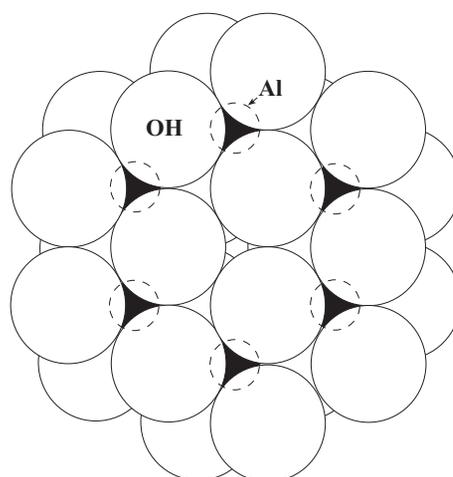
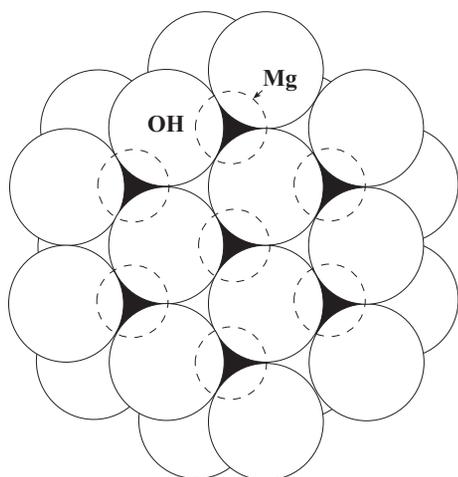


Рис. 44. Брусит $Mg(OH)_2$
(сингония тригональная)

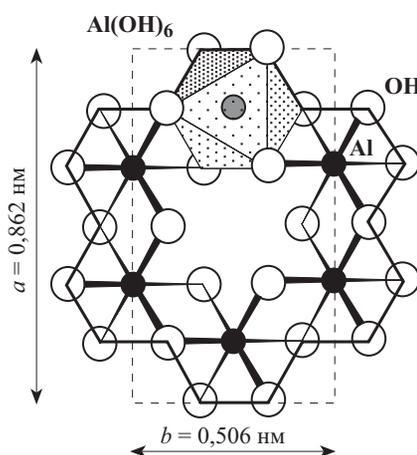


Рис. 45. Гиббсит $Al(OH)_3$
(сингония моноклинная)

половины кремния. Это имеет место в анортите $Ca(Al_2Si_2O_8)$, нефелине $Na_3K(AlSiO_4)_4$, маргарите $CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$. По формуле видно, что половина тетраэдров занята кремнием, половина — алюминием.

Есть минералы, в которых алюминий представлен и как катион, и как атом в центре тетраэдра. Так двойственен алюминий, например, в мусковите $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. Каолинит — это силикат алюминия, микроклин — алюмосиликат калия, а мусковит — алюмосиликат алюминия и калия.

4. Помимо кремнекислородных анионных радикалов во многих силикатах и алюмосиликатах присутствуют дополнительные анионы: $(OH)^-$, $(CO_3)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(S_2)^{2-}$, $(BO_3)^{3-}$, $(P_2O_7)^{4-}$ и др. Так, в указанных выше каолините и мусковите имеются дополнительные анионы $(OH)^-$.

Структурные типы силикатов. Разнообразие структур силикатов практически безгранично. Это вызвано, во-первых, многочисленностью способов полимеризации тетраэдров $(SiO_4)^{4-}$ и $(AlO_4)^{5-}$ с возникновением их структурных группировок разной конфигурации. Во-вторых, в состав силикатов и алюмосиликатов входит в общей сложности около 60–70 химических элементов с разным размером ионов и характером осуществляемых ими связей. Поэтому мы рассмотрим только основные типы структурных группировок тетраэдров $(SiO_4)^{4-}$ и $(AlO_4)^{5-}$, характерные для наиболее распространенных минералов.

Изолированные тетраэдры. Изолированные тетраэдры $(SiO_4)^{4-}$ характерны, например, для гроссуляра $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, форстерита $Mg_2(SiO_4)$, топаза $Al_2(SiO_4)F_2$. В них тетраэдрические группы

соединяются через катионы. Эти минералы можно рассматривать как соли ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 , поэтому раньше их называли ортосиликатами.

Сдвоенные тетраэдры. Группы $(SiO_4)^{4-}$, полимеризуясь, соединяются попарно через общую вершину атомом кислорода, суммарно формула комплексного аниона $(Si_2O_7)^{6-}$. Такие анионы соединяются через катионы. Примером служит гемиморфит $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$. Минералы с подобными радикалами нередко называют диортосиликатами. Есть минералы (например, эпидот), в структуре которых присутствуют группы $(SiO_4)^{4-}$ и $(Si_2O_7)^{6-}$. Их называют орто-диортосиликатами.

Кольца тетраэдров. Наиболее обычен кольцевой одноярусный анионный радикал из шести тетраэдров, как у берилла, но известны минералы с кольцевыми радикалами из трёх и четырёх тетраэдров и со сдвоенными (двухъярусными) радикалами из четырёх и шести колец. В шестерных одноярусных радикалах число атомов кремния равно 6, но кислород играет разную структурную роль (рис. 46). Двенадцать атомов кислорода в свободных вершинах тетраэдров осуществляют связь с катионами, а шесть атомов кислорода находятся в сдвоенных (соединившихся) вершинах тетраэдров. Итоговая формула такого радикала $(Si_6O_{18})^{12-}$, а общая формула, например, берилла $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$.

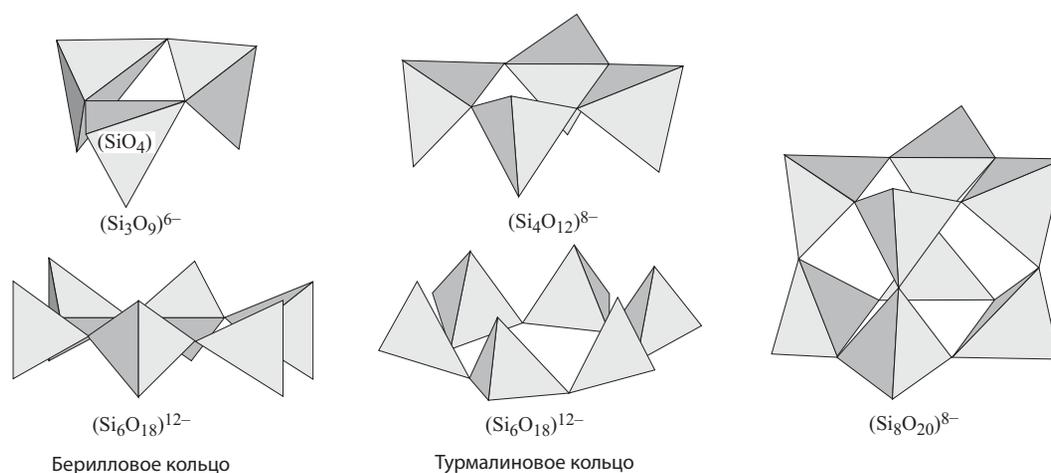


Рис. 46. Примеры колец кремнекислородных тетраэдров

Цепочки тетраэдров. Их много, они разнообразны (рис. 47), но наиболее проста и чаще всего встречается так называемая пироксеновая цепочка. Она бесконечна, имеет период повторяемости в два тетраэдра, отсюда общая формула радикала $(Si_2O_6)^{4-}$. Примером служит минерал диопсид $CaMg(Si_2O_6)$. Его можно трактовать так же, как природную соль метакремниевой кислоты. Такие минералы ранее нередко называли метасиликатами.

Ленты тетраэдров. Их также много (рис. 48). Наиболее распространена в силикатах так называемая амфиболовая лента. Она бесконечна и как бы состоит из двух соединившихся друг с другом пироксеновых цепочек. Нередко так и говорят: пироксеновая — это одинарная, а амфиболовая — двойная цепочка. В амфиболовой ленте период повторяемости — одно кольцо тетраэдров.

Выведем формулу амфиболовой ленты. В ней на тетраэдры № 3 и 6 приходится два атома кремния и восемь атомов кислорода, но каждый тетраэдр из четырёх (№ 1, 2, 4, 5) принадлежит сразу двум кольцам. Значит, в каждом из них на выбранное нами для расчётов кольцо приходится пол-атома кремния и пол-атома кислорода в вершине. Наконец, есть ещё два атома кислорода (рис. 48, стрелки), каждый из них принадлежит двум кольцам. В сумме имеем для кремния $2 + 1/2 \cdot 4 = 4$, для кислорода $8 + 1/2 \cdot 4 + 1/2 \cdot 2 = 11$. В итоге формула анионного радикала такова:

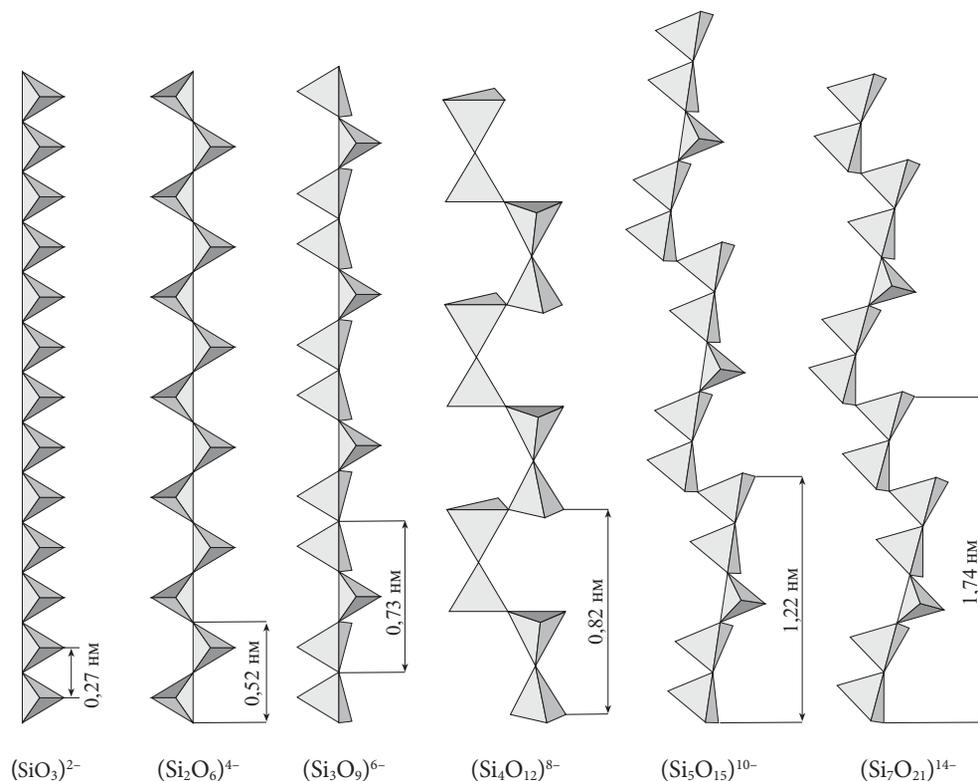


Рис. 47. Примеры цепочек кремнекислородных тетраэдров

$(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$. Примером минерала с таким радикалом является тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$, или $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$.

Слои (сетки) тетраэдров. Они тоже бывают разными. Наиболее важны каолиновые слои (сетки), поскольку они имеются в большинстве слюд, глинистых минералов, серпентинов. В каолиновых сетках тетраэдры лежат своими основаниями в одной плоскости, их вершины развернуты в одну сторону, а простейшим многократно повторяемым, как трафарет на обоях, узором является шестичленное кольцо (рис. 49).

Вычислим формулу кольца, подсчитав сначала состав единичного тетраэдра: в каждом тетраэдре заключён один атом кремния, к каждому тетраэдру относится один атом кислорода в его вершине, три других кислорода в основании принадлежат этому тетраэдру наполовину. Значит, на каждый тетраэдр приходится: кремния 1 атом, кислорода $1 + 3 \cdot 1/2 = 2,5$ атома. Таким образом, состав всего тетраэдра есть $\text{Si}_1\text{O}_{2,5}$. Всего в кольце шесть таких тетраэдров, но каждый принадлежит трём соседним кольцам. Таким образом, на всё кольцо приходится только два тетраэдра. Отсюда общая формула кольца $(\text{Si}_1\text{O}_{2,5})_2$, т.е. $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. Эти кольца бесконечно повторяются в слое (сетке), их там бесчисленное множество.

Примером минералов с описанным анионным радикалом является каолинит $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ и тальк $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$. Часто формулу талька пишут так: $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. В химии известна двуметакремниевая кислота $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, поэтому минералы с каолиновыми слоями нередко называют мета- и диметасиликатами.

Трубки тетраэдров. Примером минералов с трубчатым (тоннельным) кремнекислородным радикалом является нарсарсуцит $\text{Na}_4\text{Ti}(\text{Si}_8\text{O}_{20})\text{O}_2$ и канасит $\text{K}_3\text{Na}_3\text{Ca}_5(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})(\text{OH})_4$ (рис. 50). Исключительно интересной оказалась кристаллическая структура чаройта, уникального минерала, открытого в России. И. В. Рождественская и др. (Rozhdestvenskaya et al., 2010) установили, что его структура содержит три различных кремнекислородных радикала: 1) ленту

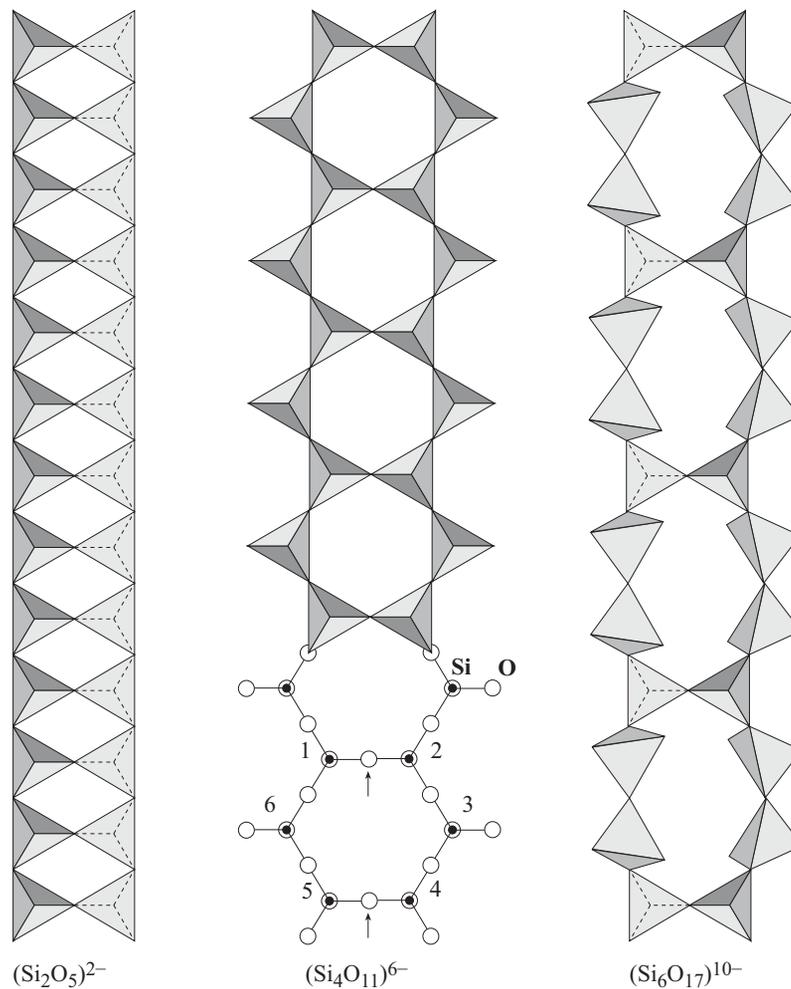


Рис. 48. Примеры лент кремнекислородных тетраэдров

состава $(\text{Si}_6\text{O}_{17})^{10-}$; 2) трубчатый радикал $(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})^{12-}$ как в канасите (рис. 50); 3) трубчатый радикал $(\text{Si}_{17}\text{O}_{43})^{18-}$.

Каркасные группировки тетраэдров. В них тетраэдры соединены всеми своими четырьмя вершинами с соседними тетраэдрами, формируя таким образом бесконечную трёхмерную постройку с большими «полостями» в ней. Геометрия и характер симметрии таких группировок могут отличаться из-за несколько разной ориентации тетраэдров друг относительно друга.

Если все тетраэдры содержат кремний, то получаются различные модификации кремнезёма. Поэтому во многих учебниках и справочниках кварц и другие полиморфы SiO_2 трактуются как силикаты. Если же часть тетраэдров в таком кремнекислородном каркасе занята алюминием, он приобретает отрицательный заряд и для его компенсации в минерал входят катионы. В качестве примера мы уже приводили микроклин $\text{K}^+(\text{AlSi}_3\text{O}_8)^-$, анортит $\text{Ca}^{2+}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)^{2-}$, нефелин $\text{Na}_3^+\text{K}^+(\text{AlSi}_3\text{O}_8)^-$. Эти минералы называют алюмосиликатами.

Помимо алюминия в состав каркаса может входить бор, как в данбурите $\text{Ca}(\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$. Такие минералы называются боросиликатами.

Таковы главные группировки тетраэдров в силикатах и их аналогах, число их всех очень велико. Структура многих силикатов еще не расшифрована. Исследования приводят к открытию силикатов с новыми типами структур (Булах и др., 2012).

Островные силикаты. Силикаты островного строения имеют наиболее компактные структуры, что обуславливает их высокую твёрдость (5–8) и сравнительно большую плотность (3–4 г/см³).

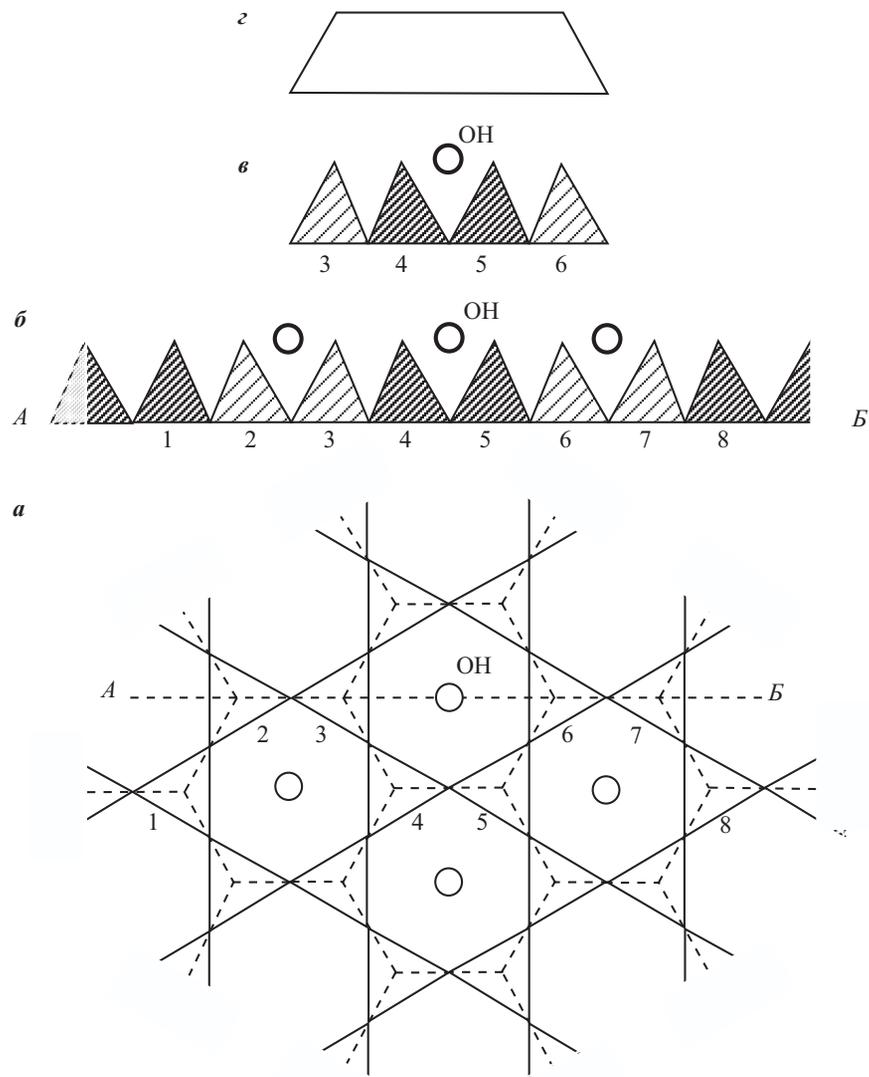


Рис. 49. Простая сетка тетраэдров в силикатах слоистой структуры

Обычно они встречаются в виде хорошо огранённых кристаллов, а во многих случаях именно знание формы кристаллов позволяет легко и правильно диагностировать некоторые из этих минералов, например циркон, гранаты, кианит, андалузит, ставролит, топаз, титанит, везувиан, эпидот, гемиморфит. Не случайно особенности морфологии некоторых островных силикатов нашли отражение в их названиях (ставролит — в переводе с греч. крест, гемиморфит — по гемиморфизму, т. е. неравноконечности кристаллов). В качестве простейших примеров приведём структуры форстерита (рис. 51) и циркона (рис. 52). Рисунки для топаза (рис. 53) и гемиморфита (рис. 54) иллюстрируют структуры с дополнительными ионами F^- и $(OH)^-$.

Компактность структуры островных силикатов с равноценностью химических связей по всему объёму кристаллической решётки приводит к тому, что у многих из них спайность либо отсутствует, либо плохо проявляется. Лишь немногие минералы островного строения обладают совершенной спайностью, как правило, это ортосиликаты с добавочными анионами, например топаз (см. рис. 53).

Кольцевые силикаты. Главным структурным элементом кольцевых силикатов являются кольца из кремнекислородных тетраэдров (рис. 46). Их форма определяет симметрию кристаллов. Наиболее развиты обычно грани призм, они вытянуты параллельно осям колец. В основном

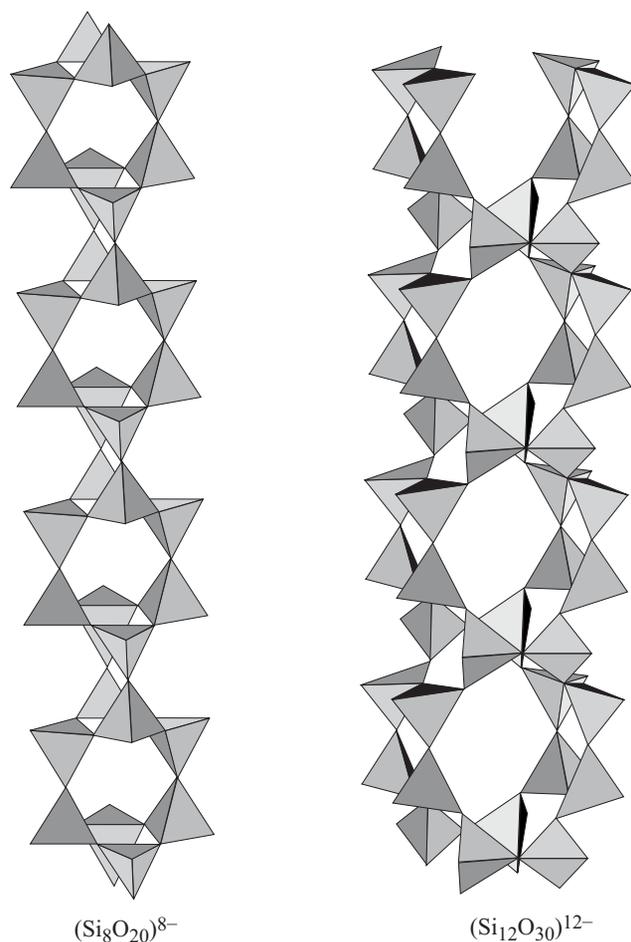


Рис. 50. Примеры труб кремнекислородных тетраэдров

преобладают структуры с тройными или шестерными кольцами, поэтому для кольцевых силикатов наиболее характерны минералы тригональной и гексагональной сингоний с кристаллами призматического габитуса. Сравним берилловое и турмалиновое кольца (рис. 46). В первом есть горизонтальная плоскость симметрии, во втором её нет. Это хорошо проявилось в облике их кристаллов: верхний и нижний концы у кристаллов берилла одинаковые (рис. 55, 56), у турмалина разные (рис. 57).

Кристаллическая структура турмалина (рис. 57) содержит два анионных радикала — $(\text{SiO}_4)^{4-}$ и $(\text{BO}_3)^{3-}$. По этому признаку их можно называть силикатами-боратами или борато-силикатами, но не боросиликатами. Последний термин приложим к каркасному минералу данбуриту $\text{Ca}(\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, где бор входит в общий каркас структуры наравне с кремнием.

Для кольцевых силикатов, так же как и для многих минералов островного строения, характерна высокая твёрдость (5,5–8) и стеклянный блеск, но несколько более низкая плотность (2,6–3,4 г/см³) из-за относительно малой компактности их структуры.

Цепочечные и ленточные силикаты и алюмосиликаты. Главными элементами кристаллических структур силикатов и алюмосиликатов цепочечного и ленточного строения являются взаимно параллельные цепочки и ленты кремне- и алюмокислородных тетраэдров (рис. 58, 59). Они соединяются катионами — здесь возможно много вариантов, а потому химический состав силикатов цепочечного и ленточного строения очень разнообразен. Кроме того, среди них преобладают минералы переменного состава, представляющие собой сложные многокомпонентные изоморфные смеси. Это обуславливает изменчивость свойств минералов и, в первую очередь, их

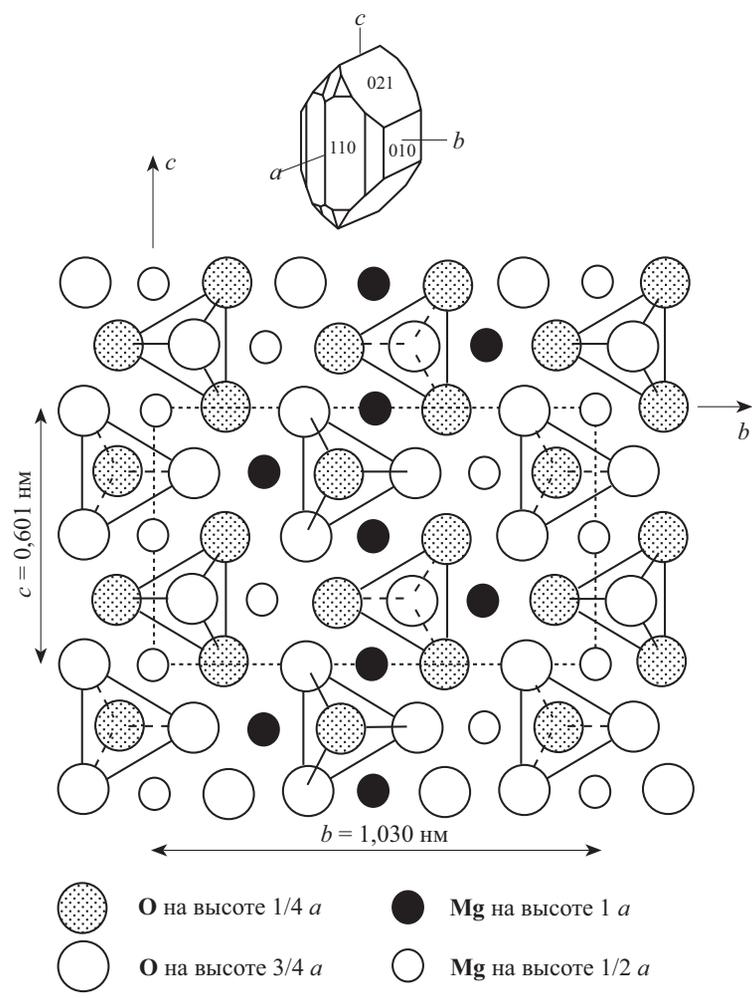


Рис. 51. Форстерит $Mg_2(SiO_4)$ (сингония ромбическая)

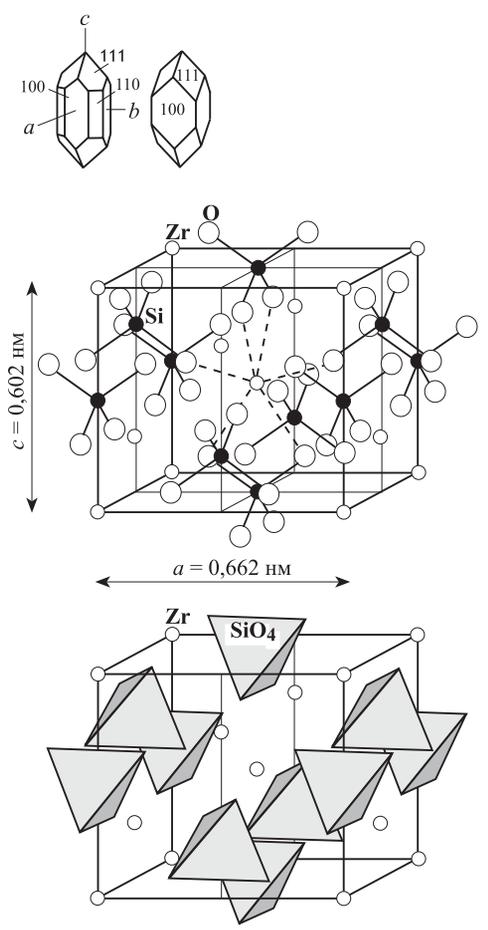


Рис. 52. Циркон $Zr(SiO_4)$ (сингония тетрагональная)

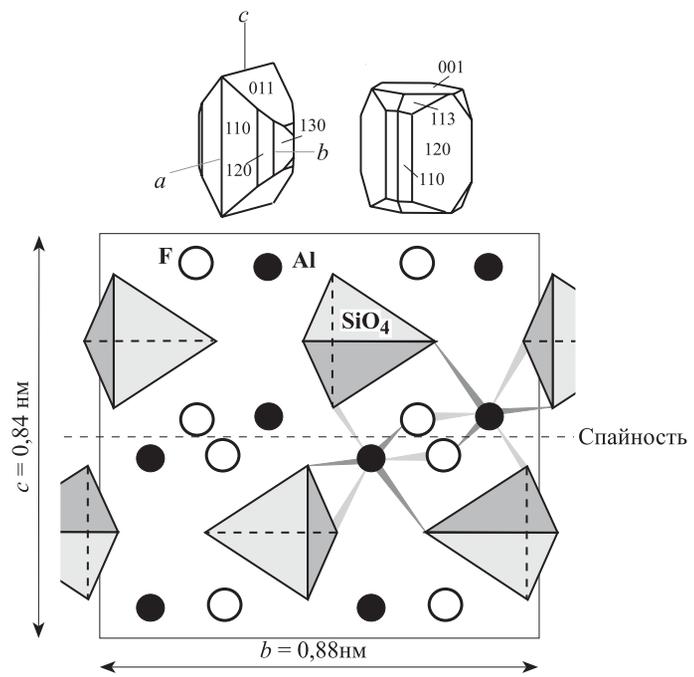


Рис. 53. Топаз $Al_2(SiO_4)F_2$ (сингония ромбическая)

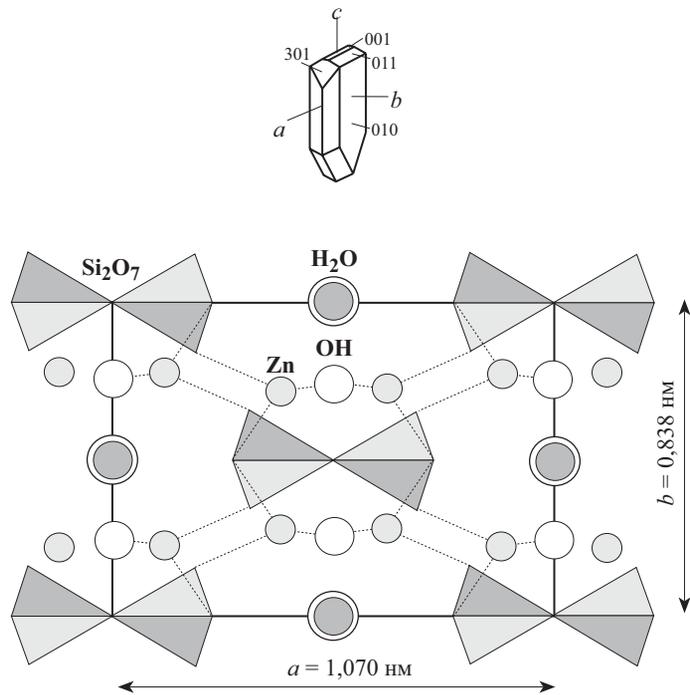


Рис. 54. Гемморфит $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ (сингония ромбическая)

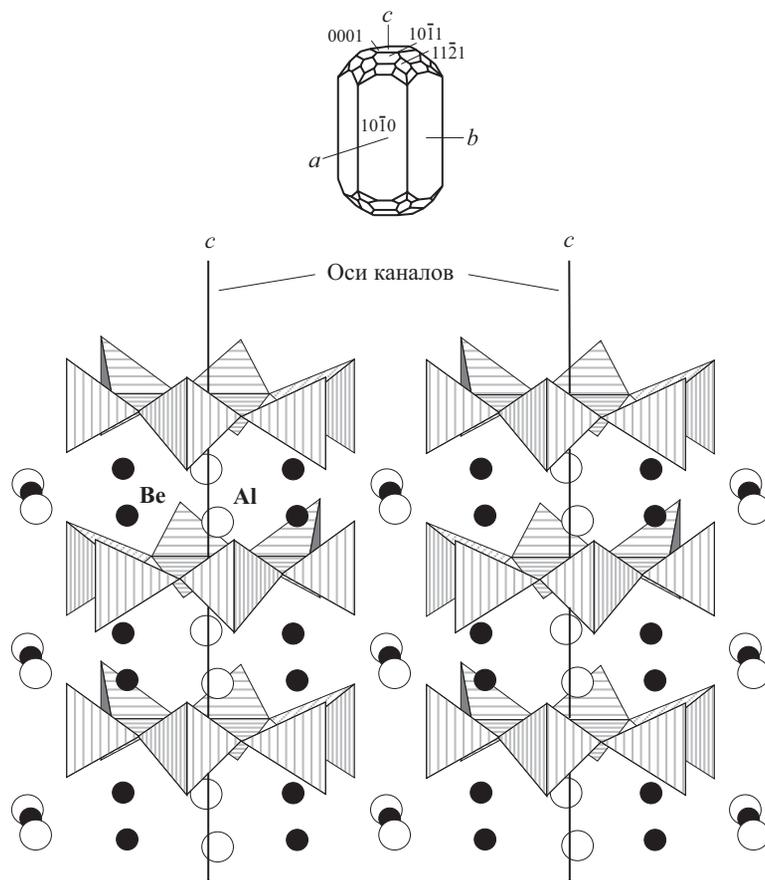


Рис. 55. Берилл $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ (сингония гексагональная)

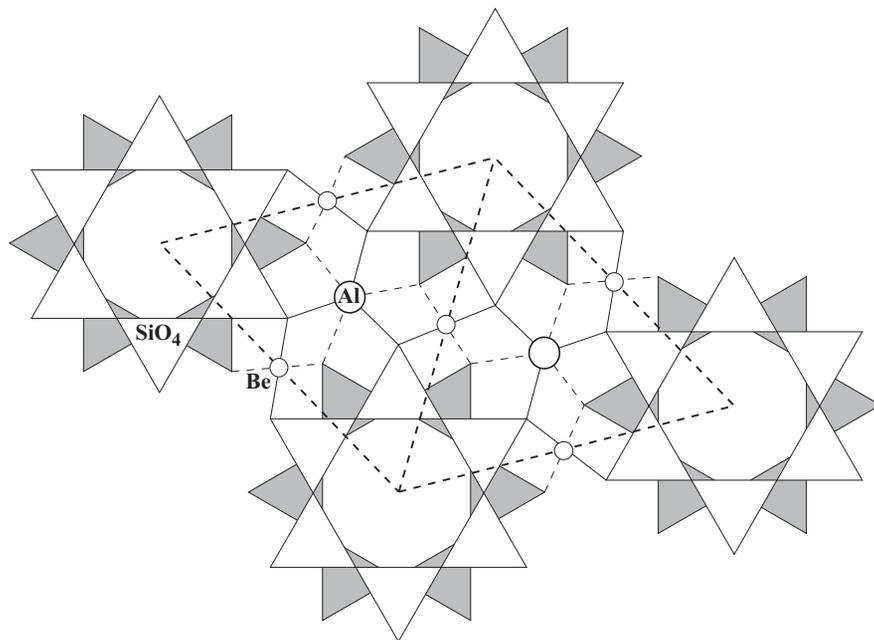


Рис. 56. Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ — проекция на (0001)

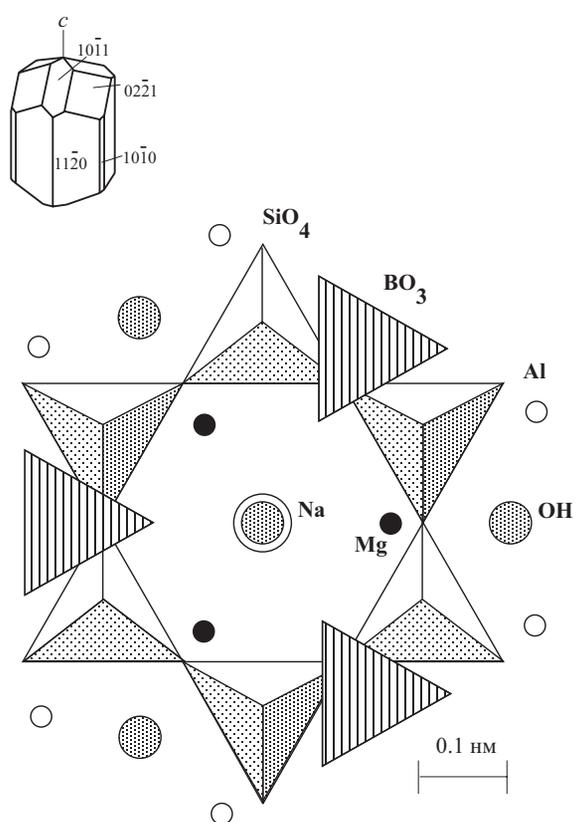


Рис. 57. Турмалин (дравит) $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ (сингония тригональная) — проекция на (0001)

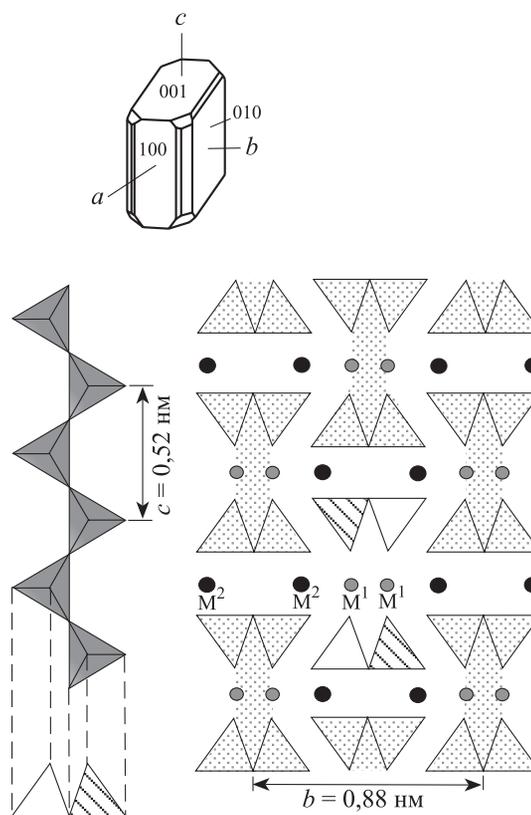


Рис. 58. Пироксены $\text{M}^2\text{M}^1(\text{T}_2\text{O}_6)$: диопсид $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ (сингония моноклинная). Позиция M^2 — Ca (координационное число 8; позиция M^1 — Mg (координационное число 6)

окраски. Наличие цепочек и лент определяет низкую симметрию минералов — ромбическую или моноклинную. Главными на кристаллах являются грани призмы (они вытянуты параллельно цепочкам и лентам в структуре минералов), поэтому кристаллы обладают характерным призматическим габитусом. Облик кристаллов столбчатый, толстотаблитчатый, игольчатый, волокнистый. По форме кристаллов и агрегатов часто легко распознаются диопсид, авгит, сподумен, эгирин, актинолит.

В качестве наиболее важных для пироксенов и амфиболов примеров приведём рисунки структур диопсида (рис. 58) и тремолита (рис. 59). Следует отметить, что имеются разные структурные позиции **М**. В тремолите их пять, кроме того, появляется вакантная позиция **А**. Поэтому в пироксенах и амфиболах широко проявлен изоморфизм, а химический состав их очень разнообразен.

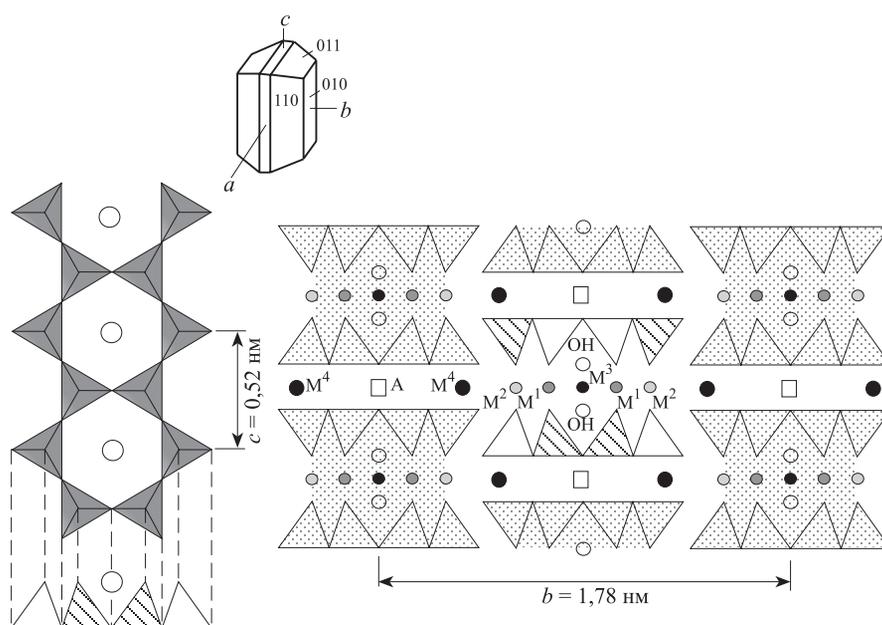


Рис. 59. Амфиболы $A_{0-1}M^4M^2M^{1-3}(T_8O_{22})(OH)_2$; тремолит $Ca_2Mg_5(Si_8O_{22})(OH)_2$ (сингония моноклинная). Позиции M^1, M^2, M^3 — Mg (координационное число 6); позиция M^4 — Ca (координационное число 8); позиция **A** вакантна

Цепочечные и ленточные силикаты в целом обладают более совершенной спайностью, чем минералы островного и кольцевого строения. Пироксены и амфиболы характеризуются спайностью в двух направлениях (параллельно граням призмы), при этом весьма важную роль играет угол между направлениями спайности (рис. 60).

Слоистые силикаты и алюмосиликаты. Основу структуры слоистых силикатов составляют слои из кремнекислородных тетраэдров. Кремний в них в той или иной степени может быть изоморфно замещён алюминием, реже — железом. Среди слоистых силикатов можно выделить минералы с простыми и сложными сетками. В минералах с простыми сетками (каолинит, тальк, слюды и т. д.) тетраэдры в каждой сетке лежат как бы в одной плоскости, обращены в одну сторону и формируют в плоскости шестичленные кольца (рис. 49). Поэтому многие минералы такого строения имеют псевдогексагональный облик кристаллов и совершенную спайность параллельно слоям структуры. Минералы со сложными сетками (пальгорскит, хризоколл, пренит и датолит) отличаются тем, что в каждой сетке тетраэдры развёрнуты то в одну, то в другую сторону и могут формировать разные кольца. Такие слоистые силикаты отличаются иной морфологией кристаллов и менее совершенной спайностью, чем минералы с простыми сетками.

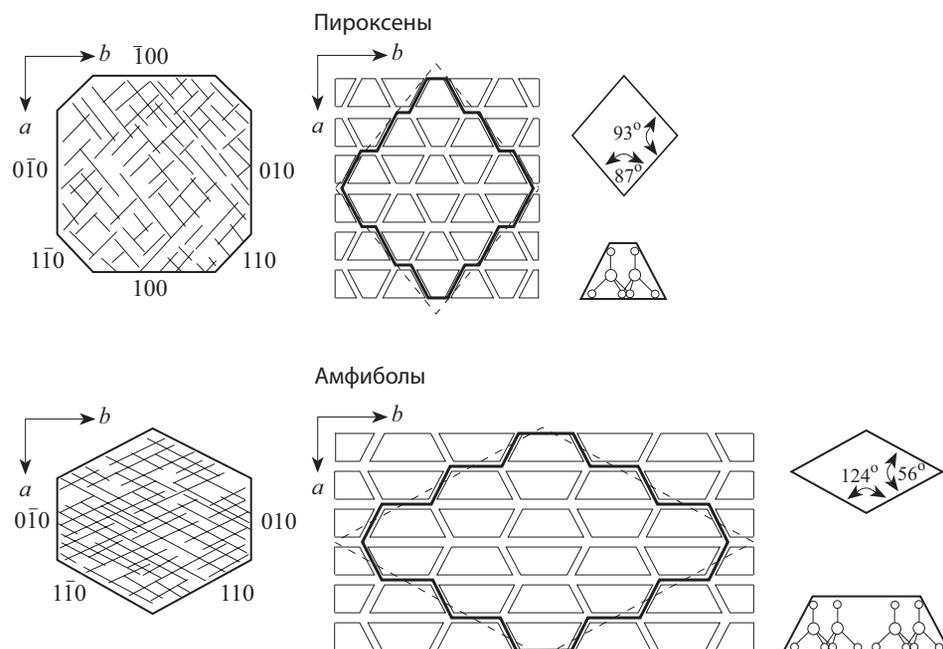


Рис. 60. Спайность у пироксенов и амфиболов

Простые сетки в структурах силикатов группируются вместе со слоями октаэдров в пакеты типа 1:1 и 2:1 (по соотношению числа тетра- и октаэдрических слоев). Пакет первого типа характерен для структуры каолинита (рис. 61), второго — для пиррофиллита (рис. 62). Видно, что пакеты находятся не точно друг под другом, а чуть смещены. Так появляется угол β (угол моноклинного сдвига), а кристаллы каолинита и пиррофиллита обладают не гексагональной, а триклинной (каолинит) и моноклинной (пиррофиллит) симметрией.

В кристаллической структуре мусковита между пакетами присутствует калий (рис. 63), в хлорите (клинохлор) — комплексный катион $(Mg_2Al(OH)_6)^+$ (рис. 64).

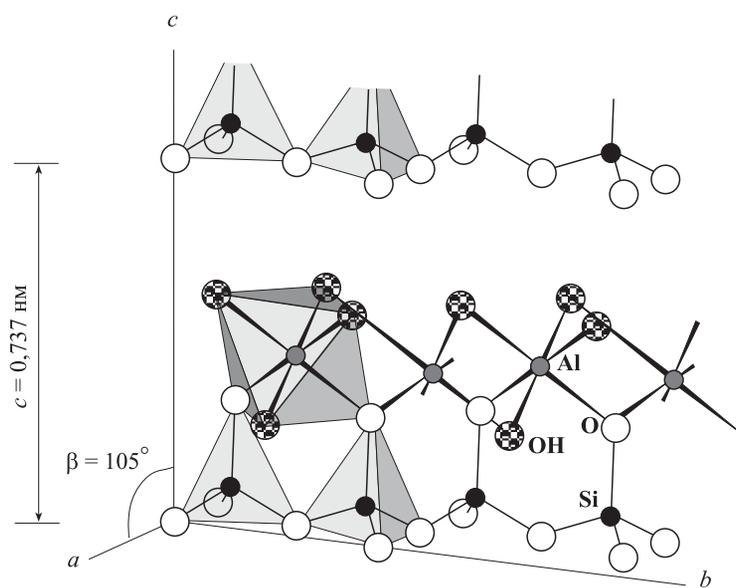


Рис. 61. Каолинит $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ (сингония триклинная)

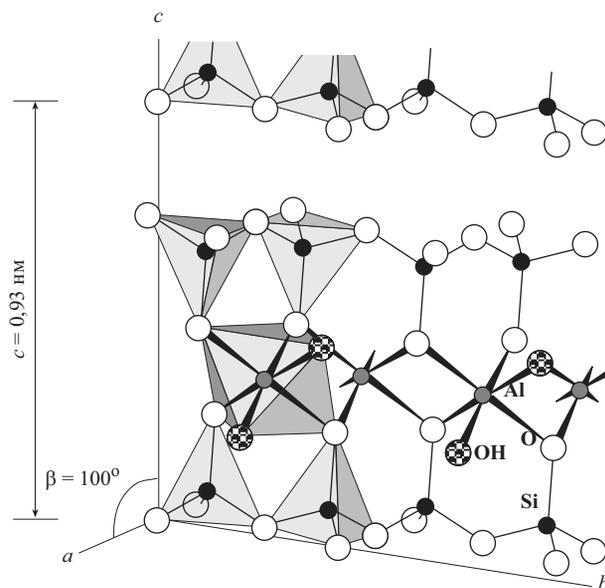


Рис. 62. Пирофиллит $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ (сингония моноклиная)

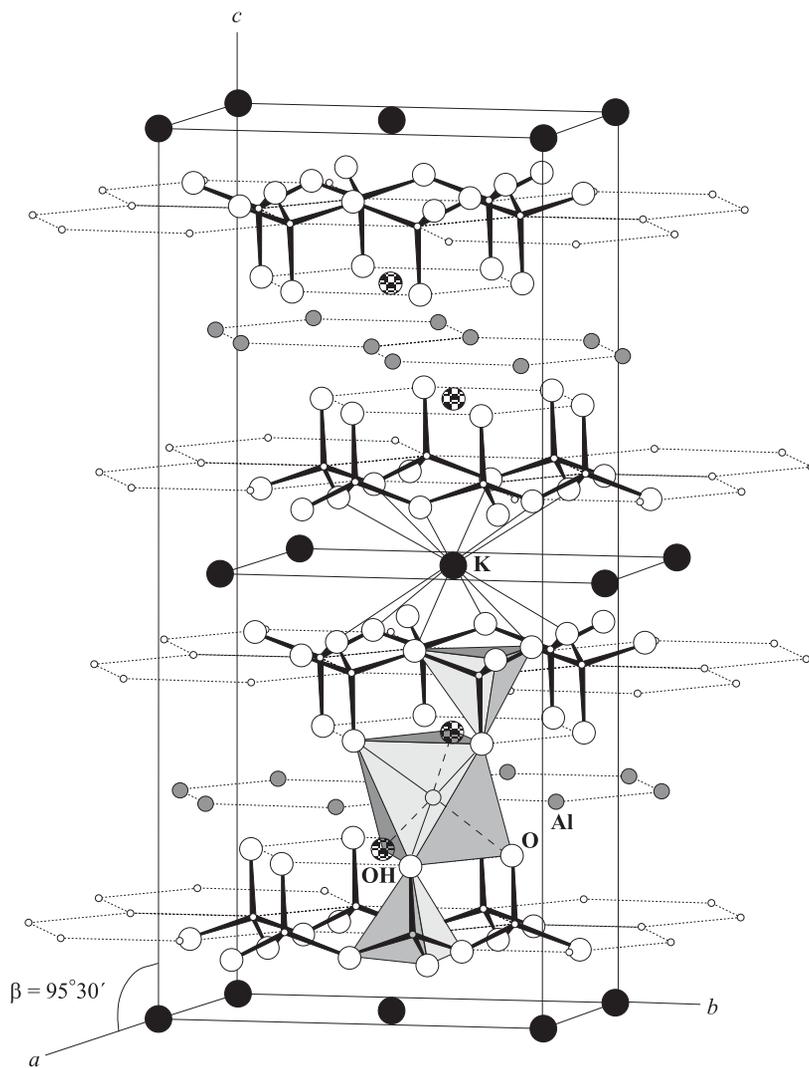


Рис. 63. Мусковит $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ (сингония моноклиная)

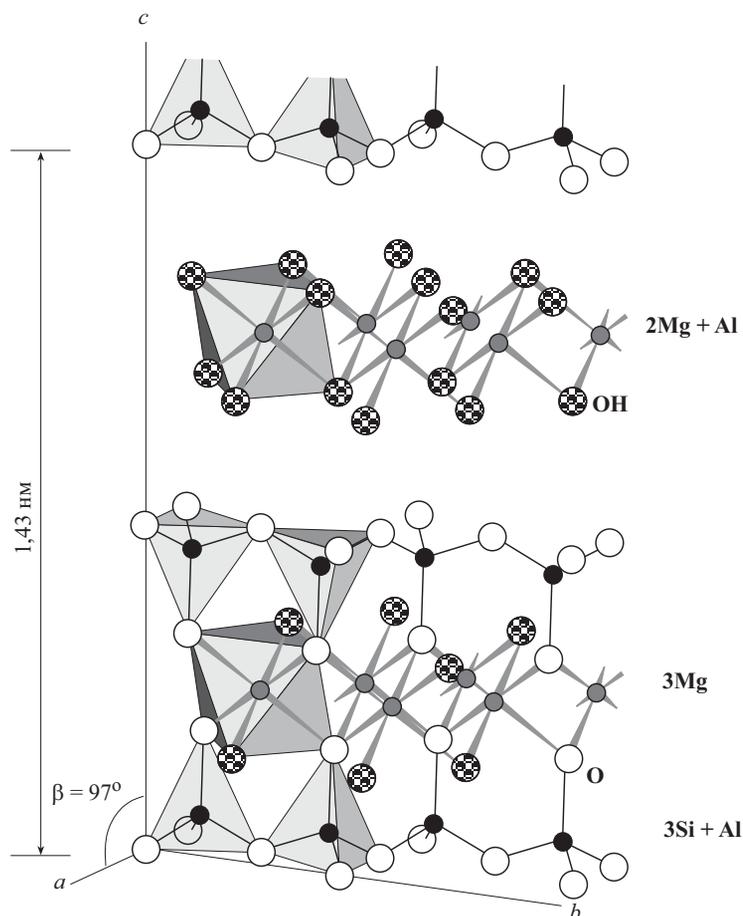


Рис. 64. Клинохлор $(Mg_5Al)(AlSi_3O_{10})(OH)_8$ (сингония моноклинная)

Сопоставим структуры каолинита, пиррофиллита, мусковита и хлорита (рис. 65). Все схемы имеют одинаковую кристаллографическую ориентировку: ось *c* вертикальна, ось *b* перпендикулярна чертежу, ось *a* образует с осью *c* угол моноклинного сдвига β .

Весьма условные, но информативные схемы на рис. 66 дают возможность сопоставить друг с другом дву- и триоктаэдрические минералы с пакетами 2:1 и 1:1. Рис. 67 может помочь при сравнении состава и структур талька, палыгорскита и сепиолита.

Каркасные алюмосиликаты. Каркасные алюмосиликаты — минералы с сильными ионно-ковалентными связями и крупными полостями в структуре (рис. 68–73). Это, наряду с близостью между собой их химического состава, а именно — преобладанием в них в качестве видообразующих катионов K, Na и Ca, определяет сходство многих свойств минералов этого подкласса: все они имеют среднюю твёрдость (4,5–7 по шкале Мооса), невысокую плотность (2,1–2,8 г/см³) и стеклянный блеск.

В качестве примера рассмотрим структуры ортоклаза $K^+(AlSi_3O_8)^-$ и мариалита $Na_4^+(AlSi_3O_8)_3^- Cl^-$. В обеих структурах 1/4 тетраэдров статистически занята алюминием, 3/4 заселены кремнием, это тетраэдры $(AlO_4)^{5-}$ и $(SiO_4)^{4-}$. Соединяясь всеми своими четырьмя вершинами с четырьмя соседями, они образуют бесконечный каркас состава $(AlSi_3O_8)^-$; в нём имеются полости — в них-то и размещаются другие атомы (рис. 68, 72). Вместе с тем в строении каркасов в структуре ортоклаза и мариалита просматриваются дополнительные особенности, у каждого минерала свои.

В структуре ортоклаза (рис. 68) чётко видны четверные кольца по-разному развернутых тетраэдров. Кольцо располагается над кольцом, формируя, во-первых, тоннели (пустотелые каналы,

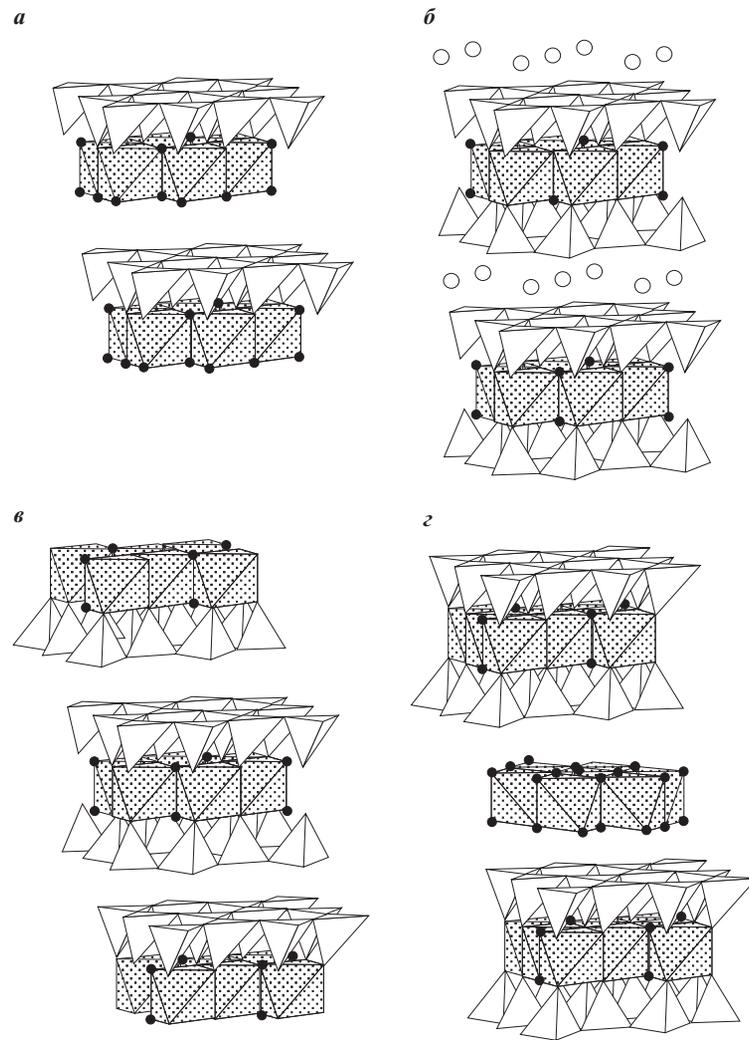


Рис. 65. Сопоставление структур слоистых силикатов:
а — каолинит; *б* — мусковит; *в* — пиррофиллит; *г* — хлорит

своего рода трубки), тянущиеся через всю структуру ортоклаза, а во-вторых, полости сложной конфигурации и большого размера — в них располагаются атомы калия. Такие же полые «тоннели» видны, если взглянуть на структуру ортоклаза сбоку, вдоль кристаллографической оси *у*. В структуре мариалита тоже проглядываются четвёрки тетраэдров, группирующиеся в трубки (пустотелые колонки), они протянулись вдоль кристаллографической оси *z*.

Аналогично ортоклазу и мариалиту, в структурах многих каркасных алюмосиликатов можно заметить особенности, иногда позволяющие условно говорить о цепочечных, слоистых, тоннельных и иных мотивах в соединении тетраэдров друг с другом. Например, в структуре нефелина вдоль оси *z* заметно прорисовываются каналы (тоннели), собранные из шестерных колец тетраэдров (рис. 70).

Тонкие особенности структуры каркасных алюмосиликатов проявляются в разнообразии облика их кристаллов. Они бывают изометричными, столбчатыми, брусковидными, пластинчатыми. Облик кристаллов часто помогает правильно диагностировать минералы этого подкласса. Не случайно названия многих минералов отражают особенности их морфологии (например, скаполит — в переводе с греч. столб, десмин — сноп).

Алюминий может распределяться в тетраэдрах каркаса как беспорядочно (хаотически), так

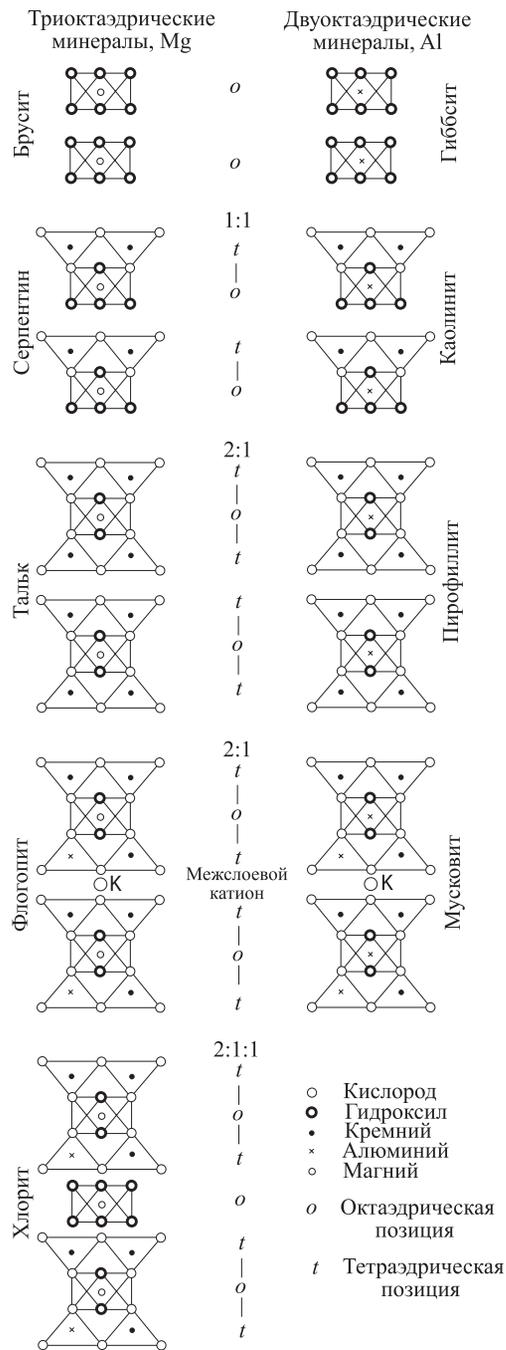


Рис. 66. Схематическое сопоставление структур дву- и триоктаэдрических слоистых силикатов

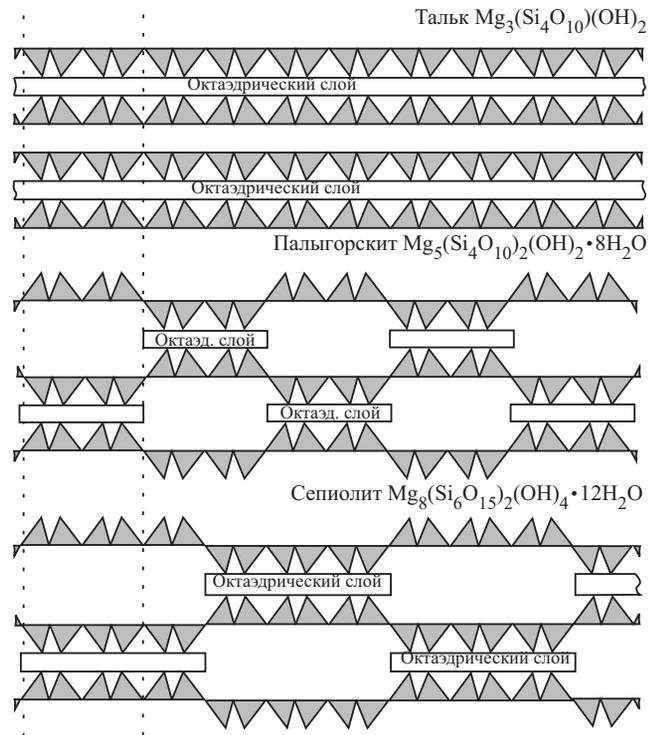


Рис. 67. Сопоставление структур слоистых силикатов Mg с простыми (тальк) и сложными (пальгорскит, сепиолит) сетками

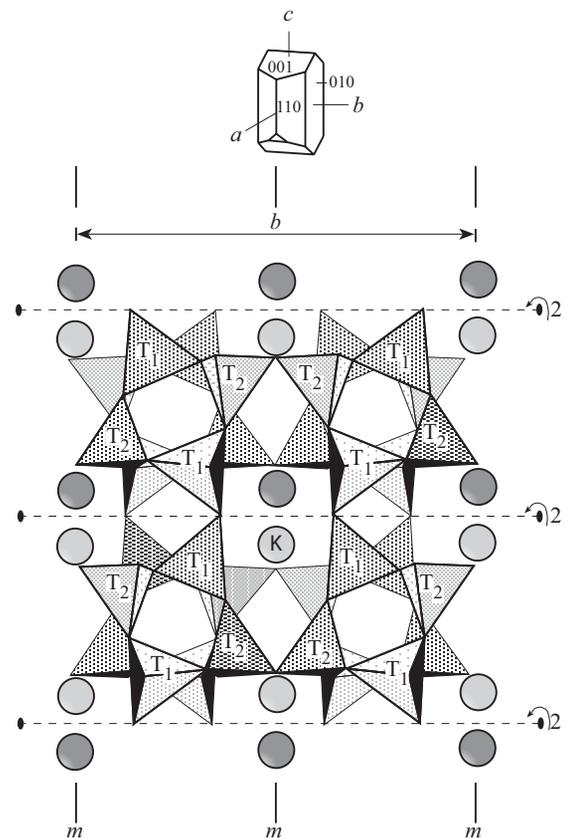


Рис. 68. Ортоклаз $K(AlSi_3O_8)$ (сингония моноклиная)

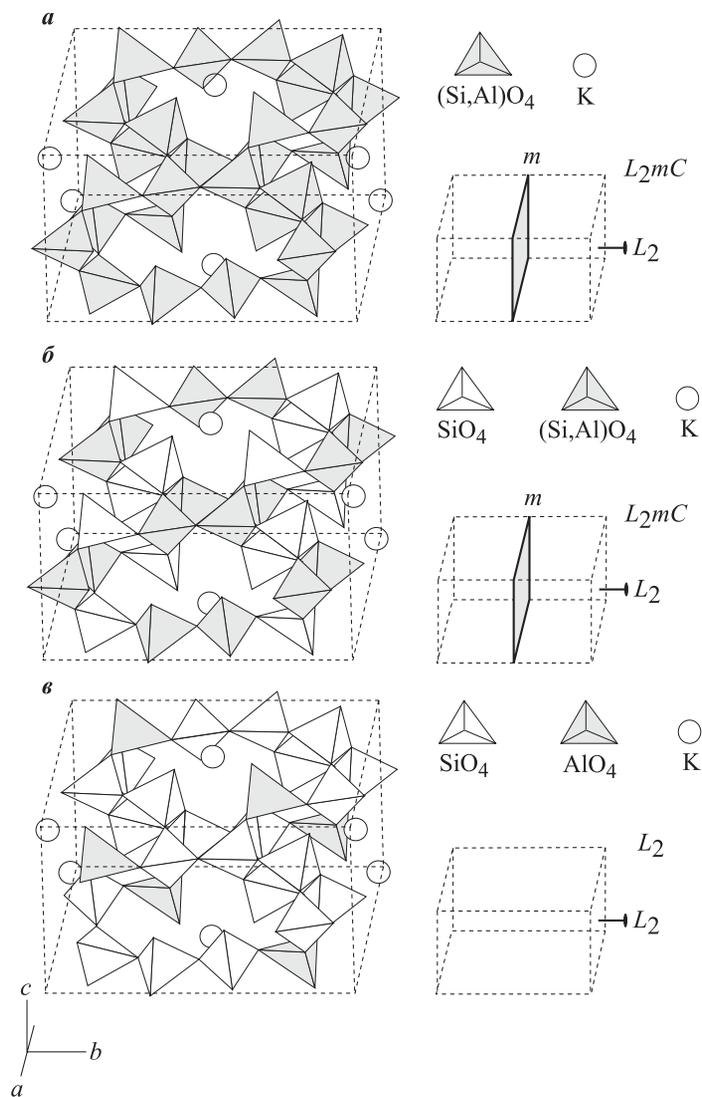


Рис. 69. Распределение Al в структуре калиевых полевых шпатов:
a — санидин; *б* — ортоклаз; *в* — микроклин

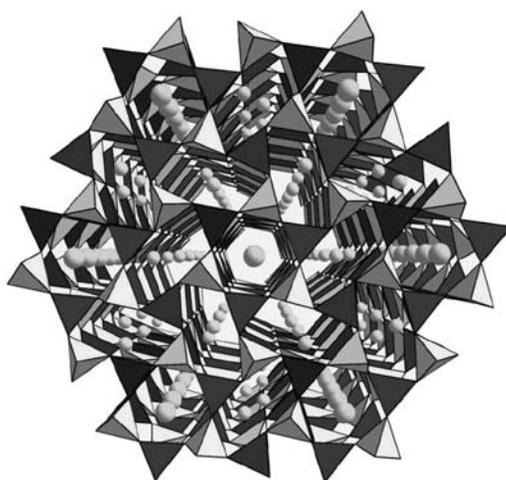


Рис. 70. Нефелин $\text{KNa}_3(\text{AlSiO}_4)_4$
 (сингония гексагональная)

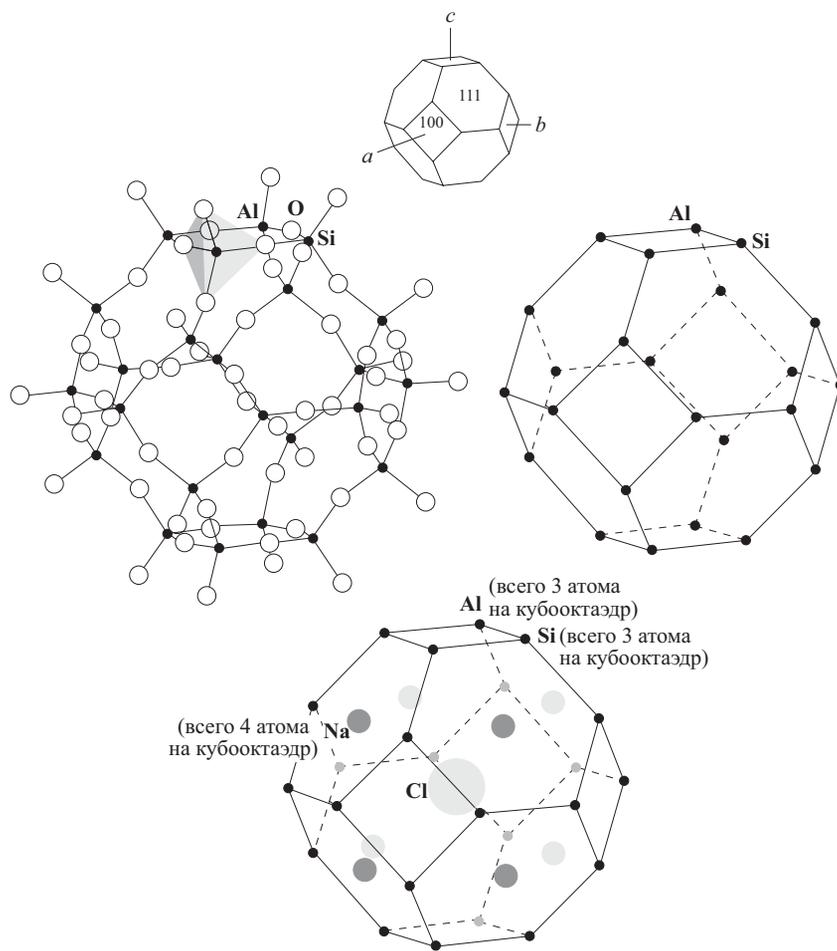


Рис. 71. Содалит $\text{Na}_4(\text{AlSiO}_4)_3\text{Cl}$ (сингония кубическая)

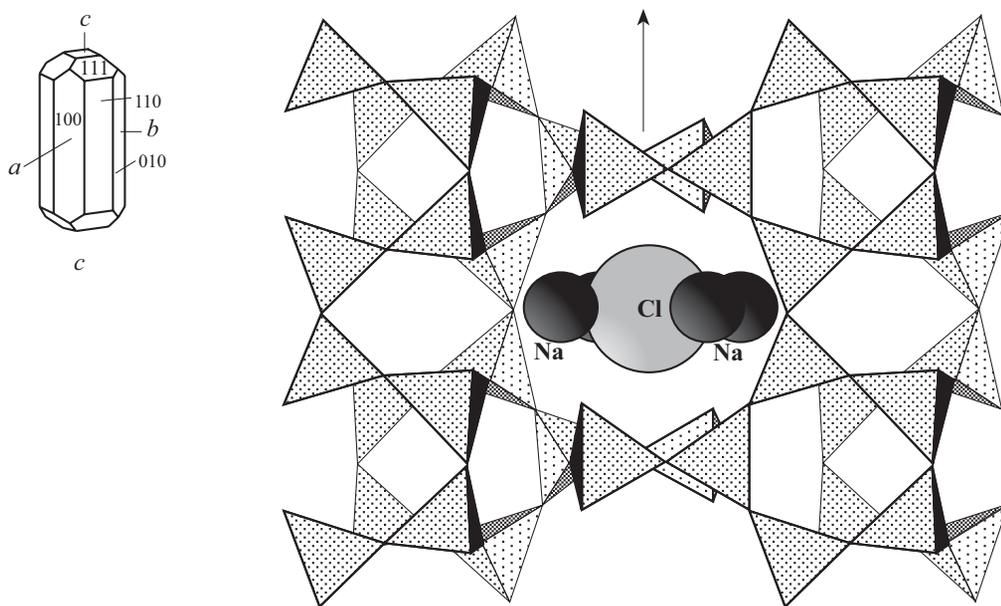


Рис. 72. Скаполит (мариалит) $\text{Na}_4(\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24})\text{Cl}$ (сингония тетрагональная)

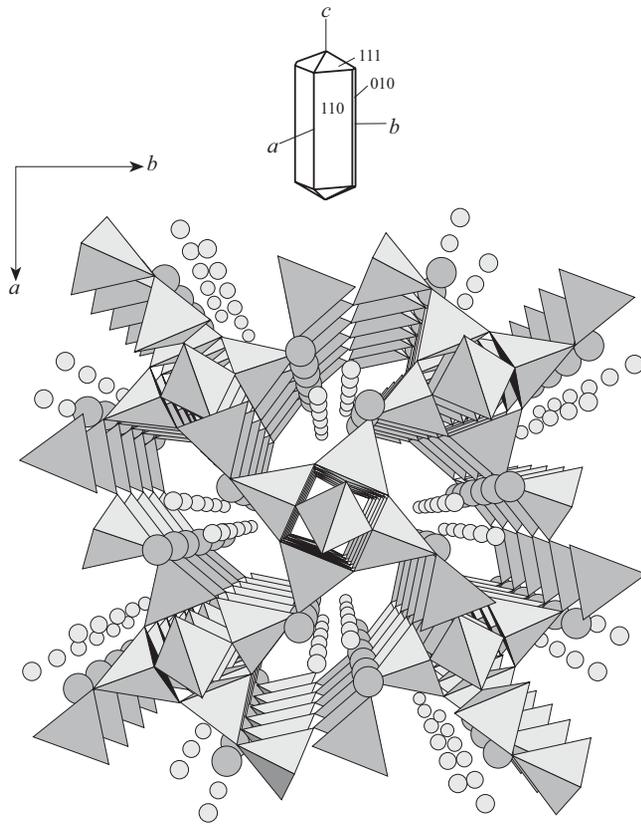


Рис. 73. Натролит $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (сингония ромбическая)

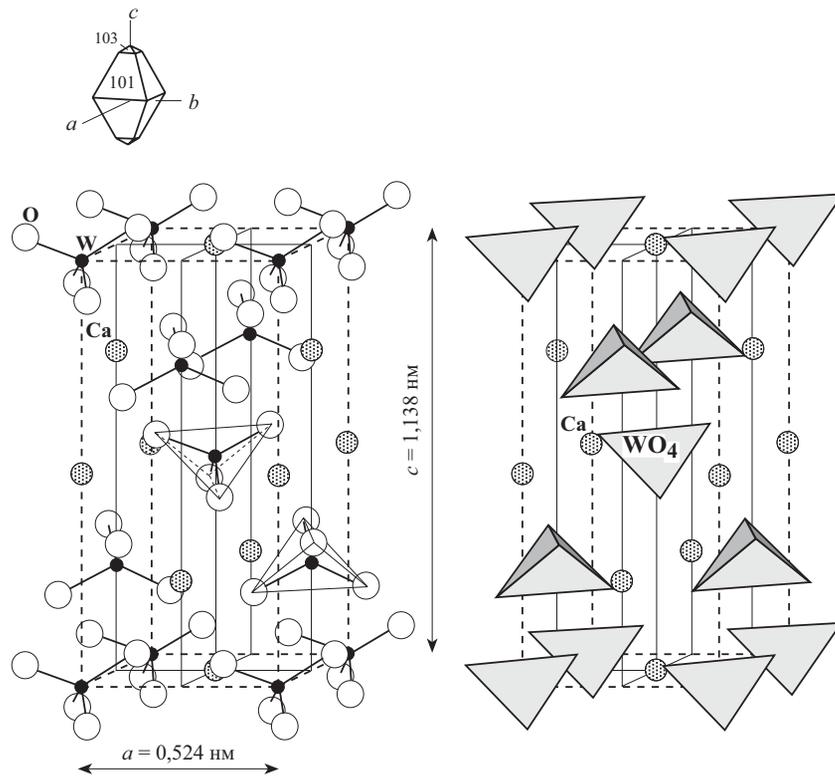


Рис. 74. Шеелит $\text{Ca}(\text{WO}_4)$ (сингония тетрагональная)

и упорядоченно. Для калиевых полевых шпатов это показано на рис. 69. В санидине алюминий может оказаться в любом из тетраэдров, т. е. все тетраэдры каркаса статистически равноценны и в среднем имеют один и тот же размер и форму. Поэтому на рис. 69, а все они показаны одним условным знаком. В ортоклазе в идеальном случае одна половина тетраэдров всегда занята кремнием, тогда как другая — распределена поровну между кремнием и алюминием (рис. 69, б). В микроклине алюминий занимает в идеальном случае одну строго определённую позицию (рис. 69, в).

Варианты вхождения в каркасные алюмосиликаты дополнительных анионов (Cl^- и др.) видны на рисунках для содалита и скаполита (рис. 71 и 72).

Особенности кристаллических структур цеолитов показаны на примере натролита. На рисунке видны все характерные черты цеолитов: 1) каркасный характер структуры; 2) наличие дополнительных группировок (SiO_4)⁴⁻, «врезанных» в каркас; 3) большой размер «пустот» в каркасе. В данном случае они имеют форму каналов, в них размещаются атомы натрия и молекулы воды.

Фосфаты, сульфаты, вольфраматы, бораты, карбонаты.

Всего известно около 650 фосфатов и их аналогов, более 290 сульфатов, примерно 240 карбонатов, 130 боратов. Общее число вольфраматов, хроматов, молибдатов близко к 40. Преобладают островные структуры, так как во многих из них присутствуют изолированные комплексные анионные группы типа (PO_4)³⁻, (SO_4)²⁻, (CO_3)²⁻ и т. д. с прочными связями внутри комплекса между центральным атомом и кислородом (рис. 74–78). Например, структуры шеелита (рис. 74), гипса (рис. 77), кальцита (рис. 78). Сильная анизотропия структуры кальцита приводит к такому высокому двупреломлению, которое в прозрачных кристаллах наблюдается визуально.

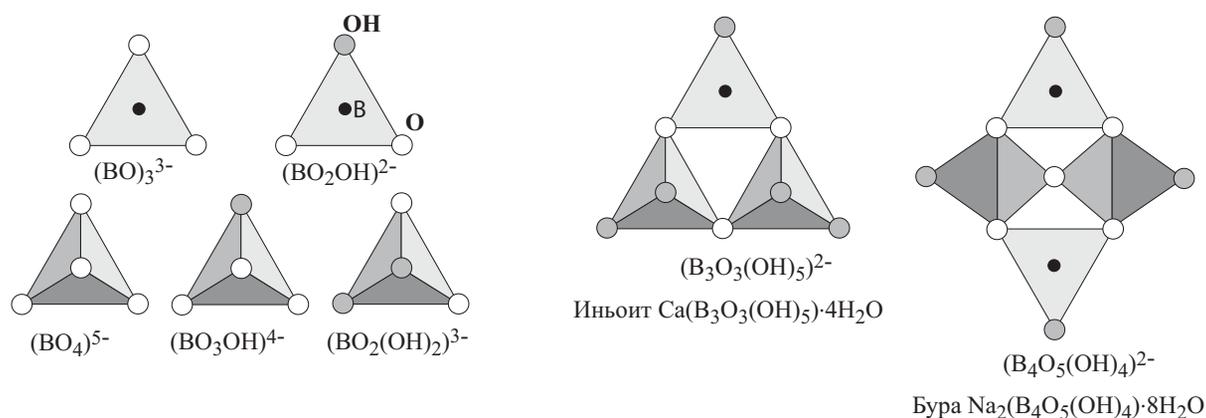


Рис. 75. Типы борокислородных групп и колец боратов

Особенно разнообразны структуры боратов, так как анионные группировки в них могут быть разными. По взаимному расположению анионных групп и связанных с ними катионов могут быть выделены островные, кольцевые (рис. 75), цепочечные, ленточные (рис. 76), слоистые, каркасные мотивы в их структуре.

Галогениды

Из галогенидов в природе широко распространены флюорит, галит, сильвин, карналлит. Это соединения с существенно ионными химическими связями. Они имеют координационные структуры (рис. 79, 80), у карналлита — с субслоистым мотивом. Флюорит благодаря компактности

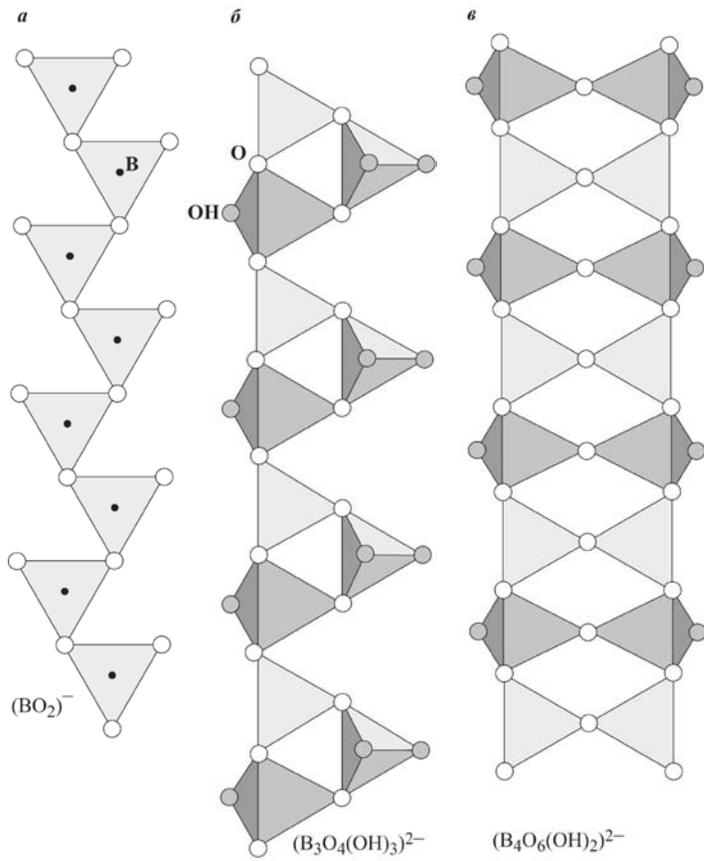


Рис. 76. Схемы структур боратов цепочечного и ленточного строения:

a — кальциборит $Ca(B_2O_4)$; *б* — гидроборацит $CaMg(B_3O_4(OH)_3)_2 \cdot 3H_2O$ и колеманит $Ca(B_3O_4(OH)_3) \cdot 5H_2O$; *в* — кернит $Na_2(B_4O_6(OH)_2) \cdot 3H_2O$

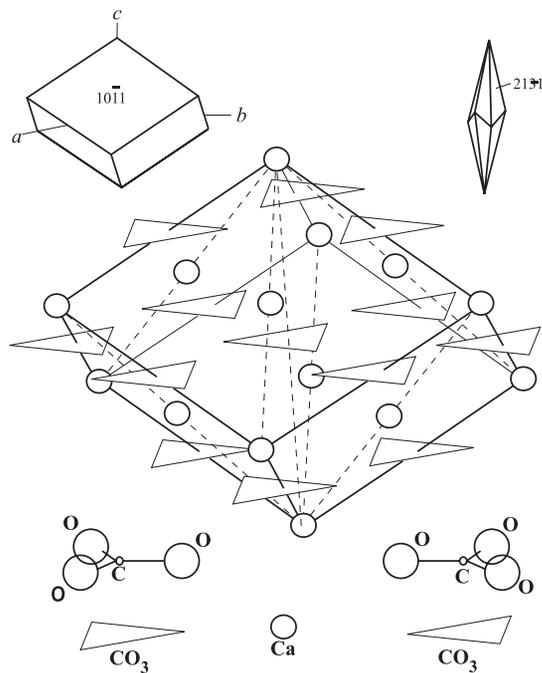


Рис. 78. Кальцит $Ca(CO_3)$ (сингония тригональная)

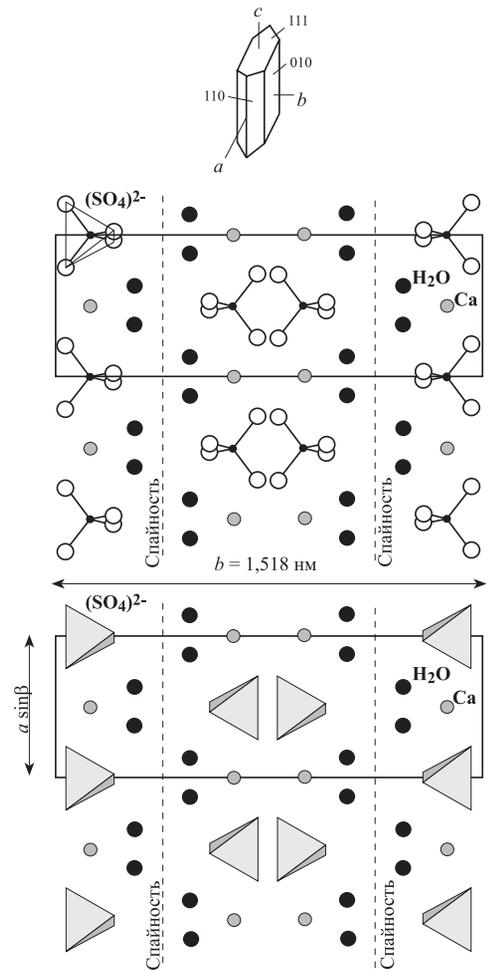


Рис. 77. Гипс $Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$ (сингония моноклиная)

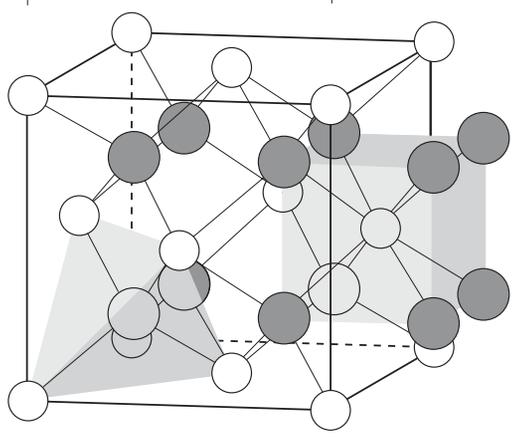
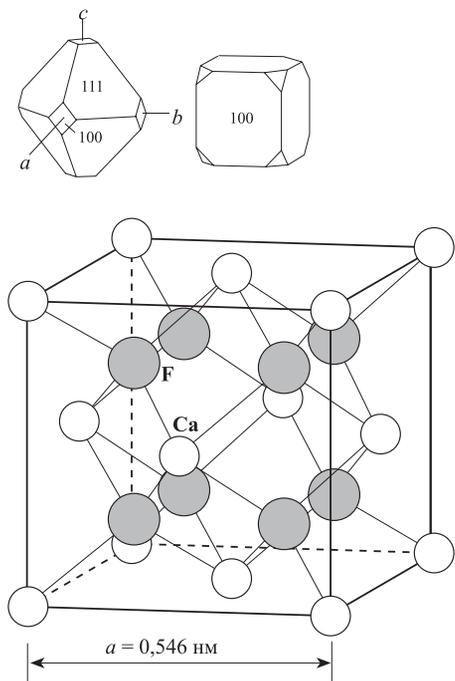


Рис. 79. Флюорит CaF_2 (сингония кубическая)

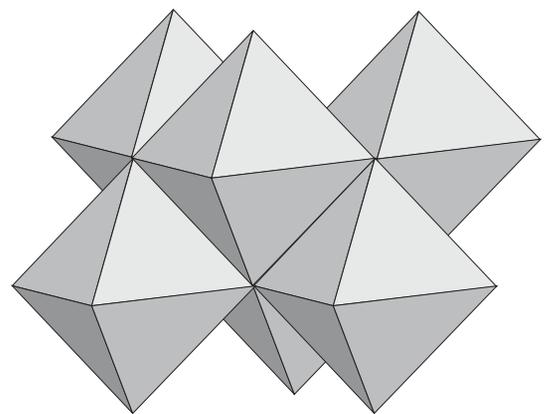
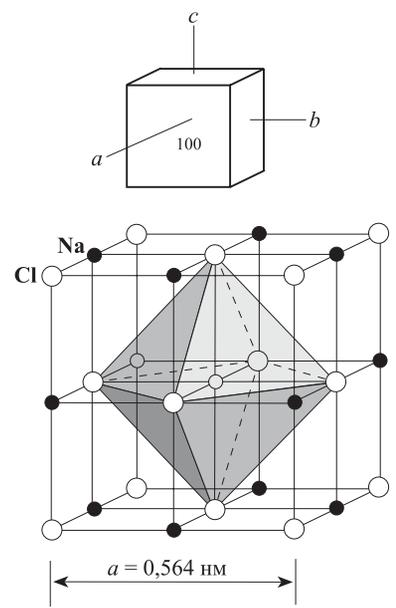


Рис. 80. Галит NaCl (сингония кубическая)

структуры имеет по сравнению с хлоридами более высокую твёрдость (4) и плотность ($3,2 \text{ г/см}^3$). Твёрдость хлоридов 1,5–2, плотность не более $2,2 \text{ г/см}^3$. Из-за ионного типа связи галогениды прозрачны, имеют слабый стеклянный блеск, легко растворяются в воде (кроме флюорита).

3. ЯВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАМЕЩЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

Минералы постоянного и переменного состава

Среди минералов не существует химически чистых веществ, отвечающих идеальным формулам. Лишь условно можно разделить их на минералы постоянного и переменного состава. В химических формулах минералов постоянного состава (SiO_2 , Fe_2O_3 и т. п.) коэффициенты атомов являются простыми целыми числами. Так, например, соотношение чисел атомов кремния и кислорода в кварце (SiO_2) всегда 1:2. Постоянный химический состав имеют гипс ($\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и некоторые другие минералы. В них содержатся химические примеси, но количество их ничтожно.

В качестве минерала переменного состава рассмотрим сфалерит. Его идеальная формула ZnS . Вместе с тем кроме цинка и серы в сфалеритах из различных месторождений содержится разное количество Fe, Mn, Cd, Se, Te. Более полная формула минерала имеет вид $(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$. В скобках записаны те химические элементы, атомы которых занимают одну и ту же структурную позицию в кристаллической решётке сфалерита.

Свойство атомов, ионов или их группировок замещать другие атомы, ионы или их группировки в химических соединениях переменного состава называют *изоморфизмом*. Вхождение изоморфных примесей в минерал происходит без коренного изменения его кристаллической решётки, поскольку перестройка структуры привела бы к образованию нового минерала. В. А. Франк-Каменецкий выделил явления *межатомного* (замещаются отдельные ионы и атомы) и *блочного* (замещаются группировки, комплексы атомов) *изоморфизма*. Мы вводим для второго типа явлений более современный термин *кластерный изоморфизм*.

Важно отметить, что концепция изоморфизма была предложена Э. Митчерлихом в 1879 г. и сам термин имел совсем иное исходное значение. Как указывает Е. Виттакер в «Минералогической энциклопедии» (1985), изоморфизм обозначает близость кристаллических форм. В этом смысле два вещества называются изоморфными, если их кристаллы характеризуются идентичной симметрией, при этом подразумевается, что углы между их гранями примерно равны, а химические формулы минералов подобны друг другу. Поэтому для описания явлений переменного состава минералов в английской литературе вместо понятия «изоморфизм» используется самостоятельный термин *chemical substitutions* (химические замещения). В этой книге используются оба термина.

Межатомные химические замещения

При химических, или изоморфных, замещениях межатомного типа происходит замена атома на атом, иона на ион. Они размещаются либо в узлах кристаллической решётки, либо замены происходят с появлением в структуре минерала точечных дефектов. Изоморфизм возможен при следующих условиях:

1. Близость радиусов участвующих в изоморфных замещениях ионов и атомов. По правилу Гримма-Гольдшмидта, в простых ионных кристаллах разность между радиусами обычно

не превышает 15% от размера меньшего атома. Примеры таких пар: Zr^{4+} (0,072) – Hf^{4+} (0,071), Mg^{2+} (0,072) – Fe^{2+} (0,078), Nb^{5+} (0,064) – Ta^{5+} (0,064), в скобках приведены радиусы катионов в нанометрах для координационного числа 6, по Р. Шеннону и К. Прюиту (Shannon, Prewit, 1969). Следует учитывать, что радиус атома одного и того же химического элемента различен в его разной координации. Кроме того, существуют разные системы радиусов. Здесь и далее мы пользуемся радиусами ионов из работы Р. Шеннона (Shannon, 1976). Некоторые их значения приведены в табл. 1.

Зависимость реального радиуса взаимодействия примесного и координирующих его атомов зависит от характера поля химических связей, формирующихся вокруг примесного атома. Общие и частные закономерности этой зависимости не вскрыты в той мере, чтобы служить основой для практических рекомендаций.

2. Определённое сходство химических свойств заменяющих друг друга элементов. Прежде всего должно наблюдаться подобие в строении их внешних электронных оболочек. Так, в парах равных по размерам ионов Zr^{4+} – Hf^{4+} и Fe^{2+} – Ni^{2+} присутствует полная или почти полная аналогия в конфигурации внешних электронных оболочек атомов: Zr ($4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$) – Hf ($5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$) и Fe ($3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$) – Ni ($3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$). Пары Zr^{4+} и Hf^{4+} , Fe^{2+} и Ni^{2+} являются классическим примером химических элементов, легко участвующих в явлениях изоморфизма. В то же время, несмотря на одинаковую валентность Na^+ и Cu^+ , строение внешних электронных оболочек их атомов различно: Na ($2s^2 2p^6 3s^1$) и Cu ($3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$). Химически они сильно различаются и потому неизоморфны.

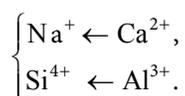
3. Сохранение электронейтральности кристаллической структуры минерала. Например, в перовските $Ca^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-}$ положительные и отрицательные заряды взаимно компенсированы. При вхождении Se^{3+} в позицию Ca^{2+} заряды компенсируются за счёт одновременного вхождения Na^+ в те же позиции Ca^{2+} .

Классификация явлений межатомных химических замещений

Явления межатомного химического замещения (изоморфизма) многообразны. В простейших случаях во взаимных заменах могут участвовать лишь два химических элемента. Таково замещение алюминия хромом в берилле и корунде: $Al^{3+} \leftarrow Cr^{3+}$. Этот тип замещений называют двухатомным изоморфизмом. В берилле и корунде алюминий является видообразующим элементом, а хром может входить в состав этих минералов лишь в небольшом количестве (элемент — примесь), поэтому в записи схемы изоморфизма правильно использовать стрелку, направление которой указывает сущность явления изоморфизма в этих минералах, а именно замещение алюминия хромом, но не наоборот.

Сложнее картина в плагиоклазах. Их состав меняется от $Na(AlSi_3O_8)$ (альбит) до $Ca(Al_2Si_2O_8)$ (анортит). Замены происходят по схеме $Na^+ + Si^{4+} \leftarrow Ca^{2+} + Al^{3+}$ (или $Na^+ + Si^{4+} = Ca^{2+} + Al^{3+}$). Это уже многоатомный изоморфизм.

Форма записи схем изоморфизма может быть разной. Так, например, представленную выше схему изоморфизма для плагиоклазов можно записать в виде



Такая форма записи позволяет однозначно представить суть изоморфных замещений в альбите, когда натрий замещается на кальций и для компенсации зарядов кремний замещается на алюминий. Если в качестве исходного минерала мы выберем анортит, то схема изоморфизма будет выглядеть иначе: $Ca^{2+} + Al^{3+} \leftarrow Na^+ + Si^{4+}$ или

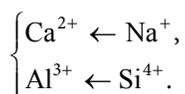
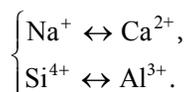


Таблица 1. Выборочные значения ионных радиусов элементов

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII									
1	¹ H водород 1.01	⁴ Be бериллий 9.01	⁵ B бор 10.81	⁶ C углерод 12.01	⁷ N азот 14.01	⁸ O кислород 16.00	(H) ⁹ F фтор 19.00	¹⁰ Ne неон 20.18	VIII ²⁶ Fe железо 58.69	Относительная атомная масса Электронная конфигурация внешней орбитали Координационное число, радиус и степень окисления							
2	³ Li литий 6.94	¹² Mg магний 24.31	¹³ Al алюминий 26.98	¹⁴ Si кремний 28.09	¹⁵ P фосфор 30.97	¹⁶ S сера 32.06	¹⁷ Cl хлор 35.45	¹⁸ Ar аргон 39.95	²⁷ Co кобальт 58.93	²⁸ Ni никель 58.69							
3	¹¹ Na натрий 22.99	²⁰ Ca кальций 40.08	²¹ Sc скандий 44.96	²² Ti титан 47.90	²³ V ванадий 50.94	²⁴ Cr хром 52.00	²⁵ Mn марганец 54.94	²⁶ Fe железо 55.85	³⁶ Kr криптон 83.80	⁴⁵ Rh родий 102.91	⁴⁶ Pd палладий 106.42						
4	²⁹ Cu медь 63.55	³⁰ Zn цинк 65.39	³¹ Ga галлий 69.72	³² Ge германий 72.61	³³ As мышьяк 74.92	³⁴ Se селен 78.96	³⁵ Br бром 79.90	⁴⁴ Ru рутений 101.07	⁴⁵ Rh родий 102.91	⁴⁶ Pd палладий 106.42	⁵⁴ Xe ксенон 131.29						
5	³⁷ Rb рубидий 85.47	³⁸ Sr стронций 87.62	³⁹ Y иттрий 88.91	⁴⁰ Zr цирконий 91.22	⁴¹ Nb ниобий 92.91	⁴² Mo молибден 95.94	⁴³ Tc технеций 97.91	⁵³ I йод 126.90	⁵⁴ Xe ксенон 131.29	⁷⁶ Os осмий 190.20	⁷⁷ Ir иридий 192.22	⁷⁸ Pt платина 195.08					
6	⁷⁹ Au золото 196.97	⁸⁰ Hg ртуть 200.59	⁸¹ Tl таллий 204.38	⁸² Pb свинец 207.20	⁸³ Bi висмут 208.98	⁸⁴ Po полоний 209.98	⁸⁵ At астат 209.99	⁸⁶ Rn радон 222.02	⁷⁶ Os осмий 190.20	⁷⁷ Ir иридий 192.22	⁷⁸ Pt платина 195.08	⁸⁶ Rn радон 222.02					
7	⁸⁷ Fr франций 223.02	⁸⁸ Ra радий 226.03	⁸⁹ Ac актиний 227.04	⁹⁰ Th торий 232.04	⁹¹ Pa протактиний 231.04	⁹² U уран 238.03	⁹³ Np нептуний 237.05	⁹⁴ Pu плутоний 244.06	⁹⁵ Am амерций 243.06	⁹⁶ Cm куриум 247.07	⁹⁷ Bk берклий 247.07	⁹⁸ Cf калфорний 251.08	⁹⁹ Es эйшгеймий 252.08	¹⁰⁰ Fm фермий 253.08	¹⁰¹ Md менделеевий 258.10	¹⁰² No нобелий 259.10	¹⁰³ Lr лоуренсий 260.10
⁵⁷ La лантан	⁵⁸ Ce церий	⁵⁹ Pr празеодим	⁶⁰ Nd неодим	⁶¹ Pm прометий	⁶² Sm самарий	⁶³ Eu европий	⁶⁴ Gd гадолиний	⁶⁵ Tb тербий	⁶⁶ Dy диспрозий	⁶⁷ Ho гольмий	⁶⁸ Er эрбий	⁶⁹ Tm тулий	⁷⁰ Yb иттербий	⁷¹ Lu лютеций			
⁸⁹ Ac актиний	⁹⁰ Th торий	⁹¹ Pa протактиний	⁹² U уран	⁹³ Np нептуний	⁹⁴ Pu плутоний	⁹⁵ Am амерций	⁹⁶ Cm куриум	⁹⁷ Bk берклий	⁹⁸ Cf калфорний	⁹⁹ Es эйшгеймий	¹⁰⁰ Fm фермий	¹⁰¹ Md менделеевий	¹⁰² No нобелий	¹⁰³ Lr лоуренсий			

Выборочные значения ионных радиусов, Shannon Acta Cryst., 1976)

Используемые в записи схем изоморфизма стрелки указывают направление замещения, но, так как в плагиоклазах при высоких температурах существует непрерывный изоморфный ряд между альбитом и анортитом, общую «плагиоклазовую» схему изоморфизма правильнее записать так: $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ или



По соотношению и характеру компенсации валентностей выделяют два типа изоморфизма.

1. *Изовалентный изоморфизм* — валентности ионов одинаковые. Это относится к указанному выше случаю вхождения хрома в корунд и берилл. В оливинах $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{SiO}_4)$ ионы Mg^{2+} замещаются ионами Fe^{2+} . Чуть сложнее в колумбитах $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$: ионы Fe^{2+} замещаются ионами Mn^{2+} , а ионы Nb^{5+} — одновременно и независимо — ионами Ta^{5+} . Примеры межатомного изовалентного изоморфизма приведены в табл. 2.

Таблица 2. Межатомный изовалентный изоморфизм в минералах

Схема изоморфизма	Минералы и их группы
$\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Ta}^{5+}$	Группа колумбита
$\text{Zr}^{4+} \leftarrow \text{Hf}^{4+} (\text{Th}^{4+}, \text{U}^{4+})$	Циркон; катаплеит
$\text{Zr}^{4+} \leftarrow \text{Ti}^{4+}$	Группа куспидина; эльпидит
$\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Ti}^{4+}$	Группа амфиболов; группа слюд; группа граната
$\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Cr}^{3+}$	Корунд (<i>рубин</i>); группа шпинели; группа слюд (<i>фуксит</i>); группа берилла (<i>изумруд</i>); группа хлорита (<i>кеммеририт</i>)
$\text{Cr}^{3+} \leftarrow \text{Al}^{3+}$	Группа слюд (хромфиллит)
$\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{V}^{3+}$	Группа граната (<i>тцаворит</i>); группа цоизита (<i>танзанит</i>); группа берилла (<i>изумруд</i>); группа слюд (мусковит)
$\text{V}^{3+} \leftarrow \text{Al}^{3+}$	Группа слюд (роскоэлит)
$\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$	Группа слюд (флогопит — тетраферрифлогопит); группа граната (гроссуляр — андрадит)
$\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{B}^{3+}$	Группа слюд (мусковит — боромусковит)
$\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	Группа кальцита (магнезит — сидерит); группа ильменита (гейкилит — ильменит); группа оливина (форстерит — фаялит); группа граната (пироп — альмандин); группа доломита (доломит — анкерит); группа шпинели (магнезиохромит — хромит); группа слюд; группа пироксенов; группа амфиболов
$\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$	Группа кальцита (магнезит — родохрозит); группа ильменита (гейкилит — пирофанит); группа оливина (форстерит — тефроит); группа граната (пироп — спессартин)
$\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$	Группа кальцита (сидерит — родохрозит); группа ильменита (ильменит — пирофанит); группа оливина (фаялит — тефроит); группа граната (альмандин — спессартин)
$\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$	Группа кальцита (сидерит — смитсонит)
$\text{Zn}^{2+} \leftarrow \text{Fe}^{2+} (\text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+})$	Сфалерит
$\text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Ni}^{2+}$	Группа оливина; группа серпентина
$\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Mn}^{2+}$	Группа кальцита; группа эпидота
$\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Sr}^{2+}$	Группа кальцита
$\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Ba}^{2+}$	Группа кальцита; группа апатита
$\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Pb}^{2+}$	Группа кальцита; группа арагонита
$\text{K}^+ (\text{Na}^+) \leftarrow \text{Rb}^+ (\text{Cs}^+)$	Группа полевых шпатов
$\text{K}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$	Группа полевых шпатов; группа слюд (мусковит — парагонит)
$\text{K}^+ \leftrightarrow \text{Cs}^+$	Группа слюд (мусковит — нанпигит)
$\text{F}^- \leftrightarrow \text{Cl}^-$	Группа апатита
$(\text{OH})^- \leftrightarrow \text{Cl}^-$	
$(\text{OH})^- \leftrightarrow \text{F}^-$	Группа апатита; группа гумита; группа везувиана; группа слюд
$\text{F}^- \leftarrow (\text{OH})^-$	Топаз

2. *Гетеровалентный изоморфизм* — валентность ионов разная. По способу компенсации зарядов выделяют три его разновидности:

Примером первой разновидности является сфалерит ZnS с химической примесью In³⁺. Ионы Zn²⁺ (радиус 0,060 нм) в трёх узлах кристаллической решётки «уступают» место двум ионам In³⁺ (0,062 нм) и одной вакансии по схеме $3\text{Zn}^{2+} \leftarrow 2\text{In}^{3+} + \square$. Структура минерала становится дефектной, знаком \square обозначен точечный дефект (освободившийся в узел кристаллической решётки). Эта замена называется гетеровалентным изоморфизмом с появлением вакансий.

Пример второй разновидности — фиолетовый кварц (аметист). Его окраска обусловлена ничтожной (0,01 вес. %) примесью железа и щелочных металлов. Железо входит в кристаллическую решётку кварца вместо кремния по схеме $\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Fe}^{3+}$ (радиус Si⁴⁺ 0,026 нм, радиус Fe³⁺ 0,049 нм). Для компенсации валентностей

в межузельные пространства (структура кварца неплотная, в ней вдоль третьей кристаллографической оси вытянуты «полости» сложной конфигурации) внедряются катионы щелочных металлов R⁺. Структура становится дефектной, а общая схема изоморфизма имеет вид $\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Fe}^{3+} + \text{R}^+$. Это явление называют гетеровалентным изоморфизмом с внедрением дополнительных атомов в межузельное пространство. В нашем примере изоморфизм происходит в очень ограниченных пределах из-за большой разницы в размерах радиусов кремния и железа, их явно разных свойств.

Примером для третьей разновидности гетеровалентного изоморфизма являются кальциево-натриевые полевые шпаты. Как отмечалось выше, в них осуществляется изоморфизм по схеме $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$, при этом количество атомов неизменно. Атомы Na и Ca располагаются в одних и тех же узлах пространственной решётки плагиоклазов, кремний и алюминий также занимают структурно-однозначные позиции. Некоторые примеры межатомного гетеровалентного изоморфизма приведены в табл. 3.

Таблица 3. Межатомный гетеровалентный изоморфизм в минералах

Схема изоморфизма	Минералы и их группы
<i>Твёрдый раствор замещения</i>	
$\text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Ta}^{5+}(\text{Nb}^{5+}) + \text{Al}^{3+}$	Циркон
$\text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+} \leftarrow \text{REE}^{3+} + \text{P}^{5+}$	
$\text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+} \leftarrow \text{REE}^{3+} + \text{Si}^{4+}$	Группа апатита
$\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$	Группа полевых шпатов (плагиоклазы); группа скаполита
$\text{Al}^{3+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}$	Группа слюд; группа амфиболов; группа мелилита
$\text{Fe}^{3+} + \text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Al}^{3+}$	Группа пироксенов
$\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+}) + (\text{OH})^- \leftarrow \text{Th}^{4+} + \text{Fe}^{2+}(\text{Mg}^{2+}) + \text{O}^{2-}$	Группа эпидота
$\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+}) + (\text{OH})^- \leftarrow \text{U}^{4+} + \text{Fe}^{2+}(\text{Mg}^{2+}) + \text{O}^{2-}$	
$\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$	Группа эпидота (эпидот – алланит)
$\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \leftarrow \text{REE}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	Группа перовскита
$\text{Ca}^{2+} + \text{Nb}^{5+} + \text{Nb}^{5+} \leftarrow \text{U}^{4+} + \text{Ti}^{4+} + \text{Ti}^{4+}$	Группа пирохлора
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+}$	Группа пироксенов; группа амфиболов; группа мелилита
$\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Fe}^{3+}$	Группа пироксенов; группа амфиболов
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Na}^+ + \text{Sc}^{3+}$	Группа пироксенов
$\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+} + \text{Li}^+$	Группа слюд (флогопит – тайниолит)
$2\text{Fe}^{2+} \leftarrow \text{Al}^{3+} + \text{Li}^+$	Группа слюд (<i>циннвальдит</i>)
$\text{Be}^{2+} + \text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Al}^{3+} + \text{Al}^{3+}$	Группа берилла
$\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \leftarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	Ильменит
$\text{Fe}^{2+} + (\text{OH})^- \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-}$	Группа амфиболов (<i>роговая обманка</i>); группа слюд; группа турмалина

Схема изоморфизма	Минералы и их группы
$2\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Th}^{4+}$	Монацит-(Ce) – чералит
$2\text{Fe}^{2+} \leftarrow \text{Li}^+ + \text{Al}^{3+}$	Группа турмалина
$2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \leftarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$	Магнетит
$\text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftarrow \text{B}^{3+} + \text{F}^- + (\text{OH})^-$	Группа гумита
$\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Fe}^{3+} + \text{B}^{3+}$	
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Ti}^{4+} + 2\text{B}^{3+}$	
<i>Твёрдый раствор внедрения</i>	
$\text{Be}^{2+} \leftarrow \text{Li}^+ + \text{Cs}^+$	Группа берилла (берилл)
$\text{Be}^{2+} \leftarrow \text{Li}^+ + \text{Na}^+ (\text{K}^+)$	
$\text{Al}^{3+} + \text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Si}^{4+} + \text{Li}^+ + \text{Li}^+$	Группа слюд (мусковит)
$2\text{Al}^{3+} \leftarrow 3\text{Mg}^{2+}$	Группа слюд; группа хлорита
$\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$	Кордиерит; группа смектитов; кварц
$\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Na}^+$	Кварц
<i>Твёрдый раствор вычитания</i>	
$\text{Li}^+ + \text{Cs}^+ \leftarrow \text{Be}^{2+} + \square$	Группа берилла (пещоттаит)
$\text{Si}^{4+} + \text{Li}^+ + \text{Li}^+ \leftarrow \text{Al}^{3+} + \text{Al}^{3+} + \square$	Группа слюд (полилитинит)
$3\text{Mg}^{2+} \leftarrow 2\text{Al}^{3+} + \square$	Группа слюд; группа хлорита
$\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Nb}^{5+} \leftarrow \text{U}^{4+} + \square + \text{Ti}^{4+}$	Группа пирохлора
$\text{Na}^+ + 0.5\text{Ca}^{2+} + \text{Nb}^{5+} \leftarrow \square + 0.5\text{U}^{4+} + \text{Ti}^{4+}$	
$\text{Ca}^{2+} + \text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{U}^{4+} + \square$	
$2\text{Li}^+ \leftarrow \text{Fe}^{2+} + \square$	Группа пироксенов (сподумен)
$2\text{Fe}^{3+} + \text{Mg}^{2+} \leftarrow 2\text{Ti}^{4+} + \square$	Группа слюд
$3\text{Zn}^{2+} \leftarrow 2\text{In}^{3+} + \square$	Сфалерит
$3\text{Fe}^{2+} \leftarrow 2\text{Fe}^{3+} + \square$	Пирротин
$5\text{C}^{4+} \leftarrow 4\text{N}^{5+} + \square$	Алмаз

Во всех трёх разновидностях гетеровалентного изоморфизма должно соблюдаться правило соразмерности ионов. А. Е. Ферсман ввёл понятие о диагональных рядах изоморфизма. Они проходят в диагональном направлении в таблице Д. И. Менделеева. В таких рядах атомы и ионы имеют близкие размеры, но валентности разные. Например, в диагональных рядах Be – Al – Ti – Nb; Na – Ca – Y; Ca – Sr — REE катионы равновалентны, поэтому всегда должна происходить параллельная смена атомов в других узлах кристаллической решётки минерала.

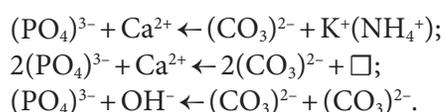
Кластерные химические замещения в структуре минерала

Замещение в кристаллической структуре минерала группировок и кластерных комплексов атомов другими группировками и кластерами относят к явлениям *кластерного (блочного) изоморфизма*. При этом происходят локальные искажения структуры минерала, смена взаимной координации атомов, изменение характера химических связей в их ближайшем окружении. Эти сложные явления изучены ещё не в полной мере.

В кристаллической структуре одного из минералов группы граната гроссуляре $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ иногда присутствует вода в форме ионных групп $(\text{OH})^-$. Имеется также гранат гибшит. В его структуре тетраэдры $(\text{SiO}_4)^{4-}$ замещены тетраэдрами $(\text{OH})_4^-$, они пустотелые и только в вершинах находятся группы $(\text{OH})^-$. Схему такого блочного изоморфизма можно изобразить так: $(\text{SiO}_4)^{4-} \leftarrow (\text{OH})_4^-$. Итоговая формула гибшита: $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$, где $x = 0,2-1,5$. Эта же схема изоморфизма реализуется и в другом гранате — катоите $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$, где $x = 1,5-3,0$.

Много примеров блочного изоморфизма дают минералы группы эвдиалита. Он сам по себе необычайно сложен по составу в силу геохимической обстановки образования из агпаитовых щелочных магм. Формула простейшего по составу эвдиалита: $\text{Na}_{12}\text{Ca}_6\text{Fe}^{2+}_3\text{Zr}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)_2(\text{Si}_9\text{O}_{24}(\text{OH})_3)_2$. В минерале собраны вместе несоразмерные атомы, координационное число которых по отношению к кислороду почти всегда не отвечает классической модели плотнейшей упаковки. Поэтому, во-первых, кристаллическая структура лишь в отдельных своих частях соответствует принципам этой упаковки, а во-вторых, в целом примерно треть её не занята атомами. Так появляется много вакантных позиций, и даже атомы в уже занятых узлах решётки могут смещаться за счёт «свободных» пространств вблизи них. В результате, как показали в своих исследованиях Р. К. Расцветаева, Н. В. Чуканов и С. М. Аксёнов (2012), в минералах группы эвдиалита осуществляются многообразные химические замещения по принципам как межатомного ($\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Sr}^{2+}$), так и кластерного изоморфизма. Например, в структуру одновременно входят избыточные катионы Na^+ и дополнительные комплексы $(\text{SiO}_4)^{4-}$, или плоский квадрат $(\text{Fe}^{2+}\text{O}_4)^{6-}$ может уступить своё место в структуре октаэдру $(\text{TiO}_4(\text{OH})_2)^{6-}$. Таких и других вариантов кластерных замещений в минералах группы эвдиалита множество.

В природе широко распространён гидроксилapatит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Известны его разновидности, обогащённые углеродом, и если приводить его состав в виде смеси оксидов, то содержание в нём CO_2 может составлять 5–6 вес. %, при этом содержание H_2O тоже всегда выше нормы. И. Д. Борнеман-Старынкевич (1964) умозрительно предположила проявление в минерале структурных замещений по схеме $(\text{PO}_4)^{3-} \leftarrow (\text{CO}_3\text{OH})^{3-}$, т. е. замену одного тетраэдрического блока на другой. Позднее О. В. Франк-Каменецкая и А. Б. Кольцов (Кольцов и др., 2000; Frank-Kamenetskaya et al., 2011) на основе рентгенометрических исследований показали, что происходит кластерное, по нашей терминологии, замещение $(\text{PO}_4)^{3-}$ на $(\text{CO}_3)^{2-}$, компенсация зарядов в кристаллической решётке осуществляется по одной из следующих схем:



Смешанные кристаллы, или твёрдые растворы

Кристаллы минералов и любых других химических соединений переменного состава называются смешанными кристаллами, или твёрдыми растворами.

В физической химии смешанные кристаллы, в которых атомы изоморфных примесей расположены только в узлах кристаллической решётки, относят к *твёрдым растворам первого рода*, или *замещения* (например, рубин, изумруд, берилл, плагиоклаз, оливин, колумбит). Смешанные кристаллы с точечными дефектами относят к *твёрдым растворам второго рода*. Среди них выделяют *твёрдые растворы вычитания и внедрения*. Это, соответственно, приведённые выше примеры сфалерита с индием и аметиста. Теоретический анализ существа твёрдых растворов дан В. С. Урусовым (1987). Хороший обзор этих явлений представлен в учебном пособии В. И. Петькова и Е. Ю. Гудзинской (2010).

Пределы химических замещений

По степени совершенства выделяют следующие типы изоморфизма:

1. *Неограниченный (совершенный или полный) изоморфизм*, при котором возможна полная замена одних ионов другими в кристаллической решётке минералов. Например, в группе оливины минералы могут иметь крайние составы — форстерит $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$ и фаялит $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$ — и любой промежуточный состав.

2. *Ограниченный (или несовершенный) изоморфизм*, когда в кристаллической решётке минерала отдельные атомы или ионы могут замещаться другими атомами или ионами до определённого предела, дальше которого замещение уже становится невозможным. На диаграммах составов таких бинарных (тройных или более сложных) минералов имеются разрывы.

Кластерный (блочный) изоморфизм обычно является ограниченным. После определённого предела минерал приобретает принципиально иную структуру. Происходит переход к явлению *блочной сборки структур минералов (полисоматизму)*.

4. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛА И ЗАПИСЬ ЕГО РЕЗУЛЬТАТОВ

Химический анализ минерала

Аналитические методы химии разнообразны, постоянно развиваются. Всё более совершенствуется аппаратура, удобная, хотя сложная и дорогая, позволяющая выполнять большинство количественных химико-аналитических определений непосредственно в зерне, в его любой точке. Полный обзор методов аналитической химии можно найти в 3-томной «Аналитической химии» (2010) Л. Н. Москвина и др.

Классический количественный химический анализ минерала обычно выполняется путём комбинирования разных методов. Для этого единую пробу (растёртую в порошок) разделяют на несколько частей (навесок). В каждой из них проводят свои аналитические определения.

По имеющимся методикам наибольшее число определений производят в одной или нескольких частях (навесках) исходной пробы, переводя их в раствор. В зависимости от минерала это может быть его прямым растворением в воде или в воде с добавлением кислот или щелочей. Силикаты и некоторые другие минералы сначала приходится сплавлять с содой или иными веществами, чтобы получить воднорастворимый пламень. В полученном растворе проводят определения химических элементов методами осаждения и взвешивания осадка, титрования, квалитметрии, фотометрии пламени, атомной абсорбции и др. Во многих современных лабораториях определения проводят непосредственно в исходном порошке методом рентгеноспектрального или рентгенофлюоресцентного анализа.

Отдельную навеску используют для того, чтобы разделить суммарное содержание Fe, определённое в общей пробе, на количество Fe^{2+} и Fe^{3+} . Используются разные методы (химические и физические). Это же относится к разделению Mn по его разным валентным формам.

Особую отдельную навеску используют так. Её взвешивают ($P_{исх}$) и нагревают до $110^{\circ}C$, снова взвешивают (P_1), прокаливают и опять взвешивают (P_2). Разница ($P_{исх} - P_1$) обычно соответствует гигроскопической влаги (воде), накопившейся в порошке минерала. В результатах анализа эту цифру (в весовых процентах) обозначают как H_2O^{-110} или H_2O^{-} .

Разницу ($P_{исх} - P_1 - P_2$) обозначают как ППП (потери при прокаливании, вес. %). ППП связаны с удалением из структуры минерала молекулярной воды H_2O , гидроксильных группировок OH^{-} , комплексов H_3O^{+} , NH_4^{+} , $(CO_3)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(S_2)^{2-}$, ионов F, Cl. Однако одновременно с прокаливанием происходит окисление Fe и Mn, т. е. вес пробы, наоборот, несколько возрастает.

Газ, выделяющийся при прокаливании пробы, анализируют на его составляющие. По специальным методикам определяют количество именно H_2O («прямой» воды). Также есть способы получения цифр для Cl, F, CO_2 . В этом случае вместо ППП указывают отдельные результаты для CO_2 , F, Cl, H_2O^{+} .

Микрозондовый количественный химический анализ был впервые применен к изучению состава минералов в 1960-х гг. (Булах и др., 2001). Сейчас это главный приём в аналитической химии минералов. Комбинируются вместе разные методы.

Собственно микрозондовые определения минерала выполняют в его зерне в шлифе горной породы или руды, или в искусственном препарате. Объект изучают в электронном микроскопе. Затем в выбранных точках определяют состав минерала с помощью микрозондов разного принципа действия и разной конструкции — возбуждают характеристическое излучение атомов и регистрируют его интенсивность в специальных детекторах. Таким способом в прямом эксперименте устанавливают содержание индивидуальных химических элементов в минерале. Аппаратура разных фирм имеет разную физическую основу действия и постоянно совершенствуется.

С помощью микрозондов пока ещё не удаётся определять содержание в минерале самых лёгких химических элементов — H, Li, Be, B, C, N. Поэтому микрозондовый анализ дополняют методами классической аналитической химии. Для этого сплавляют пробу, переводят её в раствор и т. д. Так же в отдельных пробах разделяют Fe^{2+} и Fe^{3+} ; Mn^{2+} , Mn^{4+} и Mn^{6+} , определяют количество H_2O и т. д. Кислород тоже не могут определить прямо. Как итог, сумма фактических цифр прямого анализа почти всегда значительно меньше 100 %. Содержание кислорода рассчитывают на основе принятого исследователем постулата о кристаллохимической сущности минерала. Например, если анализировалось кислородное соединение, все определения начинаются, как обычно, с фиксации характеристического излучения атомов и определения их содержания в пробе. Затем полученные атомные проценты автоматически пересчитываются на весовые проценты оксидов — это заложено в компьютерную программу обработки прямых результатов. Как итог, сумма микрозондового анализа становится равной 100 %.

Формы записи результатов анализа

Результаты химического анализа минерала, каким бы методом он не был выполнен, выдаются из лаборатории в виде массовых процентов. В англоязычной литературе используется термин weight %, весовой процент. Мы отдаём ему предпочтение.

Химический состав самородных элементов, сульфидов, фторидов и т. п. соединений записывают в весовых процентах атомов (табл. 4). Цифры химического состава оксигалогенидов приводят в процентах атомов и оксидов, причём кислород может быть указан в свободной форме или в оксидах. Химический состав силикатов, карбонатов, сульфатов и других кислородных соединений записывают в весовых процентах оксидов. Проценты фтора, хлора, йода относят к атомной форме F, Cl, I.

Запись «нераств. ост.» (табл. 5) указывает на то, что анализ минерала производился из раствора, но часть его пробы не растворилась, например, за счёт вростков кварца; «следы» (табл. 6) — на пороговое (по отношению к чувствительности метода) содержание данного компонента; ППП (табл. 6) — нерасшифрованные потери при прокаливании. Прочерки могут иметь разный смысл: в табл. 5 и 6 они указывают на отсутствие сведений в цитируемом нами литературном источнике.

В табл. 4–6 сумма цифр при классическом анализе близка к 100 %. Простым критерием полноты и мерой качества выполненного количественного анализа минерала является то, что эта сумма должна находиться в пределах 99,50 — 100,25 %. Фактическая достоверность получаемых цифр, доверительные интервалы и другие показатели качества анализа здесь не рассматриваются. По отношению к старым методам аналитической химии они приведены в специальном учебном пособии (Булах и др., 1995).

При микрозондовом анализе сумма цифр бывает заметно меньше 100 %. Во взятых примерах это 92,26 % для карасугита; 81,28 % для ангарфита; 31,27 % для пенобсквисита; 88,34 % для шкатулкалита и 82,52 % для хиллсхаймита. Её дополняют до 100% путём определения компонентов в дополнительных пробах, это относится к литию, бору, бериллию, H_2O . В приведённых примерах цифры для V_2O_5 и H_2O были просто арифметически рассчитаны, чтобы подогнать сумму к 100 %.

Таблица 4. Примеры записи цифр химического состава сульфидов, галогенидов, оксигалогенидов (вес. %)

1	Классические анализы			Микрозондовые анализы		
	2	3	4	5	6	7
Халькопирит	Бурнонит	Криолит	Надорит	Манганоквадратит	Карасугит	Рамсейит
<i>Результаты химико-аналитических определений</i>						
Ag	Pb	Na	Pb	Pb	K	PbO
0,03	43,62	32,56	50,69	2,37	0,33	91,63
Cu	Cu	Al	Sb	Ag	Na	F
34,90	12,95	13,07	31,21	29,69	0,43	3,53
Fe	Fe	F	Cl	Cu	Al	Cl
30,00	0,74	54,15	8,15	0,91	9,13	7,15
S	Sb		H ₂ O	Sb	Ca	
34,40	22,22		0,67	4,89	13,05	
Se	As			As	Sr	
0,01	0,03			18,91	29,12	
	Mn			Mn	F	
	S			15,28	40,20	
				S		
				27,67		
				Se		
				0,01		
				Fe		
				0,01		
				Zn		
				0,01		
				Bi		
				0,02		
Сумма	Сумма	Сумма	Сумма	Сумма	Сумма	Сумма
99,34	100,34	99,78	90,72	99,77	92,26	102,31
						O=F ₂ ,Cl ₂
						3,23
						Сумма
						99,08
<i>Непрямые данные</i>						
					O **	7,05
					H **	0,44
					Сумма	99,75

Примечания. 1 — халькопирит CuFeS₂ (Минералы, 1960); 2 — бурнонит PbCu(SbS₃) (Минералы, 1960); 3 — криолит Na₃AlF₆ (Минералы, 1963); 4 — надорит PbSbClO₂ (Минералы, 1963); 5 — манганоквадратит AgMnAs₃ (Bonazzi et al., 2012); 6 — карасугит SrCaAlF₆(OH) (Petersen et al., 1995); 7 — рамсейит [Pb₂OF]Cl (Turner et al., 2012).

* Количество кислорода рассчитано для PbO и Sb₂O₃; ** у авторов способ вычисления не указан.

Поправки на фтор, хлор, серу

В табл. 5 и 6 имеются строки «сумма₁», «поправка O = F₂ (Cl₂)» и «сумма₂». В них первая сумма всегда больше, вторая меньше её на величину поправки. Так, для апатита (табл. 5) имеем: 102,14–1,56 = 100,58. Дело в том, что все результаты анализа даны в форме оксидов, а в реальности, т. е. в структуре минерала, некоторая часть катионов координирована не кислородом, а фтором. Значит, давая всё в форме оксидов, мы завышаем количество кислорода, потом отдельно определяем фактическое содержание в минерале фтора и, как результат, общая сумма оказывается более 100%. Это же относится к кислородным минералам с хлором и серой в их составе, например, к содалиту Na₈(AlSiO₄)₆Cl₂ и гельвину Mn₄(BeSiO₄)₃S.

Таблица 5. Примеры записи цифр химического состава фосфатов и боратов (вес. %)

Компоненты	Классические анализы		Микронзондовые анализы	
	Фторапатит	Флюоборит	Ангарфит	Пенобсквисит
	1	2	3	4
<i>Результаты химико-аналитических определений</i>				
SiO ₂	–	0,45	–	–
Al ₂ O ₃	0,24	0,90	–	–
Fe ₂ O ₃	0,63	0,81	37,36	–
Mn ₂ O ₃	–	–	1,79	–
CaO	55,16	–	–	17,27
MgO	–	61,65	4,76	1,82
FeO	0,14	–	–	7,48
MnO	0,12	0,05	–	0,23
Na ₂ O	–	–	2,69	–
B ₂ O ₃	–	17,90	–	Не опр.
P ₂ O ₅	41,30	–	34,68	–
CO ₂	0,50	1,36	–	–
F	3,67	9,30	–	–
Cl	0,09	–	–	5,77
H ₂ O	0,01	10,78	Не опр.	Не опр.
Нераств. ост.	0,28	–	–	–
Сумма₁	102,14	103,20	81,28	32,57
Поправка O=F ₂ , Cl ₂	–1,56	–3,92	–	–1,30
Сумма₂	100,58	99,28	–	31,27
<i>Непрямые данные</i>				
B ₂ O ₃	–	–	–	48,50*
H ₂ O	–	–	14,63**	19,52*
Сумма	–	–	95,91	99,29

Примечания. 1 — фторапатит Ca₅(PO₄)₃F (Дэна и др., 1954); 2 — флюоборит Mg₅(BO₃)₂F (Дэна и др., 1953); 3 — ангарфит NaFe³⁺(PO₄)₄(OH)₄·H₂O (Kampf et al., 2012); 4 — пенобсквисит Ca₂Fe(B₉O₁₃(OH)₆)Cl·4H₂O (Grice et al., 1996).

* Авторы указывают: вычислено; ** авторы указывают: по структурным данным.

Таблица 6. Примеры записи цифр химического состава силикатов (вес. %)

Компоненты	Классические анализы		Микрозондовые анализы	
	Цоизит	Титанит	Шкатулкалиит	Хиллесхаймит
	1	2	3	4
<i>Результаты химико-аналитических определений</i>				
Nb ₂ O ₅	–	0,64	21,93	–
SiO ₂	39,09	29,95	35,70	52,94
TiO ₂	Не обн.	38,02	11,12	–
ZrO ₂	–	0,18	–	–
Al ₂ O ₃	33,03	0,98	0,24	15,54
Fe ₂ O ₃	1,88	0,95	0,07	–
FeO	0,23	0,25	–	2,41
MnO	0,18	0,06	1,70	–
MgO	–	0,17	–	2,14
CaO	23,65	26,17	0,44	2,90
BaO	–	–	–	2,20
SrO	–	0,73	0,46	–
Na ₂ O	Следы	1,39	16,14	0,24
K ₂ O	Следы	0,02	–	4,15
H ₂ O ⁺	–	0,56	Не опр.	Не опр.
F	–	0,36	0,94	–
ППП	2,38	–	–	–
H ₂ O ⁻	–	0,22	–	–
Сумма₁	100,44	100,65	88,74	82,52
Поправка O=F ₂	–	-0,15	-0,40	–
Сумма₂	–	100,50	88,34	–
<i>Непрямые данные</i>				
H ₂ O	–	–	11,66*	19,14**
Сумма	–	–	100,00	101,66

Примечания. 1 — цоизит Ca₂Al₃(SiO₄)(Si₂O₇)O(OH) (Минералы, 1972); 2 — титанит CaTi(SiO₄)O (Минералы, 1972); 3 — шкатулкалиит Na₁₀MnTi₃Nb₃(Si₂O₇)₆(OH)₂·12H₂O (Меньшиков и др., 1996); 4 — хиллесхаймит (K,Ca,□)₂(Mg, Fe, Ca, □)₂[(Si, Al)₁₃O₂₃(OH)₆](OH)·8H₂O (Чуканов и др., 2012).

* У авторов указано: рассчитано; ** у авторов указано: по структурным данным.

Для подсчёта поправок процентное содержание фтора множат на коэффициент 0,421, хлора — на 0,226, серы — на 0,499. Так, для шкатулкалиита (табл. 6) имеем: 0,94 · 0,421 = 0,395 ≈ 0,40. Проверяем для рамсейита (табл. 4): 3,53 · 0,421 + 7,15 · 0,226 = 1,486 + 1,616 = 3,102 ≈ 3,10 (цифра 3,23 в таблице содержит ошибку). Заметим, что для криолита и карасугита поправка на фтор не вводится, так как для всех компонентов все результаты анализа приведены для атомов.

5. ТИПЫ ФОРМУЛ И ПРИНЦИП ИХ РАСЧЁТА

Способы записи формул

Исторически сложились разные способы записи формул минералов. Перечислим главные из них:

– в виде смеси оксидов или других бинарных компонентов, например, для шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, для магнетита $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, для малахита $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, для ортоклаза $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, для халькопирита $\text{CuS} \cdot \text{FeS}$;

– в виде структурно-химических формул, например, для шпинели MgAl_2O_4 , для магнетита FeFe_2O_4 , для малахита $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, для ортоклаза $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, для халькопирита CuFeS_2 . Такие формулы наиболее удобны в общих минералогических справочниках и в учебной литературе;

– в виде кристаллохимических формул разной детальности, например, для шпинели $\text{Mg}^{2+[\text{IV}]}\text{Al}^{3+[\text{VI}]}\text{O}_4$, для магнетита $\text{Fe}^{3+[\text{IV}]}\text{Fe}^{2+[\text{VI}]}\text{Fe}^{3+[\text{VI}]}\text{O}_4$. Здесь показаны валентность и координационное число атомов. Видно, что эти два минерала с внешне подобными друг другу простейшими структурно-химическими формулами характеризуются разным расселением атомов по узлам кристаллической решётки. Разные скобки в формулах показывают тип структуры минерала. Например, запись формул ортоклаза $\text{K}\{\text{AlSi}_3\text{O}_8\}$ и форстерита $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ указывает (тому, кто знает эту систему обозначений) на то, что ортоклаз является минералом каркасной структуры, а форстерит — островной. Также можно отразить в формулах характер химических связей: для кварца $\text{Si}^{\uparrow\uparrow\uparrow}\text{O}^{\downarrow-}_2$, для кальцита $\text{Ca}^{2+}(\text{C}^{\uparrow\uparrow\uparrow}\text{O}^{\downarrow-}_3)^{2-}$, для форстерита $\text{Mg}^{2+}_2[\text{Si}^{\uparrow\uparrow\uparrow}\text{O}^{\downarrow-}_4]^{4-}$; здесь стрелки обозначают ковалентную связь. Таким образом, в формулах можно отразить любой комплекс сведений о кристаллохимических особенностях минерала;

– в виде ранговых формул Т. Г. Петрова. В них символы химических элементов выписываются в порядке, отвечающем убыванию их атомных процентов в составе минералов. Рассмотрим это для минералов теоретического состава. Их ранговые формулы обычно просты. Так, у кварца это OSi , у кальцита — $\text{OC}=\text{Ca}$ (Ca и C имеют один и тот же атомный процент, в таких случаях первым записывается тот элемент, который имеет меньший атомный номер в таблице Менделеева), для ортоклаза $\text{OSiAl}=\text{K}$, для форстерита OMgSi . Ранговые формулы, составленные по реальным результатам химического анализа, более сложны. Так, для форстерита одной из проб она имеет следующий вид: OMgSiFeMnCaTiZnAl (обычно ограничиваются десятью химическими элементами). Ранговые формулы дают возможность расположить все реальные составы минералов в едином порядке — так построен специальный справочник (Петров, Краснова, 2010), позволяющий быстро найти название минерала по его составу. Однако встречаются совпадения. Например, гематит Fe_2O_3 и магнетит FeFe_2O_4 теоретического состава имеют одну и ту же ранговую формулу OFe , точно так же у альбита $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ и жадеита $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ тоже единая ранговая формула $\text{OSiNa}=\text{Al}$. В этом случае выбор названия минерала уточняют с помощью специально вычисляемых показателей меры сложности его состава (статистической энтропии и анэнтропии).

Таким образом, существуют разные способы написания формул и, соответственно, разные формулы для одного и того же минерала. Каждая имеет свой смысл и назначение, каждая уместна

в своём контексте. В будущем появятся новые способы их записи. Сейчас в минералогии, как правило, используются структурно-химические формулы. Обычно в тексте, не требующем терминологической строгости, их называют химическими формулами минералов или ещё проще — формулами минералов. Мы используем в них только круглые скобки.

Правила написания формул минералов

При написании формул минералов придерживаются следующих правил:

1. Сначала выписываются катионы, затем анионы или анионные радикалы. Например, ZnS для сфалерита, $NaCl$ для галита, $Mg_2(SiO_4)$ для форстерита. Комплексные анионы выделяются скобками. Также в скобках указывается состав цепочек, лент, листов и каркаса в минералах с соответствующими мотивами кристаллических структур. Например, для альбита $Na(AlSi_3O_8)$.

2. Катионы, занимающие разную структурную позицию, обычно приводят в порядке убывания их координационного числа. Например, $Ca_2Mg_5(Si_8O_{22})(OH)_2$. Ионы кальция имеют координационное число 8, магния — 6. Но отклонений много. Так, формулу берилла традиционно пишут $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$, хотя Be имеет координационное число 4, а алюминий — 6.

3. Катионы, занимающие одну и ту же структурную позицию, заключают в скобки. Внутри них катионы располагают в порядке убывания их содержания (коэффициента в формуле). Коэффициент за скобкой равен сумме коэффициентов внутри скобки, но для идеальных формул минералов (конечных членов изоморфных рядов) его, как правило, не приводят. Пример — формулу рибекита часто записывают так: $Na_2(Fe^{2+}_3Fe^{3+}_2)(Si_8O_{22})(OH)_2$.

4. Анионы, занимающие разную структурную позицию, формально записывают обычно в таком порядке:

- комплексные анионы $(PO_4)^{3-}$, $(SiO_4)^{4-}$, $(Si_2O_7)^{6-}$, $(AsO_4)^{3-}$ пишутся сразу вслед за катионами;
- если анионов несколько, их располагают в порядке уменьшения их коэффициента. Например, для тетраэдрита $Cu_{12}(SbS_3)_4S$, для содалита $Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2$, для везувиана $Ca_{19}Al_{10}Mg_3(SiO_4)_{10}(Si_2O_7)_4(OH)_{10}$ (гидроксильные группы обычно пишутся после комплексных анионов).

5. Число молекул кристаллизационной воды обычно указывается в конце формулы, через точку. Например, для гипса $Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$. Иногда её помещают вслед за катионом, вокруг которого она располагается в структуре минерала, например $(Ca \cdot 2H_2O)(SO_4)$ для того же гипса.

Формулы минералов должны отвечать принципу электронейтральности, или сбалансированности зарядов.

Идеальные структурно-химические формулы минералов

Каждому минералу приписывается своя идеальная структурно-химическая формула, например $Ca(CO_3)$ — для кальцита, $Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2$ — для содалита, $Ca_{19}Al_{10}Mg_3(SiO_4)_{10}(Si_2O_7)_4(OH)_{10}$ — для везувиана и т. д. Они отвечают теоретически чистым химическим веществам (минералам).

Формула минерала по результатам конкретного анализа

Поскольку минералы имеют переменный состав, их формулы могут отличаться от идеальных. Известно, что сфалерит содержит в своём составе железо. Поэтому он может иметь разный состав, например $(Zn_{0,80}Fe_{0,20})_{\Sigma=1,00}S$. В скобках указаны атомы одной структурной позиции, они располагаются в порядке убывания коэффициентов. Точно так же формула берилла $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ из какой-то конкретной пробы может быть такой: $Be_3(Al_{1,85}Cr_{0,15})_{\Sigma=2,00}(Si_6O_{18})$. Атомы хрома занимают ту же структурную позицию, что и алюминий. Идеальная структурно-химическая формула диопсида $CaMg(Si_2O_6)$, а формула некоторого реального образца — $(Ca_{0,92}Na_{0,08})_{\Sigma=1,00} \times (Mg_{0,70}Fe_{0,22}Al_{0,08})_{\Sigma=1,00}(Si_2O_6)$. Такие формулы в англоязычной литературе последних лет стали называть неудачно, на наш взгляд, эмпирическими (англ.: empirical), т. е. выведенными по результатам анализа (эксперимента).

Соотношение весовых процентов и коэффициентов в формуле

Как уже отмечалось, результаты химического анализа минерала почти всегда приводятся в весовых процентах. Формулы показывают соотношение атомного количества химических элементов в минерале. Поясним взаимосвязь этих цифр на следующих примерах.

Пример 3. Соединения типа AX. У троилита FeS, сфалерита ZnS, киновари HgS соотношение А:Х всегда 1:1. Поэтому их состав в атомных процентах одинаков (верхний ряд цифр). Но атомная масса (вес) Fe, Zn, Hg различна (соответственно 55,845; 65,39; 200,58). Поэтому различен и их весовой процент (нижний ряд цифр):

Троилит	Сфалерит	Киноварь
Fe – 50,0; S – 50,0	Zn – 50,0; S – 50,0	Hg – 50,0; S – 50,0
Fe – 63,6; S – 36,4	Zn – 67,1; S – 32,9	Hg – 86,2; S – 13,8

Пример 4. Соединения типа AB₂X₄. Такую формулу имеют минералы группы шпинели, например это MgAl₂O₄ у собственно шпинели. Соотношение атомных процентов всегда 1:2:4 (табл. 7). Если запишем состав в виде смеси оксидов, получим XO·Y₂O₃ или MgO·Al₂O₃. Соотношение молекулярных процентов во всех минералах группы шпинели всегда 1:1. Если же использовать весовые проценты оксидов, цифры будут разными (табл. 8).

Таблица 7. Состав минералов группы шпинели, ат. %

Минерал	Формула	Содержание					
		Mg	Fe ²⁺	Al	Cr	Fe ³⁺	O
Шпинель	MgAl ₂ O ₄	14,3		28,6		57,1	
Магнезиохромит	MgCr ₂ O ₄						
Хромит	Fe ²⁺ Cr ₂ O ₄						
Магнетит	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄						
Пропорция		1 : 2 : 4					
Число атомов в формуле		1		2		4	

Таблица 8. Состав минералов группы шпинели, AB₂O₄, вес. %

Минерал	Формула	Содержание				
		MgO	FeO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Шпинель	MgAl ₂ O ₄ = MgO·Al ₂ O ₃	28,2	–	71,8	–	–
Магнезиохромит	MgCr ₂ O ₄ = MgO·Cr ₂ O ₃	20,9	–	–	79,1	–
Хромит	FeCr ₂ O ₄ = FeO·Cr ₂ O ₃	–	32,1	–	67,9	–
Магнетит	FeFe ₂ O ₄ = FeO·Fe ₂ O ₃	–	31,0	–	–	69,0

Пример 5. Переход от весовых процентов к атомным. Принцип перехода покажем с помощью вычислений для троилита, сфалерита, киновари. Сначала разделим весовые проценты на атомные веса:

- для троилита: Fe – 63,6/55,845 = 1,14; S – 36,4/32,066 = 1,14; Fe/S = 1,
- для сфалерита: Zn – 67,1/65,39 = 1,03; S – 32,9/32,066 = 1,03; Zn/S = 1,
- для киновари: Hg – 86,2/200,58 = 0,43; S – 13,8/32,066 = 0,43; Hg/S = 1.

Из соотношения металл/сера очевидно, что во всех минералах атомные проценты металлов и серы одинаковы и составляют 50.

Методы перехода от весовых процентов к формуле минерала

Существуют разнообразные методики пересчёта цифр химического состава уже известного минерала на его формулу. Это, во-первых, расчёт формулы по числам атомов в элементарной ячейке, основанный на анализе химического состава минерала, определении его плотности и объёма элементарной ячейки. Он наиболее объективен, но несколько сложен. Во-вторых, это методы по кислороду, зарядам, части катионов и др., исходящие из того или иного заранее принятого постулата. Они более просты, удобны, но субъективны. Главные из практикуемых методик будут описаны ниже. Приёмы и пути поиска формулы нового минерала нами рассматриваться не будут.

Два простейших примера расчёта формул минерала

В качестве двух простейших примеров возьмём всё тот же сфалерит и простое кислородное соединение форстерит $Mg_2(SiO_4)$.

Пример 6. *Расчёт формулы сфалерита по сере.* Результаты химического анализа сульфидов приводятся в весовых процентах атомов (табл. 9). Постулируем: в формуле любого природного сфалерита (ZnS) число атомов серы должно быть обязательно равно 1,0.

Таблица 9. Расчёт коэффициентов в формуле сфалерита (пример 6)

Элемент	Вес. %	Атомный вес	Атомное количество	Коэффициент в формуле	Заряд
Fe	6,83	55,85	0,1223	0,12	0,24+
Mn	4,48	54,93	0,0816	0,08	0,16+
Zn	49,96	65,38	0,7641	0,75	1,50+
Cd	5,73	112,41	0,0510	0,05	0,10+
S	32,67	32,07	1,0187	1,00	2,00-
Сумма	99,67				

Примечание. Расчётная основа S = 1,00; общий делитель 1,0187.

Последовательность расчёта формулы:

1. Находим атомное количество элементов, разделив их содержание в весовых процентах на атомный вес. Так, для цинка $49,96/65,38 = 0,7641$. Полученное число имеет смысл до второго знака после запятой. Однако в промежуточных расчётах пишем числа до третьего или даже четвёртого знака, чтобы затем, в итогах вычислений, округлить их до второго знака после запятой.

2. Подсчитываем общий делитель — атомное количество серы (если есть примеси, изоморфно замещающие серу, то находят сумму атомных количеств этих примесей и серы) разделим на теоретическое число атомов серы в формуле минерала. Постулируется, что оно точно 1,0. Для нашего примера общий делитель $1,0187/1 = 1,0187$. Значит в этом примере одному атому соответствует число 1,0187.

3. Рассчитываем коэффициенты атомов в формуле минерала, разделив атомное количество на общий делитель. Так, для цинка $0,7641/1,0187 = 0,75$.

4. Проверим точность арифметических расчётов — вычислим сумму положительных и отрицательных зарядов; если ошибок нет, то они равны.

5. Запишем формулу минерала, указывая значения коэффициентов до второго знака после запятой. Объединяем в скобки химические элементы, занимающие одну и ту же структурную позицию, руководствуясь изложенными выше принципами изоморфизма, научной литературой о минерале и примерами в табл. 2 и 3. Отметим, что элементы, изоморфно замещающие цинк, записываются в скобках в порядке уменьшения их содержания. Таким образом, формула рассматриваемого сфалерита имеет вид $(Zn_{0,75}Fe_{0,12}Mn_{0,08}Cd_{0,05})_{\Sigma=1,00}S_{1,00}$.

Запишем для наглядности схемы изоморфизма, приняв за исходный состав ZnS: $0,12\text{Zn}^{2+} \leftarrow 0,12\text{Fe}^{2+}$; $0,08\text{Zn}^{2+} \leftarrow 0,08\text{Mn}^{2+}$; $0,05\text{Zn}^{2+} \leftarrow 0,05\text{Cd}^{2+}$. Очевидно, что во всех трёх случаях это простой изовалентный изоморфизм.

Пример 7. Расчёт формулы форстерита по обычному кислородному методу. Результаты химического анализа силикатов, как и других кислородных соединений, приводятся для оксидов, как бы входящих в состав минерала (реально входят атомы). Поэтому сначала необходимо найти молекулярное количество оксидов. Вначале постулируем: в формуле форстерита $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$ число атомов кислорода всегда должно быть равно 4,0, а число атомов в тетраэдрах — обязательно теоретическим, т. е. 1,0.

Таблица 10. Расчёт коэффициентов в формуле форстерита по обычному кислородному методу (пример 7)

Компонент	Вес. %	Молекулярный вес	Молекулярное количество	Атомное количество		Коэффициент	Заряд
				Катион	Анион		
SiO ₂	40,30	60,09	0,6708	0,6708	1,3416	0,992	3,968
TiO ₂	0,15	79,90	0,0019	0,0019	0,0038	0,003	0,012
Al ₂ O ₃	0,25	101,94	0,0024	0,0048	0,0072	0,007	0,021
FeO	10,26	71,85	0,1428	0,1428	0,1428	0,211	0,422
MnO	0,09	70,94	0,0013	0,0013	0,0013	0,002	0,004
MgO	48,60	40,32	1,2054	1,2054	1,2054	1,783	3,566
CaO	0,07	56,08	0,0012	0,0012	0,0012	0,002	0,004
Na ₂ O	0,04	61,98	0,0006	0,0012	0,0006	0,002	0,002
K ₂ O	0,03	94,20	0,0003	0,0006	0,0003	0,001	0,001
Сумма	99,79				2,7042	3,003	8,000

Примечание. Расчётная основа O = 4,00; общий делитель 0,6760.

Последовательность расчёта (табл. 10):

1. Рассчитаем молекулярное количество компонентов, разделив весовые проценты оксидов на их молекулярный вес.

2. Определяем атомное количество катионов: молекулярное количество каждого оксида умножим на число катионов в формуле оксида.

3. Определяем атомное количество кислорода: молекулярное количество каждого оксида умножим на число атомов кислорода в его формуле.

4. Находим сумму атомных количеств кислорода. Она равна 2,7042.

5. Находим общий делитель. Число атомов кислорода в формуле минерала идеально равно его теоретическому значению и обязательно является целочисленным, т. е. это 4,0. Теперь, разделив сумму атомного количества кислорода на 4, определим общий делитель. Для нашего примера $2,7042/4 = 0,6760$.

6. Рассчитаем значения коэффициентов катионов в формуле. Они есть частное от деления атомного количества катиона на общий делитель.

7. Как в примере со сфалеритом, объединяем в скобки химические элементы, занимающие одну и ту же структурную позицию, руководствуясь изложенными выше принципами изоморфизма и радиусами ионов (см. табл. 1), научной литературой о минерале и примерами в табл. 2 и 3. Это, конечно, не просто. Каждый минерал имеет свои ещё непознанные секреты.

8. Округляя значения коэффициентов до второго знака после запятой, записываем формулу: $(\text{Mg}_{1,78}\text{Fe}_{0,21})_{\Sigma=1,99}(\text{Si}_{0,99}\text{Al}_{0,01})_{\Sigma=1,00}\text{O}_{4,00}$.

9. Проверяем отсутствие ошибок в арифметике расчётов по суммам положительных и отрицательных зарядов. Они должны быть равными друг другу. Здесь 8,00+ и 8,00-. Всё вычислено формально верно. Но имеем Al в позициях Si, согласно одному из исходных постулатов, но не на

основе его фактического определения в этой структурной позиции. Нехватка атомов в позиции Mg отражает лишь систему расчётов.

Попытаемся написать схемы изоморфизма, приняв за исходный состав $Mg_2(SiO_4)$: $0,21Mg^{2+} \leftarrow 0,21Fe^{2+}$ — это простой изовалентный изоморфизм; $0,01Si^{4+} \leftarrow 0,01Al^{3+}$ — здесь нет компенсации валентностей (зарядов). Необходима проверка качества химического анализа минерала, если он одиночный, или статистически значимое повторение такой позиции алюминия, если имеется серия параллельных проб. Пока лишь можно принять к сведению формулу форстерита с такой позицией алюминия.

6. РАСЧЁТ ФОРМУЛ ПО ЧИСЛАМ АТОМОВ В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ МИНЕРАЛА

Известные минералоги М. Хей (1904–1984) и Х. Штрунц (1910–2006) в качестве основы для расчёта формулы взяли числа атомов, фактически содержащихся в элементарной ячейке минерала. Чтобы узнать эти числа, т. е. реальное наполнение элементарной ячейки, надо использовать результаты химического анализа минерала, значение его плотности и объём его элементарной ячейки, ничего заранее не постулируя в искомой формуле. Этот метод требует знания параметров элементарной ячейки и плотности минерала, это не всегда известно, а расчёты несколько сложны, поэтому он неоправданно мало используется в современной минералогии. Мы описываем его сначала на простейшем примере идеального по составу флюорита, затем приводим два более сложных расчёта.

Принципы вычислений

Для определения числа атомов каждого элемента в элементарной ячейке минерала сначала необходимо определить массу его элементарной ячейки и массу всех химических элементов, содержащихся в элементарной ячейке минерала.

Масса элементарной ячейки минерала (в граммах) определяется по формуле

$$M_{\text{э.я}} = V_{\text{э.я}} \cdot 10^{-24} d,$$

где $V_{\text{э.я}}$ и d — экспериментально определенные объём элементарной ячейки минерала (см^3 ; поскольку $1 \text{ \AA} = 10^8 \text{ см}$, то $1 \text{ \AA}^3 = 10^{-24} \text{ см}^3$) и его плотность (г/см^3) соответственно.

Массу химического элемента i в элементарной ячейке рассчитываем по уравнению

$$m_i = \frac{C_i M_{\text{э.я}}}{S} = \frac{C_i V_{\text{э.я}} \cdot 10^{-24} d}{S},$$

где m_i — масса химического элемента i в элементарной ячейке, г; C_i — концентрация элемента i в минерале, вес. %; S — сумма химического анализа минерала, вес. %.

Определим теперь число атомов элемента i в элементарной ячейке минерала (k_i). Для этого разделим массу элемента в элементарной ячейке минерала (m_i) на его атомную массу в граммах. Поскольку атомная единицы массы (а.е.м.) равна $1,6605 \cdot 10^{-24}$ г, число атомов химического элемента в элементарной ячейке минерала

$$k_i = \frac{m_i}{A_i \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24}} = \frac{C_i V_{\text{э.я}} \cdot 10^{-24} d}{S A_i \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24}} = \frac{C_i V_{\text{э.я}} d}{S A_i \cdot 1,6605}.$$

где A_M — атомная масса химического элемента.

Преобразуем последнее уравнение:

$$k_i = \left(\frac{C_i}{A_M} \right) \left(0,60234 \frac{V_{\text{э.я}} d}{S} \right).$$

Поскольку первый множитель в последнем уравнении равен атомному количеству элемента в минерале, а второй является постоянной для данного минерала величиной, то уравнение для расчета числа атомов в элементарной ячейке минерала будет иметь вид

$$k_i = (\text{атомное количество элемента}) \times (\text{ОМ} — \text{общий множитель}),$$

где $\text{ОМ} = 0,60234 \frac{V_{\text{э.я}} d}{S}$.

Примеры расчёта формул по числам атомов в элементарной ячейке

Пример 8. Расчёт формулы флюорита по числам атомов в элементарной ячейке. Исходными данными являются химический анализ флюорита (табл. 11, столбцы 1, 2), его плотность, параметр a_0 элементарной ячейки, число формульных единиц z в одной элементарной ячейке.

Таблица 11. Расчёт коэффициентов в формуле флюорита по числам атомов в элементарной ячейке ($a_0 = 5,463 \text{ \AA}$; $d = 3,181 \text{ г/см}^3$; $z = 4$) (пример 8)

Компонент	Весовой %	Атомный вес	Атомное количество	Число атомов в элементарной ячейке	Коэффициент	Заряд
1	2	3	4	5	7	8
Ca	51,33	40,08	1,2807	4,00	1,00	2,00+
F	48,67	19,00	2,5615	8,00	2,00	2,00-
Сумма	100,00					0

Примечание. Расчётная основа — содержимое элементарной ячейки. Общий множитель — 3,1239.

Последовательность расчётов следующая:

1. Определяем атомные количества кальция и фтора, разделив содержание каждого элемента в весовых процентах на его атомный вес (столбец 4).
2. Рассчитываем общий множитель по формуле

$$\text{ОМ} = 0,60234 \frac{V_{\text{э.я}} d}{S},$$

где V_0 — объём, Å^3 ; d — плотность, г/см^3 ; S — сумма анализа.

Для нашего флюорита

$$\text{ОМ} = 0,60234 \frac{(5,463)^3 \cdot 3,181}{100,00} = 3,1239.$$

3. Определяем число атомов кальция и фтора в элементарной ячейке, умножая атомное количество ионов на общий множитель (столбец 5).

4. Чтобы получить коэффициенты в формуле, делим число атомов на число z и записываем формулу: $\text{Ca}_{1,00}\text{F}_{2,00}$.

5. Проверяем верность арифметических действий по зарядам (столбец 8).

Пример 9. Расчёт формулы граната по числам атомов в элементарной ячейке. В качестве более сложного примера рассчитаем формулу минерала группы граната. Химический анализ минерала, его плотность и параметр элементарной ячейки приведены в табл. 12. Минерал кристаллизуется в кубической сингонии, поэтому $V_0 = a_0^3$.

Таблица 12. Расчёт коэффициентов в формуле гроссуляра по числам атомов в элементарной ячейке (Дир и др., 1965, табл. 16, ан. 9) ($a_0 = 11,75 \text{ \AA} = 11,75 \cdot 10^{-8} \text{ см}$; $d = 3,88 \text{ г/см}^3$; $z = 8$) (пример 9)

Компонент	Вес. %	Молекулярный вес	Молекулярное количество	Атомное количество		Число атомов в элементарной ячейке	Коэффициент	Заряд
				Катион	Анион			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	37,47	60,09	0,6236	0,6236	1,2471	23,540	2,942	11,770+
TiO ₂	0,39	79,90	0,0049	0,0049	0,0098	0,184	0,023	0,092+
Al ₂ O ₃	17,41	101,94	0,1708	0,3416	0,5124	12,895	1,612	4,835+
Fe ₂ O ₃	7,15	159,70	0,0448	0,0895	0,1343	3,380	0,423	1,268+
FeO	14,62	71,85	0,2035	0,2035	0,2035	7,681	0,960	1,920+
MnO	0,88	70,94	0,0124	0,0124	0,0124	0,468	0,059	0,117+
MgO	2,75	40,32	0,0682	0,0682	0,0682	2,575	0,322	0,644+
CaO	19,76	56,08	0,3524	0,3524	0,3524	13,302	1,663	3,325+
Сумма	100,43							23,972+
O ²⁻					2,5400	95,887	11,986	23,972-

Примечание. Расчётная основа — содержимое элементарной ячейки; общий множитель — 37,7506.

1. Рассчитываем молекулярное количество компонентов: весовые проценты оксидов разделим на их молекулярный вес (табл. 12, столбец 4).

2. Определяем атомное количество катионов: молекулярное количество каждого оксида умножим на число катионов в формуле оксида (столбец 5).

3. Определяем атомное количество анионов (в данном примере кислорода): молекулярное количество каждого оксида умножим на число атомов кислорода в его формуле (столбец 6).

4. Рассчитываем значение общего множителя:

$$OM = 0,60234 \frac{(11,75)^3 \cdot 3,88}{100,43} = 37,7506.$$

5. Рассчитываем числа атомов в одной элементарной ячейке (столбец 7).

6. Чтобы получить коэффициенты в формуле, делим числа атомов в элементарной ячейке на число z (столбец 8). Округлим коэффициенты в формуле до второго знака после запятой:



7. Проверяем верность арифметических действий по зарядам (столбец 9).

Напишем схемы изоморфизма, приняв за исходный состав $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{O}_{12})$. В первой позиции все замещения кальция относятся к простому изовалентному изоморфизму: $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Fe}^{2+}$ (Mg, Mn). Такими же являются замещения $0,42\text{Al}^{3+} \leftarrow 0,42\text{Fe}^{3+}$ и $0,02\text{Si}^{4+} \leftarrow 0,02\text{Ti}^{4+}$. В тетраэдрах остаётся $0,04\text{Al}^{3+}$, которое не вписывается в эти схемы. Что это — причуда расчётов, погрешность химического анализа или факт — предмет специального исследования.

Пример 10. Расчёт формулы фторапатита по числам атомов в элементарной ячейке. Теоретическая формула фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. На этом примере покажем особенности пересчётов для фтор-хлор-гидроксилсодержащих минералов. Исходные данные (Chang et al., 1998, табл. 39, ан. 11): химический анализ минерала (табл. 13, столбцы 1, 2), его плотность и параметры элементарной ячейки, число формульных единиц в одной элементарной ячейке $z = 2$. Число формульных

Таблица 13. Расчёт числа атомов в элементарной ячейке апатита и вывод его формулы (Chang et al., 1998, табл. 39, ан. 11) ($a_0=9,41 \text{ \AA}$; $c_0=6,88 \text{ \AA}$; $V_0=527,58 \text{ \AA}^3$; $d=3,205 \text{ г/см}^3$, $z=2$) (пример 10)

Компонент	Вес. %	Молекулярный вес	Молекулярное количество	Атомное количество		Число атомов в элементарной ячейке		Заряды		Коэффициент
				Катион	Анион	Катион	Анион	+	-	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CaO	54,96	56,08	0,9800	0,9800	0,9800	10,020		20,040		5,010
P ₂ O ₅	42,10	141,95	0,0296	0,5932	1,4829	6,065		30,325		3,032
F	3,74	19,00	0,1968		0,1968		2,013		2,013	1,006
Cl	0,11	35,45	0,0031		0,0031		0,032		0,032	0,016
H ₂ O ⁺	0,30	18,02	0,0167	0,0334	0,0167	0,340		0,340		0,170
H ₂ O ⁻	0,07									
O ²⁻							24,329		48,658	12,165
Сумма	101,28				2,6795			50,705	50,703	
O = F ₂	-1,575				0,0984					
O = Cl ₂	-0,025				0,0016					
Сумма	99,68				2,5796		26,374			

Примечание. Расчётная основа — содержимое элементарной ячейки; общий множитель — 10,224.

единиц z указано для каждого минерала в справочниках, рентгенометрических определителях и картотеках.

1. Сначала вычисления (табл. 13, столбцы 1–6) проводим так же, как в примере 9 (см. табл. 12).
2. По формуле (3) вычисляем объём элементарной ячейки:

$$V_0 = 9,41^2 \cdot 6,88 \cdot 0,8660 = 527,58 \text{ \AA}^3.$$

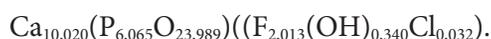
3. Исправляем сумму анализа (99,68) на примесь механических фаз. В данном случае это гигроскопическая вода H₂O⁻. Получим 99,68 – 0,07 = 99,61.

4. Рассчитываем значение общего множителя:

$$OM = 0,60234 \frac{527,58 \cdot 3,205}{99,61} = 10,224.$$

Здесь 99,61 отвечает сумме анализа (99,68) за вычетом компонентов примесных фаз (в данном случае это 0,07 — гигроскопическая влага, H₂O⁻).

5. Умножаем атомное количество катионов и анионов (столбцы 5 и 6) на 10,224 и получаем числа атомов в элементарной ячейке изучаемого апатита (столбцы 7 и 8):



Поясним, как получено число атомов кислорода. Вначале из суммы атомных количеств анионов (2,6795) вычитаем поправки на фтор ($0,1968/2=0,0984$) и хлор ($0,0031/2=0,0016$). Получаем 2,5796. Умножив 2,5796 на 10,224, получим число атомов кислорода в элементарной ячейке минерала ($2,5796 \cdot 10,224=26,374$). Оно будет завышено относительно истинного числа атомов на сумму чисел атомов фтора и хлора.

Таким образом, общее число атомов кислорода в элементарной ячейке изученного минерала будет равно: $26,374 - (2,013 + 0,032) = 24,329$. Одну часть атомов кислорода, равную числу атомов водорода, объединим в виде гидроксильной группы (0,340), другую (23,989) — с фосфором ($23,989 + 0,340 = 24,329$).

6. Проверяем арифметику расчётов по зарядам. Сумма положительных зарядов катионов в элементарной ячейке составляет 50,365(+). Число отрицательных зарядов суммируется из 2,013 (фтор), 0,032 (хлор), 0,340 (гидроксил) и $23,989 \cdot 2 = 47,978$ (кислород). Это 50,363(-). Рас-

хождение ничтожно, оно лежит в пределах округления цифр при расчётах. В табл. 13 подсчёт сумм положительных и отрицательных зарядов произведен иначе, без объединения кислорода в виде гидроксильной группы.

7. Делим числа в столбцах 7 и 8 на число формульных единиц в элементарной ячейке апатита ($z=2$) и получаем значения коэффициентов атомов в формуле (столбец 11). В итоге искомая формула апатита из исследованной пробы (с округлением значений до второго знака после запятой) имеет вид



Во всех приведённых записях все числа атомов и все коэффициенты нецелочисленны, но всё одинаково объективно. В отличие от других методов расчёта ничего заранее не постулировано и не подогнано к целому числу.

Как видно из приведённой формулы, изоморфные замещения происходят только в одной структурной позиции фторапатита: $\text{F}^- \leftarrow (\text{OH})^- \leftarrow \text{Cl}^-$. Однако сумма анионов в этой позиции (1,20) существенно превышает их теоретическое число (1,00). Это заставляет критически относиться к результатам изучения состава минерала.

7. РАСЧЁТ ФОРМУЛ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Расчёт формул по кислороду

Пример 11. Расчёт формулы пироксена по обычному кислородному методу. Последовательность расчётов по обычному кислородному методу покажем на примере классического химического анализа моноклинного пироксена — авгита, взятого из работы У. А. Дир и др. (1965; табл. 17, ан. 10). Последовательность расчётов такая же, как и в примере 7. Полученные коэффициенты в формуле авгита приведены в табл. 14. Катионы по структурным позициям в типовой формуле пироксена $M^2M^1(T_2O_6)$ распределяем в следующем порядке.

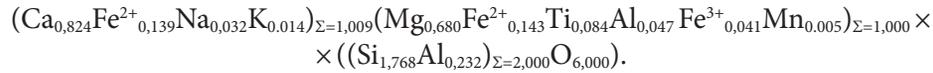
Таблица. 14. Расчёт коэффициентов в формуле авгита $M^2M^1(T_2O_6)$ по результатам классического химического анализа (Дир и др. 1965, табл. 17, ан. 10) (пример 11)

Компонент	Вес. %	Молекулярный вес	Молекулярное количество	Атомное количество		Коэффициент	Заряд
				Катион	Анион		
1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	46,76	60,09	0,7782	0,7782	1,5563	1,768	7,074
TiO ₂	2,96	79,9	0,0370	0,0370	0,0741	0,084	0,337
Al ₂ O ₃	6,26	101,94	0,0614	0,1228	0,1842	0,279	0,837
Fe ₂ O ₃	1,45	159,7	0,0091	0,0182	0,0272	0,041	0,124
FeO	8,92	71,85	0,1241	0,1241	0,1241	0,282	0,564
MnO	0,16	70,94	0,0023	0,0023	0,0023	0,005	0,010
MgO	12,07	40,32	0,2994	0,2994	0,2994	0,680	1,361
CaO	20,34	56,08	0,3627	0,3627	0,3627	0,824	1,648
Na ₂ O	0,43	61,98	0,0069	0,0139	0,0069	0,032	0,032
K ₂ O	0,28	94,2	0,0030	0,0059	0,0030	0,014	0,014
H ₂ O ⁻	0,89						
Сумма	100,52				2,6403		12,000 (+)

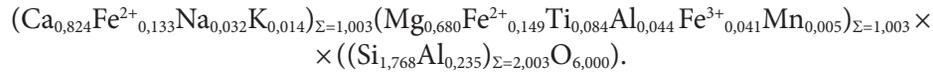
Примечание. Расчётная основа O = 6; общий делитель 2,6403/6 = 0,4400.

Вначале вводим весь кремний в позицию T: Si = 1,768; дополняем её Al^{IV} до 2,0 — теоретического числа атомов в этой позиции: Al^{IV} = 2,0 – 1,768 = 0,232. Остаток алюминия помещаем в позицию M^I: Al^{VI} = 0,279 – 0,232 = 0,047. В эту же позицию вводим Ti = 0,084, Fe³⁺ = 0,041, Mn = 0,005, Mg = 0,680 и дополняем её Fe²⁺ до теоретической суммы катионов в этой позиции, равной 1,0: Fe²⁺(M^I) = 1,0 – (0,047 + 0,084 + 0,041 + 0,005 + 0,680) = 0,143. В позицию M² помещаем Ca = 0,824, Na = 0,032 и K = 0,014, а также оставшееся неиспользованным количество Fe²⁺: (0,282 – 0,143 = 0,139).

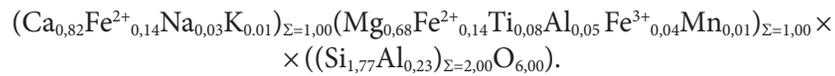
Итоговая формула авгита имеет вид



Как видно, наблюдается некоторый избыток катионов, который в приведённой формуле отнесен нами к позиции M^2 . Катионы можно распределить по структурным позициям иначе, например разнести избыток катионов равномерно по всем позициям M^2 , M^1 и T :



Теперь, округлив коэффициенты катионов до второго знака после запятой и несколько изменив распределение по структурным позициям Al и Fe^{2+} , получим следующую формулу авгита:

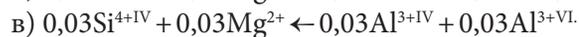
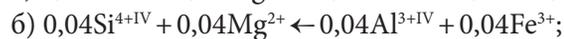
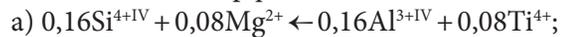


Отметим, что сумма положительных зарядов в этой формуле оказывается чуть ниже ($\Sigma(+) = 11,98$) теоретической суммы ($\Sigma(+) = 12,00$), это вызвано округлением цифр. Такими различиями можно пренебречь.

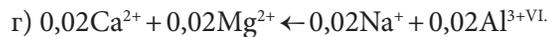
Из приведённой формулы авгита видно, что видообразующими катионами в позициях M^2 и M^1 являются Ca и Mg соответственно, т. е. этот пироксен является диопсидом, идеальная формула которого $CaMg(Si_2O_6)$, но несколько усложнённого состава.

Можно предположить следующие схемы изоморфизма:

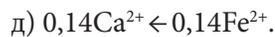
1. В позиции T часть кремния заменена на алюминий: $Si^{4+IV} \leftarrow Al^{3+IV}$. Для компенсации заряда, вызванного вхождением алюминия в тетраэдрическую позицию, вместо кремния предлагаем следующие схемы изоморфизма:



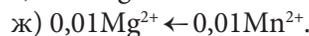
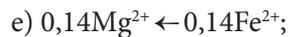
2. В позиции M^2 Ca^{2+} замещается на Na^+ , K^+ и Fe^{2+} . В этом случае схемы изоморфизма имеют вид



Коэффициент 0,02 определяется по количеству алюминия, оставшегося в октаэдрической позиции M^1 после замещения по схеме в);



3. В позиции M^1 Mg^{2+} замещается Al^{3+} , Ti^{4+} и Fe^{3+} в соответствии со схемами а)–г), а также на Mn^{2+} и Fe^{2+} по схемам:



В предложенных выше схемах изоморфизма не участвует некоторая часть катионов: K (0,01), Na (0,01) и Mg (0,01). Это может быть связано с неточностями анализа, округлением цифр при пересчёте на формулу или другими причинами.

Заметим, что возможны и другие варианты распределения катионов между структурными позициями M^2 и M^1 . Так, например, можно весь марганец поместить в позицию M^2 ; в позицию M^2 можно ввести магний вместо Fe^{2+} ; в тетраэдрическую позицию T можно поместить титан и Fe^{3+} . Все это приведёт к некоторому перераспределению катионов между структурными позициями. Вариантов много и каждый из них требует дополнительных обоснований и выполнения специальных исследований. Видимо, поэтому в справочнике У. А. Дира и др. (1965) формула этого минерала приводится без разделения катионов по позициям M^2 и M^1 .

Пересчёты для минералов с F, Cl, S

Для минералов, содержащих серу, фтор или хлор запись результатов анализа имеет некоторую специфику. В них сумма анализа превышает 100 %, а количество кислорода в минерале оказывается завышенным. Поэтому при пересчёте цифр химического анализа на химическую формулу необходимо вводить поправку: уменьшать атомное количество кислорода на величину, эквивалентную атомным количествам дополнительных анионов F⁻, Cl⁻ или S²⁻. Поправка на избыток атомных количеств кислорода находится как половина атомного количества хлора или фтора (1 F = ½ O, 1 Cl = ½ O), а при вхождении серы в минерал поправка равна всему атомному количеству серы (1 S = 1 O).

Пример 12. Расчёт формулы топаза по обычному кислородному методу. Расчёт проводим в следующей последовательности:

1. Определяем атомное количество катионов и анионов (табл. 15).

Таблица 15. Расчёт коэффициентов в формуле топаза по обычному кислородному методу (пример 12)

Компонент	Вес. %	Молекулярный вес	Молекулярное количество	Атомное количество		Коэффициент	Заряд
				Катион	Анион		
SiO ₂	32,53	60,09	0,5413	0,5413	1,0826	0,995	3,980
Al ₂ O ₃	55,67	101,94	0,5461	1,0922	1,6383	2,008	6,024
F	15,48	19,00	0,8147		0,8147	1,498	
H ₂ O ⁺	2,45	18,016	0,1360	0,2720	0,1360	0,500	
Сумма	106,13				3,6716		
O=F ₂	6,52				-0,4074		
Сумма	99,61				3,2642		10,004(+)

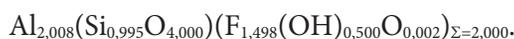
Примечание. Расчётная основа Σ(O, OH, F) = 6,00; общий делитель 0,5440.

2. Рассчитываем сумму атомных количеств анионов. Она отвечает завышенному содержанию анионов в минерале.

3. Из полученной суммы вычитаем поправку атомного количества кислорода по фтору. Она равна половине атомного количества фтора: $0,8147/2 = 0,4074$. Сумма анионов с учетом поправки на фтор $3,6716 - 0,4074 = 3,2642$.

4. Полученное число делим на число анионов в теоретической формуле минерала ($3,2642/6 = 0,5440$).

5. Коэффициенты катионов и фтора находим как частное от деления их атомных количеств на общий делитель. Формула топаза:



Проверяем верность арифметических расчётов по зарядам. Получаем 10,004(+), а для отрицательных зарядов — 10,002(-). В идеале суммы положительных и отрицательных зарядов должны совпадать, полученные в данном примере небольшие расхождения связаны с округлением.

6. Запишем итоговую формулу топаза, округляя коэффициенты до второго знака после запятой: $\text{Al}_{2,01}(\text{Si}_{1,00}\text{O}_{4,00})(\text{F}_{1,50}(\text{OH})_{0,50})_{\Sigma=2,00}$.

Расчёт формул по части кислорода

Не всегда возможно точно и прямыми методами определить содержание высокотемпературной (конституционной) воды H₂O⁺ в минерале. В этом случае расчёт формул можно выполнить по части кислорода. Общий делитель находят по теоретическому числу атомов кислорода без учёта их количества, приходящегося на воду. Так, в формуле топаза $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{F}_2$ число атомов

кислорода составляет 5,00. В формуле мусковита $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2 = \frac{1}{2}K_2O \cdot 1\frac{1}{2}Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$ число атомов кислорода без учёта конституционной воды $(0,5+4,5+6) = 11$. В формуле тремолита $Ca_2Mg_5(Si_8O_{22})(OH)_2 = 2CaO \cdot 5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$ оно равно $(2+5+16) = 23$.

Пример 13. *Расчёт формулы топаза по части кислорода.* Рассчитаем формулу того же топаза из примера 12 по части кислорода (табл. 16). Общий делитель получаем как частное от деления 2,7209 на 5. Он равен 0,5442. После этого рассчитываем коэффициенты для Si, Al и F. Коэффициент для аниона $(OH)^-$ подбираем так, чтобы скомпенсировать положительные и отрицательные заряды. В нашем примере сумма положительных зарядов составляет 9,998. Из неё вычитаем отрицательные заряды, приходящиеся на кислород $(2 \cdot 4 = 8(-))$ и фтор $(1 \cdot 1,497 = 1,497(-))$. Нескомпенсированным остаётся 0,501 положительный заряд $(9,998 - 8,000 - 1,497 = 0,501)$. Значит, именно столько необходимо добавить гидроксильных групп $(OH)^-$, т. е. 0,501. Округлим коэффициенты в формуле до второго знака после запятой: $Al_{2,01}(Si_{1,00}O_{4,00})(F_{1,50}(OH)_{0,50})_{\Sigma=2,00}$.

Таблица 16. Расчёт коэффициентов в формуле топаза по части кислорода (пример 13)

Компонент	Вес. %	Молекулярный вес	Молекулярное количество	Атомное количество		Коэффициент	Заряд
				Катион	Анион		
SiO ₂	32,53	60,09	0,5413	0,5413	1,0826	0,995	3,980+
Al ₂ O ₃	55,67	101,94	0,5461	1,0922	1,6383	2,006	6,018+
F	15,48	19,00	0,8147			1,497	
H ₂ O ⁺	2,46	18,016	0,1363		0,2726	0,501	
Сумма	106,13						
O=F ₂	6,52						
Сумма	99,61				2,7209		9,998+

Примечание. Расчётная основа O = 5,00; общий делитель 0,5442.

Далее, исходя из коэффициента для группы $(OH)^-$, можно, если требуется, провести обратное вычисление — оценить количество конституционной воды в топазе из данной пробы (в весовых процентах). Для этого коэффициент $(OH)^-$ в формуле умножим на общий делитель и тем самым получим атомное количество водорода $(0,501 \cdot 0,5442 = 0,2726)$. Количество молекул воды в 2 раза меньше (в одной молекуле воды два атома водорода), т. е. молекулярное количество воды равно 0,1363. Умножив это молекулярное количество воды на её молекулярный вес (18,016), получим содержание воды — 2,46 вес. % H₂O.

Как видим, при хорошо выполненном анализе, расчёт формулы топаза приводит к одному и тому же результату и по обычному кислородному методу, и по части кислорода.

Расчёт формул по общему числу катионов

При определённых сомнениях в качестве химического анализа минерала расчёт его формулы можно выполнить по катионам. Общий делитель находят по теоретическому числу всех катионов, входящих в состав минерала. Так, для того же топаза $Al_2(SiO_4)(F,OH)_2$ за основу расчётов можно взять теоретическое число атомов (Al+Si), т. е. 3. По нему находят общий делитель (см. табл. 15), он составляет $(0,5413 + 1,0922)/3 = 0,5445$. Далее рассчитываем коэффициенты в формуле минерала. В данном случае они такие же, как и в примерах 12 и 13. Химический анализ минерала был выполнен хорошо: как ни считай его формулу, она одна и та же.

Расчёт формул по части катионов

Есть минералы, анализ которых труден из-за несовершенства некоторых химико-аналитических методик. Часто возникает неуверенность в точности определения лития в сподумене $LiAl(Si_2O_6)$ или щелочей в составе слюд, нередко неизвестно разделение в цифрах анализа

суммарного железа на Fe^{2+} и Fe^{3+} . В этом случае можно попытаться вычислить приемлемую формулу минерала по части катионов.

Пример 14. *Расчёт формулы сподумена по части катионов.* Теоретический состав химически чистого сподумена выражается следующими цифрами, вес. %: SiO_2 — 64,5, Al_2O_3 — 27,4, Li_2O — 8,1, сумма 100. Литий обычно определяется трудно, результаты бывают ошибочными или даже вовсе отсутствуют. В этих случаях формулу минерала рассчитываем по части катионов.

Рассчитаем формулу сподумена, для которого вообще не было определено содержание лития (табл. 17). Постулируем, что коэффициент Si равен 2,0. Расчёты проводим в следующей последовательности:

1. Определяем атомное количество катионов.
2. Находим общий делитель, разделив сумму атомных количеств Si на 2. Для нашего примера: $1,0642/2=0,5321$.
3. Рассчитываем значение коэффициентов катионов в формуле. Они есть частное от деления атомного количества катиона на общий делитель.
4. Подсчитываем сумму положительных зарядов: 11,108(+).
5. Определяем количество атомов лития в формуле как разницу между теоретической 12,0(+) и полученной 11,108(+) суммами положительных зарядов: $12,0 - 11,108 = 0,892$.

Записываем формулу: $(Li_{0,892}Na_{0,093}Fe_{0,029})_{\Sigma=1,014}Al_{0,980}(Si_{2,000}O_{6,000})$.

6. По рассчитанному коэффициенту лития в формуле сподумена определяем содержание Li_2O в минерале (вес. %):

$$Li_2O = [(коэф. Li) \times (общий делитель) \times (мол. вес Li_2O)]/2.$$

Для нашего случая получим $Li_2O = [0,892 \cdot 0,5321 \cdot 29,88]/2 = 7,09 \%$.

Таблица 17. Расчёт коэффициентов в формуле сподумена по части катионов (пример 14)

Компонент	Вес. %	Молекулярный вес	Молекулярное количество	Атомное количество катионов	Коэффициент	Заряд
SiO_2	63,95	60,09	1,0642	1,0642	2,000	8,000
Al_2O_3	26,58	101,94	0,2607	0,5215	0,980	2,940
Cr_2O_3	0,18	152,02	0,0012	0,0024	0,004	0,013
FeO	1,11	71,85	0,0154	0,0154	0,029	0,058
Na_2O	1,54	61,98	0,0248	0,0497	0,093	0,093
K_2O	0,07	94,20	0,0007	0,0015	0,003	0,003
Сумма	93,43					11,108+
Li_2O	7,09	29,88	0,2373	0,4746	0,892	0,892
Сумма	100,52					

Примечание. Расчётная основа Si = 2,000; общий делитель $1,0642/2 = 0,5321$.

Напишем схемы изоморфизма, приняв за исходный состав $LiAl(Si_2O_6)$: $0,093 Li^+ \leftarrow 0,093 Na^+$ (это простой изовалентный изоморфизм, но замечаем: разница в размерах катионов значительна); $0,029 Li^+ + 0,029 Li^+ \leftarrow 0,029 Fe^{2+} + 0,029 \square$ (это гетеровалентный изоморфизм с появлением дефектов структуры, в данном случае дырочных вакансий \square , но замечаем: дефицита катионов в этой позиции нет, а, наоборот, наблюдается избыток). Необходимо проверить схемы изоморфного вхождения Na и Fe и дефицит атомов Al на статистически значимой основе. Пока лишь можно принять к сведению рассчитанную в этом примере формулу сподумена, но надо чётко понимать, что количество лития не определено, а рассчитано.

Расчёт формул по зарядам

В минералогической литературе всё чаще приводится пересчёт цифр анализа минерала на его формулу по зарядам. Так, для топаза $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{F},\text{OH})_2$ принимают за основу расчёта 10 отрицательных зарядов (10-). Для мусковита $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ это 22(-), для тремолита $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$ это 46(-).

Пример 15. *Расчёт формулы топаза по зарядам.* Начальные операции такие же, как в других методах (табл. 18).

Таблица 18. Расчёт коэффициентов в формуле топаза по зарядам (пример 15)

Компонент	Вес. %	Молекулярный вес	Молекулярное количество	Атомное количество катионов	Заряд	Коэффициент
SiO_2	32,53	60,09	0,5413	0,5413	2,1654	0,995
Al_2O_3	55,67	101,94	0,5461	1,0922	3,2766	2,007
F	15,48	19,00	0,8147			1,497
H_2O^+	Не опр.					
Сумма	103,68					
$\text{O}=\text{F}_2$	6,52					
Сумма	97,16			1,6335	5,4420	

Примечание. Расчётная основа $\Sigma(-) = 10$; общий делитель 0,5442.

Новый шаг — вычисляем сумму зарядов катионов, умножив их атомные количества на заряд (в нашем примере сумма зарядов 5,4420(+)).

Находим общий делитель как частное от деления суммы зарядов катионов на число отрицательных зарядов в теоретической формуле топаза: $5,4420/10 = 0,5442$.

Далее находим коэффициенты для катионов и фтора. Коэффициент для гидроксильных групп $(\text{OH})^-$ находим из разности $(2,0 - \text{F})$: $2,0 - 1,497 = 0,503$.

Округляя коэффициенты в формуле до второго знака после запятой, записываем итоговую формулу:



Как видно, она тождественна результатам, полученным в примерах 12 и 13. Следовательно, при качественном анализе формулы, рассчитанные любым методом, идентичны друг другу. Избыток алюминия привлекает к себе внимание, пока это результат расчётов. Необходима проверка и доказательство этого факта, если он есть.

Пример 16. *Расчёт формулы сподумена с использованием итерации (последовательных приближений).* Покажем возможности расчёта формулы сподумена с оценкой количества Li_2O в весовых процентах методом простой итерации, используя для этого цифры химического анализа минерала из примера 14. Количество Li_2O (вес. %) подбираем исходя из соблюдения следующих постулатов: 1) количество катионов равно их теоретическому числу, т. е. 4,0; 2) сумма положительных зарядов равна 12,0(+), т. е. коэффициент кислорода равен 6,0. Так как Li_2O не определялся, то первоначально принимаем, что его количество равно теоретическому значению в идеальной формуле, т. е. 8,10 вес. %.

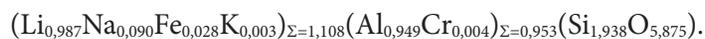
Последовательность расчётов следующая (табл. 19):

1. Определяем атомные количества катионов и анионов (столбцы 5 и 6).
2. Находим общий делитель по сумме катионов: $2,1969/4 = 0,5492$.
3. Рассчитываем коэффициенты катионов (столбец 7).
4. Находим сумму положительных зарядов, она равна 11,749(+) (столбец 8), и коэффициент кислорода, разделив сумму атомных количеств анионов на общий делитель: $0,32264/0,5492 = 5,875$.

Таблица 19. Расчёт коэффициентов в формуле сподумена на основе оценки количества Li_2O методом простой итерации (последовательных приближений) (пример 16)

Компонент	Вес. %	Молекулярный вес	Молекулярное количество	Атомное количество		Коэффициент	Заряд
				Катион	Анион		
Первый вариант расчёта коэффициентов в формуле							
1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	63,95	60,09	1,0642	1,0642	2,1285	1,938	7,751
Al ₂ O ₃	26,58	101,94	0,2607	0,5215	0,7822	0,949	2,848
Cr ₂ O ₃	0,18	152,02	0,0012	0,0024	0,0036	0,004	0,013
FeO	1,11	71,85	0,0154	0,0154	0,0154	0,028	0,056
Na ₂ O	1,54	61,98	0,0248	0,0497	0,0248	0,090	0,090
K ₂ O	0,07	94,20	0,0007	0,0015	0,0007	0,003	0,003
Li ₂ O	8,10	29,88	0,2711	0,0542	0,2711	0,987	0,987
Сумма	101,53			2,1969	3,2264	4,000	11,749
Общий делитель: $2,1969/4 = 0,5492$; коэффициент O = $3,2264/0,5492 = 5,875$							
Окончательный вариант расчёта коэффициентов в формуле							
SiO ₂	63,95	60,09	1,0642	1,0642	2,1285	2,000	8,002
Al ₂ O ₃	26,58	101,94	0,2607	0,5215	0,7822	0,980	2,941
Cr ₂ O ₃	0,18	152,02	0,0012	0,0024	0,0036	0,004	0,013
FeO	1,11	71,85	0,0154	0,0154	0,0154	0,029	0,058
Na ₂ O	1,54	61,98	0,0248	0,0497	0,0248	0,093	0,093
K ₂ O	0,07	94,20	0,0007	0,0015	0,0007	0,003	0,003
Li ₂ O	7,07	29,88	0,2366	0,4732	0,2366	0,890	0,890
Сумма	100,50			2,1279	3,1919	4,000	12,000
Общий делитель: $2,1279/4 = 0,5320$; коэффициент O = $3,1919/0,5320 = 6,000$							

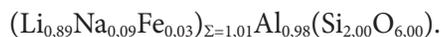
5. Запишем промежуточный результат:



6. Теперь несколько изменим (уменьшим) количество Li_2O и повторим расчёт ещё раз и так до тех пор, пока сумма положительных зарядов не будет равна 12,0(+) (столбец 8, внизу). Этому соответствует коэффициент кислорода 6,0. Полученная формула имеет вид



7. Итоговая формула сподумена:



Подбор количества Li_2O методом простой итерации требует неоднократного перерасчёта коэффициентов в формуле минерала, однако использование единого алгоритма, созданного, например, в программе Excel, позволяет сделать это быстро.

8. РАСЧЁТ ФОРМУЛ ПО ЦИФРАМ МИКРОЗОНДОВЫХ АНАЛИЗОВ. СОПОСТАВЛЕНИЕ МЕТОДОВ

Особенности пересчёта результатов микрозондового анализа

В настоящее время большинство химических анализов минералов выполняется с помощью микрозондов. В отличие от классических методов аналитической химии на микрозонде невозможно определить степень окисления катионов, таких как Fe^{2+} и Fe^{3+} , а также содержание в минерале H_2O . Обычно нельзя определить содержание в минерале таких лёгких химических элементов, как Li и B.

Пересчёт микрозондовых анализов на кристаллохимические формулы возможен, но только при определённых допущениях. В качестве примера рассчитаем формулу моноклинного пироксена и слюды по результатам микрозондового анализа.

Пример 17. *Схема расчёта формулы пироксена по результатам микрозондового анализа.* Типовая формула моноклинного пироксена — $\text{M}^2\text{M}^1(\text{T}_2\text{O}_6)$, например, $\text{CaFe}^{2+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ или $\text{NaFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Сначала все вычисления выполняются как по обычному кислородному методу (табл. 20, столбцы 1–6). Далее последовательность расчётов следующая:

Таблица 20. Расчёт коэффициентов в формуле пироксена $\text{M}^2\text{M}^1(\text{T}_2\text{O}_6)$ по результатам микрозондового анализа (пример 17)

Компонент	Вес. %	Молекулярный вес	Молекулярное количество	Атомное количество		Коэффициент промежуточный	Заряд	Коэффициент окончательный	Заряд
				Анион	Катион				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	51,08	60,09	0,8501	1,7000	0,8501	2,00	8,00+	2,00	8,00+
FeO^*	30,54	71,85	0,4251	0,4250	0,4251	1,00	2,00+	–	–
CaO	5,96	56,08	0,1063	0,1063	0,1063	0,25	0,50+	0,25	0,50+
Na_2O	9,88	61,98	0,1594	0,1594	0,3188	0,75	0,75+	0,75	0,75+
Сумма	97,46				1,7002		11,25		
FeO	7,63	71,85	0,1063		0,1063			0,25	0,50+
Fe_2O_3	25,46	159,70	0,1594		0,3188			0,75	2,25+
Сумма	100,01								12,00+

Примечание. Расчётная основа $(\text{M}^2 + \text{M}^1 + \text{T}) = 4,0$; общий делитель $1,7002/4 = 0,4250$. * Всё железо приведено в виде FeO .

1. После расчёта атомного количества катионов и анионов находим сумму атомного количества катионов.

2. Полагаем, что суммарное число катионов $(\text{M}^2 + \text{M}^1 + \text{T})$ в формуле обязательно составляет 4,0. Исходя из этого, определяем общий делитель. Для нашего примера: $1,7002/4 = 0,4250$.

3. Рассчитываем коэффициенты в формуле как частное от деления атомного количества катионов на общий делитель.

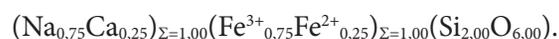
4. Число атомов кислорода в формуле 6,0. Тогда их общий заряд 12,00(-). Отсюда заряд катионов тоже должен быть 12,00(+). Однако сумма положительных зарядов составила лишь 11,25(+)(столбец 8), т. е. по отношению к принятым 12,00(+) нехватка зарядов составляет 0,75(+). Очевидно, если бы суммарный заряд железа составил (2,0 + 0,75 = 2,75)(+), формула пироксена соответствовала бы правилу электронейтральности.

5. Определяем коэффициенты атомов Fe²⁺ и Fe³⁺, используя два уравнения с двумя неизвестными (Fe²⁺ и Fe³⁺):

$$\begin{cases} \text{число атомов в формуле Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} = 1,0; \\ \text{заряды} & 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{Fe}^{3+} = 2,75. \end{cases}$$

Таким образом, значения коэффициентов в формуле: Fe³⁺ – 0,75 и Fe²⁺ – 0,25.

Отсюда рассчитанная с такими допущениями формула минерала будет иметь вид



Если требуется, можно сделать обратный расчёт от коэффициентов в формуле к весовым процентам FeO и Fe₂O₃ в составе минерала. Получим 7,63 % FeO и 25,46 % Fe₂O₃.

Пример 18. Расчёт формулы пироксена по реальным результатам микрозондового анализа. В качестве ещё одного примера воспользуемся результатами микрозондового анализа моноклинного пироксена из работы В. В. Рябова и др. (2000). Последовательность расчётов такая же, как и в примере 17. Рассчитанные коэффициенты катионов в формуле пироксена из траппов Норильского района (скважина Е–28, глубина 208 м) приведены в табл. 21 (столбец 9). Распределение катионов по структурным позициям в типовой формуле пироксена M²M¹(T₂O₆) осуществляем в такой же последовательности, как в примера 11.

Таблица 21. Расчёт коэффициентов в формуле пироксена M²M¹(T₂O₆) по результатам микрозондового анализа (В. В. Рябов и др., 2000. С. 395, обр. — скв. Е-28, гл. 208 м) (пример 18)

Компонент	Вес. %	Молекулярный вес	Молекулярное количество	Атомное количество		Коэффициент промежуточный	Заряд	Коэффициент окончательный	Заряд
				Анион	Катион				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	50,47	60,09	0,8399	1,6798	0,8399	1,905	7,620	1,905	7,620
TiO ₂	0,94	79,90	0,0118	0,0235	0,0118	0,027	0,107	0,027	0,107
Al ₂ O ₃	2,13	101,94	0,0209	0,0627	0,0418	0,095	0,284	0,095	0,284
Cr ₂ O ₃	0,02	152,02	0,0001	0,0004	0,0003	0,001	0,002	0,001	0,002
FeO*	13,05	71,85	0,1816	0,1816	0,1816	0,412	0,824	0,412	0,824
MgO	14,08	40,32	0,3492	0,3492	0,3492	0,792	1,584	0,792	1,584
CaO	18,45	56,08	0,3290	0,3290	0,3290	0,746	1,492	0,746	1,492
Na ₂ O	0,31	61,98	0,0050	0,0050	0,0100	0,023	0,023	0,023	0,023
Сумма	99,45			2,6313	1,7636		11,936 (+)		
FeO	11,02	71,85	0,1534	0,1534	0,1534			0,348	0,696
Fe ₂ O ₃	2,25	159,70	0,0141	0,0423	0,0282			0,064	0,192
Сумма	99,67			2,6454					12,00(+)

Примечание. Расчётная основа (M² + M¹ + T) = 4,0. Общий делитель 1,7636/4 = 0,4409. Коэффициент O равен 2,6454/0,4409 = 6,000. * Всё железо приведено в виде FeO.

Итоговая формула пироксена из траппов при округлении коэффициентов до второго знака имеет вид



Пример 19. *Расчёт формулы слюды по микронзондовому анализу.* Из всего многообразия слюд возьмём для упрощения маложелезистый флогопит. Его теоретическая формула $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, но в позициях магния и алюминия может находиться железо, в позициях $(\text{OH})^-$ — гидроксильные группы, фтор и кислород. Сначала расчёты ведутся так же, как и для пироксена в примере 18 (табл. 22, столбцы 1–6). Далее можно принять два допущения:

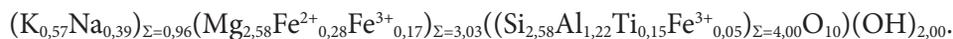
1. В структуре исследуемого флогопита все позиции $(\text{OH})^-$ заняты гидроксильными группами. Это означает, что в формуле должно быть записано $(\text{OH})_{\Sigma=2}$. Тогда числа зарядов составляют 22,00(+) и 22,00(-). Однако в столбце 8 (табл. 22) сумма положительных зарядов меньше: 21,716(+). Такая сумма получается в том случае, если всё железо в составе минерала имеет заряд 2+. Для приведения суммы положительных зарядов до 22 необходимо распределить полученный коэффициент для железа 0,507 (столбец 7) между Fe^{3+} и Fe^{2+} . Для этого, как и в примере 17, составляем систему из двух уравнений. Первое уравнение отражает сумму коэффициентов железа разной валентности: $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} = 0,507$, или $x + y = 0,507$. Второе уравнение составляем исходя из суммы положительных зарядов, приходящихся на Fe^{2+} и Fe^{3+} , необходимой для достижения электронейтральности формулы: $2\text{Fe}^{2+} + 3\text{Fe}^{3+} = 22,00 - (21,716 - 1,014) = 1,298$, или $2x + 3y = 1,298$. Отсюда $y = 1,298 - 2 \cdot 0,507 = 0,284$. Это значение коэффициента у Fe^{3+} , коэффициент у Fe^{2+} определяется как разность: $0,507 - 0,284 = 0,223$.

Таблица 22. Расчёт коэффициентов в формуле флогопита $\text{M}_3(\text{T}_4\text{O}_{10})\text{A}_2$ по результатам микронзондового анализа (пример 19)

Компонент	Вес. %	Молекулярный вес	Молекулярное количество	Атомное количество		Коэффициент промежуточный	Заряд	Коэффициент окончательный		Заряд
				Анион	Катион					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
SiO_2	36,13	60,09	0,6013	1,2025	0,6013	2,580	10,321	Si	2,580	10,321
TiO_2	2,72	79,90	0,0340	0,0681	0,0340	0,146	0,584	Ti	0,146	0,584
Al_2O_3	14,52	101,94	0,1424	0,4273	0,2849	1,223	3,668	Al	1,223	3,668
FeO^*	8,49	71,85	0,1182	0,1182	0,1182	0,507	1,014	Fe^{3+}	0,284	0,852
								Fe^{2+}	0,223	0,446
MgO	24,28	40,32	0,6022	0,6022	0,6022	2,584	5,169	Mg	2,584	5,169
Na_2O	2,83	61,98	0,0457	0,0457	0,0913	0,392	0,392	Na	0,392	0,392
K_2O	6,23	94,20	0,0661	0,0661	0,1323	0,568	0,568	K	0,568	0,568
Сумма	95,20				1,8641		21,716(+)			22,000(+)

Примечание. Расчётная основа $(\text{I} + \text{M} + \text{T}) = 8,00$; общий делитель $1,8641/8 = 0,2330$. * Всё железо приведено в виде FeO .

Отсюда рассчитанная с такими допущениями формула минерала будет иметь вид



2. В структуре изучаемого флогопита часть позиций $(\text{OH})^-$ может быть занята не только F^- , но и атомами кислорода O^{2-} . Это означает, что в формуле слюды должно быть записано $(\text{F}_x\text{OH}_y\text{O}_z)_{\Sigma=2,0}$. Расчёт коэффициентов x, y, z многовариантен, однозначный ответ получить невозможно.

Примеры расчёта формул в руководствах, справочниках, пособиях

Из всей обширной научной минералогической литературы мы выделим только несколько изданий.

Монография В. С. Соболева (1949) содержит много интересных примеров расчёта формул минералов. Они были новаторскими в то время, но ценны до сих пор для общей ориентировки в проблеме.

Книга И. Д. Борнеман-Старынкевич (1964) является лучшим научно-методическим руководством по пересчёту результатов химических анализов на формулы минералов. Описаны все методы и приёмы вычислений. Примеры касаются большого числа минералов. Даны приёмы расчёта формул минералов по химическим анализам проб, содержавших механические примеси других фаз. В параллельно изданной книге А. Г. Булаха (1964) дан системный обзор и простые примеры для всех методов расчёта формул, приведены приёмы вычисления содержаний минералов, впервые в литературе рассмотрены погрешности в вычисляемых формулах и их источники. В следующей работе А. Г. Булах (1967) приводит расчёты формул новых и метамиктных минералов, расширен материал о погрешностях расчётов. Эта книга переиздана на немецком языке (Bulach, 1970).

В справочнике «Породообразующие минералы» У. А. Дири, Р. А. Хауи и Дж. Зусмана (1965, 1966) каждый из бесчисленных химических анализов минералов сопровождается расчётом его формулы. Их можно использовать как учебные примеры, так как в них всегда указана основа расчётов. Для большинства минералов они выполнены по обычному кислородному методу, для других минералов (скаполит и др.) — по части катионов, для некоторых (стильбит и др.) — по части кислорода. Особенностью многих расчётов является то, что вычисляется не сама формула, а наполнение элементарной ячейки. В таких случаях все числа атомов надо разделить на число z (число формульных единиц), чтобы получить коэффициенты в обычной формуле минерала. Значения z указаны в общей характеристике каждого минерала.

В многотомном справочнике «Минералы» формулы приведены в последних из изданных книг (1992–2003). Всегда указана основа расчётов — 12 (O+OH) для слюд, 14 O — для хлоритов, 12 (Si+Al) — для гаюина и т. д.

Учебная литература ограничена двумя пособиями для студентов. В одном из них (Булах и др., 1995) дан полный обзор всех расчётных методов и приведены подробные конкретные примеры, описан порядок вычисления погрешностей в рассчитанных коэффициентах в формуле минерала. Большой раздел посвящён вычислению минерального состава разных минералов — оливинов, пироксенов, роговых обманок, щелочных амфиболов, слюд, полевых шпатов, нефелина. Детально рассмотрены погрешности в расчётах на основе серий химических анализов апатита и микроклина, внутренний и внешний контроль результатов химического анализа. В другом учебном пособии (Доливо-Добровольский, Гульбин, 2002) те же приёмы расчёта формул описаны очень хорошо и просто на примере других минералов. Вместо общего делителя используется обратная величина — общий множитель, но его называют по-особенному — нормировочным множителем. Понятие «...коэффициент атома в формуле...» заменено на тоже новый термин — «формульный коэффициент». Это создаёт видимость некой особенности методик и приёмов расчётов, излагаемых в работе В. В. Доливо-Добровольского и Ю. Л. Гульбина (2002).

Специальное учебное пособие В. Г. Кривовичева А. А. Золотарёва посвящено расчёту формул и графическим способам изображения состава минералов (2003).

Сопоставление разных методов и компьютерные расчёты

На примерах расчёта формулы топаза разными методами показано, что все они приводят к одинаковому результату. Это свидетельствует о высоком качестве выполненного химического анализа минерала — исчерпывающей полноте выбранных определений и их точности. В практике

исследовательской работы часто встречаются другие случаи, когда формулы минерала, рассчитанные разными методами, отличаются друг от друга в той или иной мере.

При использовании компьютерных программ всегда надо чётко уяснить принятый для расчётов постулат, чтобы оценить, что в получаемой формуле объективно, а что заранее предопределено.

Пример 20. *Расчёт формулы мусковита разными методами.* Рассмотрим возможные варианты расчёта формулы минерала на примере мусковита, химический анализ которого приведён в книге У. А. Дири и др. (1966; табл. 5, ан. 1 — мусковит, прозрачный кристалл без дефектов, район Метьюэн, Онтарио). Первоначально выбираем возможные способы расчёта коэффициентов в формуле на основе типовой формулы двуоктаэдрических слюд — $\text{IM}_2(\text{T}_4\text{O}_{10})\text{A}_2$.

Здесь **I** — межпакетная структурная позиция (см. рис. 63), которую заселяют крупные катионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , кроме того, в ней возможна вакансия. В мусковите видообразующим, т. е. преобладающим катионом в этой позиции, является K^+ , который могут замещать Na^+ и Ca^{2+} . Видообразующим катионом в октаэдрической позиции **M** мусковита является Al^{3+} , в неё могут входить и другие катионы, способные его замещать (Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}). Тетраэдрическая позиция **T** заселена преимущественно Si^{4+} и Al^{3+} (возможно вхождение в эту структурную позицию V^{3+} и Fe^{3+}). Позиция **A** — это дополнительные (добавочные анионы) — OH^- , F^- , O^{2-} . Некоторые из возможных схем изоморфизма, объясняющие вхождение тех или иных ионов в структуру мусковита приведены в табл. 2 и 3.

Согласно типовой формуле мусковита, можно предложить следующие способы расчёта коэффициентов в формуле минерала:

1. Обычный кислородный метод — на 12 кислорода ($10\text{O} + 2\text{A} = 12$); он возможен при полном химическом анализе минерала.

2. По части кислорода (или по зарядам) — на 11 кислорода (или 22 отрицательных заряда). В этом случае постулируется также, что позиция **A** полностью заселена гидроксильной группой ($\text{A}_2 = (\text{OH})_2$). Такая схема расчёта используется, когда в составе минерала не определена вода (например, при микронзондовом анализе) или нет уверенности в точности её определения.

3. По катионам ($\text{I} + 2\text{M} + 4\text{T} = 7$). В этом случае принимается: позиции **I**, **M** и **T** в мусковите заселены полностью.

4. По части катионов. Учитывая возможность наличия вакансии в позиции **I**, коэффициенты в формуле мусковита рассчитывают на основе суммы катионов в позициях **M** и **T**: $(2\text{M} + 4\text{T}) = 6$.

Результаты расчёта формулы мусковита разными способами приведены в табл. 23.

Заметим, что при расчёте коэффициентов в формуле мусковита по катионам или по их части содержание H_2O (если даже вода была определена) не учитывается. Заселённость позиции **A** определяется из правила соблюдения баланса зарядов. Так, при расчёте формулы по части катионов сумма положительных зарядов равна 21,917(+), из них 20,000(+) компенсируются кислородом: $10(-) \times 2(-) = 20(-)$, отсюда получаем коэффициент для гидроксильной группы: $21,917 - 20,0 = 1,917$. Это несколько меньше его теоретического количества — 2,0. При расчёте формулы по катионам сумма положительных зарядов 22,160(+) превышает их теоретическую сумму — 22,0(+). Уравнять положительные и отрицательные заряды в этом случае можно с помощью замены части гидроксильных групп на кислород: $\text{OH}^- \leftarrow \text{O}^{2-}$ в позиции **A**. Для этого решим систему из двух уравнений:

$$\begin{cases} \text{числа атомов в формуле: } \text{OH}^- + \text{O}^{2-} = 2 \text{ или } x + y = 2; \\ \text{заряды: } \text{OH}^- + 2\text{O}^{2-} = 2,160 \text{ или } x + 2y = 2,160. \end{cases}$$

Отсюда коэффициент O^{2-} равен 0,160, а коэффициент OH^- — 1,840.

Разные способы пересчёта результатов одного и того же химического анализа мусковита на формулу привели к различным конечным результатам (здесь, в учебных целях, мы приводим значения до 0,001):

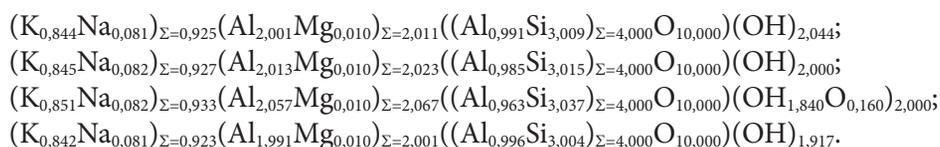


Таблица 23. Расчёт коэффициентов в формуле мусковита $IM_2(T_4O_{10})A_2$ разными способами (пример 20)

Компонент	Вес. %	Молекулярный вес	Молекулярное количество	Атомное количество		Способ расчёта коэффициентов в формуле							
						O + A = 12		O = 11 (22-)		I + 2M + 4T = 7		2M + 4T = 6	
				Катион	Анион	Коэффициент	Заряд	Коэффициент	Заряд	Коэффициент	Заряд	Коэффициент	Заряд
SiO ₂	45,87	60,09	0,7634	0,7634	1,5267	3,009	12,036	3,015	12,060	3,037	12,147	3,004	12,014
Al ₂ O ₃	38,69	101,94	0,3795	0,7591	1,1386	2,992	8,976	2,998	2,994	3,020	9,059	2,987	8,960
MgO	0,10	40,32	0,0025	0,0025	0,0025	0,010	0,020	0,010	0,020	0,010	0,020	0,010	0,020
Na ₂ O	0,64	61,98	0,0103	0,0207	0,0103	0,081	0,081	0,082	0,082	0,082	0,082	0,081	0,081
K ₂ O	10,08	94,20	0,1070	0,2140	0,1070	0,844	0,844	0,845	0,845	0,851	0,851	0,842	0,842
H ₂ O ⁺	4,67	18,016	0,2592	0,5184	0,2592	2,044	2,044						
Сумма	100,05			2,2780	3,0443		24,000	6,950	22,000	7,000	22,160	6,923	21,917

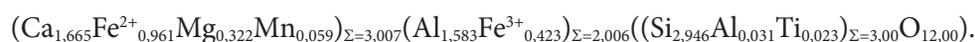
Примечания.

1. Расчётная основа: по кислороду (O + A = 12), общий делитель: 3,0443/12 = 0,2537.
2. Расчётная основа: по части кислорода или зарядам (O = 11 или 22(-)), общий делитель: (3,0443 - 0,2592)/11 = 2,7851/11 = 0,2532.
3. Расчётная основа: по катионам (I + 2M + 4T = 7), общий делитель: (2,2780 - 0,5184)/7 = 1,7596/7 = 0,2514.
4. Расчётная основа: по части катионов (2M + 4T = 6), общий делитель: (2,2780 - 0,5184 - 0,2140 - 0,0207)/6 = 1,5249/6 = 0,2542.

Выбор одной из возможных формул мусковита зависит от предпочтений исследователя, которые определяются его знаниями, опытом и имеющимися в его распоряжении дополнительными сведениями об изучаемом минерале, а именно об особенностях его кристаллического строения, свойствах и условиях образования. Основываясь только на цифрах химического анализа минерала, дать чёткие рекомендации для выбора способа пересчёта их на коэффициенты в формуле невозможно.

Пример 21. Расчёт формулы гроссуляра разными методами. В качестве ещё одного примера приведём расчёты формулы гроссуляра разными методами. Результаты классического химического анализа гроссуляра приведены в табл. 12.

При расчётах по обычному кислородному методу (табл. 24) получим следующую формулу (здесь тоже выписываем все значения до 0,001):



Распределение катионов по структурным позициям в типовой формуле граната $A_2B_3(T_3O_{12})$ осуществлялось в следующей последовательности.

1. Заполняем позицию **T** кремнием Si⁴⁺ (2,946), затем дополняем её сначала титаном (0,023), затем алюминием (0,031) до теоретического числа катионов в этой позиции — 3,0. Все три элемента записываем в скобках в порядке уменьшения их содержания.

2. В позицию **B** помещаем трехвалентные катионы — Fe³⁺ (0,423) и Al с учётом количества алюминия Al^{IV} в позиции **T**: 1,614 - 0,031 = 1,583.

3. В позицию **A** записываем двухвалентные катионы в порядке уменьшения их содержания.

Заметим, что написанная выше формула гроссуляра является не единственно возможной. Так, например, детальное изучение некоторых титансодержащих гранатов показали, что Ti⁴⁺ предпочтительно входит в позицию **B**. Приняв это условие, формулу гроссуляра можно написать иначе:



Таблица 24. Расчёт формулы гроссуляра* $A_3B_2(T_3O_{12})$ разными способами (пример 21)

Компонент	Вес. %	Молекулярный вес	Молекулярное количество	Атомное количество		Способ расчёта коэффициентов в формуле			
				Катион	Анион	По кислороду: O = 12		По катионам: (A + B + T) = 8	
						Коэффициент	Заряд	Коэффициент	Заряд
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	37,47	60,09	0,6236	0,6236	1,2471	2,946	11,784	2,942	11,766
TiO ₂	0,39	79,90	0,0049	0,0049	0,0098	0,023	0,092	0,023	0,092
Al ₂ O ₃	17,41	101,94	0,1708	0,3416	0,5124	1,614	4,841	1,611	4,834
Fe ₂ O ₃	7,15	159,70	0,0448	0,0895	0,1343	0,423	1,269	0,422	1,267
FeO	14,62	71,85	0,2035	0,2035	0,2035	0,961	1,922	0,960	1,920
MnO	0,88	70,94	0,0124	0,0124	0,0124	0,059	0,118	0,058	0,117
MgO	2,75	40,32	0,0682	0,0682	0,0682	0,322	0,644	0,322	0,643
CaO	19,76	56,08	0,3524	0,3524	0,3524	1,665	3,330	1,662	3,325
Сумма	100,43			1,6961	2,5401	12,00	24,001(+)	8,000	23,964(+)

Примечания. * Дир и др., 1965 (табл. 16, ан. 9).

1. Расчётная основа: по кислороду O = 12. Общий делитель: 2,5401/12 = 0,2117.

2. Расчётная основа: по катионам (A + B + T = 8). Общий делитель: 1,6961/8 = 0,2120. Коэффициент O равен 2,5401/0,2120 = 11,982.

Обратим внимание на несколько завышенное количество катионов в позициях **A** и **B** в этих формулах гроссуляра.

При расчёте по количеству катионов в типовой формуле гроссуляра (табл. 24) сумма положительных зарядов ($\Sigma(+)$ = 23,964) (см. столбец 10) меньше суммарного заряда 12 анионов кислорода в теоретической формуле минерала ($\Sigma(-)$ = 24,0). Значит, для компенсации суммы положительных зарядов в формуле требуется нецелочисленное количество кислорода: 23,964/2 = 11,982 (вместо 12 — теоретическое число кислорода в формуле гроссуляра). Такой же коэффициент у кислорода получим, разделив сумму атомных количеств кислорода на расчётный фактор: 2,5401/0,2120 = 11,982.

Формула минерала имеет вид



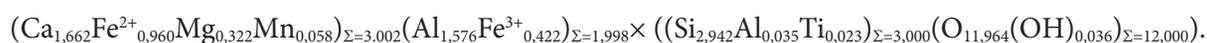
Нецелочисленный коэффициент кислорода в формуле можно формально и *a priori* объяснить вхождением гидроксильных групп на место кислорода. Количество гидроксильных групп в этом случае определяется как разность между теоретической и фактической суммами положительных зарядов ($\Sigma(+)$ = 24,000) – ($\Sigma(+)$ = 23,964) = 0,036. Количество кислорода, соответственно, равно 12 – 0,036 = 11,964. Проверяем правильность расчётов по сумме отрицательных зарядов: 0,036(–) + 11,964 × 2(–) = 23,964(–). Она соответствует сумме положительных зарядов. Но это расчёт, а не доказательство.

Соотношение количеств кислорода и гидроксильных групп можно также оценить, используя следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \text{числа атомов в формуле } O^{2-} + OH^- = 12,000 \text{ или } x + y = 12,000; \\ \text{заряды } 2O^{2-} + 1OH^- = 23,964 \text{ или } 2x + y = 23,964. \end{cases}$$

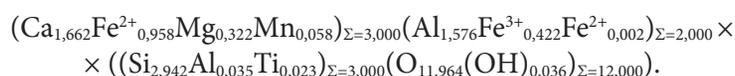
Решая эти уравнения, получим значения коэффициентов в формуле: для O^{2-} — 11,964 и для OH^- — 0,036.

Запишем ещё одну формулу гроссуляра:



Эту же формулу можно написать более красиво, дополнив позицию **B** до 2,000 и одновременно уменьшив количество катионов в позиции **A** до 3,000. Приведем один из возможных вариантов

формулы:



При расчёте коэффициентов в формуле гроссуляра по содержанию элементарной ячейки (см. пример 9, табл. 12) получим следующую формулу:



Как видно, результаты расчёта коэффициентов в формуле гроссуляра разными способами (мы выписали их с точностью 0,001) оказываются достаточно близкими. Вместе с тем каждая из приведённых выше формул гроссуляра имеет определённые особенности, использование которых может привести к несколько различным выводам при обсуждении кристаллохимических характеристик минерала, установлении зависимости свойств минерала от его состава. Так, введение гидроксильной группы в состав анионного радикала гроссуляра может быть расценено как свидетельство понижения температуры в ходе процесса минералообразования. Природа окраски гроссуляра также может быть объяснена по-разному в зависимости от характера распределения катионов — элементов-хромофоров по структурным позициям.

Чему отдать предпочтение? Насколько принципиальны эти различия?

Из всех вычислений только при расчёте по содержанию элементарной ячейки (метод Хей-Штрунца) нет никаких заранее принимаемых постулатов о равенстве коэффициента кислорода или каких-либо катионов заранее принятому целому числу, которое соответствует взглядам исследователя на природу минерала.

В общем случае, когда состав минерала сложно рассчитать на типовую формулу, надо серьёзно его доизучить, чтобы проверить цифры химического анализа, выявить фактическое распределение атомов по разным структурным позициям и доказать наличие в кристаллической структуре минерала дырочных дефектов или дефектов с атомами внедрения. Это есть начало нового и по сути нерядового самостоятельного исследования. После создания уточнённой или новой кристаллохимической модели важно сделать обратный пересчёт от предлагаемой структурной формулы минерала к его химическому составу и сравнить этот расчётный (теоретический) состав с исходным (природным) составом.

Во всех примерах цифры состава минерала даются в процентах с точностью до 0,01. Это дань исторической традиции, идущей из XIX в., не более того. Совсем небольшое количество работ посвящено определению достоверности цифр состава минерала и получаемых по ним коэффициентов атомов в его формуле. Для классических методов аналитической химии они обобщены в работе А. Г. Булаха и др. (1995). Приведём из неё три формулы с указанием погрешностей коэффициентов (они рассчитаны по цифрам параллельных контрольных химических анализов):

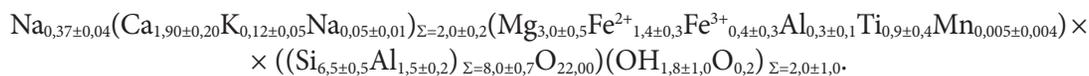
1) микроклин (8 анализов):



2) апатит (7 анализов):



3) амфибол (5 анализов):



Примеры хорошо показывают всю условность принятой в литературе записи коэффициентов в формулах минералов даже до второго знака после запятой.

Достоверность цифр микрозондовых анализов тоже оценивается *a priori* в 0,01 %. Здесь следует отметить, что детектор точно регистрирует количество вещества. Вопрос состоит в том, насколько полно оно соответствует его содержанию в минерале — он может подвергаться воздействию пучка (например, сублимировать, окисляться, выделять структурную воду и т. п.), и это вносит искажения в результат. Важно, по какой характеристической линии определяется содержание данного химического элемента, как верно выдерживается режим работы, насколько воспроизводятся цифры в данной серии анализов, как они повторяются на другой аппаратуре и в других лабораториях. Всегда необходимо выполнение внутреннего и внешнего контроля воспроизводимости и точности цифр анализов.

До какого же знака после запятой рассчитывать коэффициенты в формуле минерала? Если не задумываться о достоверности (воспроизводимости и точности) цифр анализа, то поскольку они выписаны до второго знака после запятой, также должны записываться коэффициенты в формуле минерала. Запись третьего знака не имеет с этой точки зрения смысла.

9. МИНАЛЫ И ПРИЁМЫ РАСЧЁТА ИХ СОДЕРЖАНИЯ В МИНЕРАЛАХ

Переменный химический состав минералов обусловлен тем, что элементы входят в соединение родственными группами, изоморфно замещая друг друга в кристаллической структуре минерала. Минералы переменного состава условно можно рассматривать как смесь нескольких компонентов — «молекул», или *миналов*, входящих в состав минерала в переменных количествах. Так, гранат состава $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Ca})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr})_2(\text{SiO}_4)_3$ можно представить как смесь различных количеств $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, $\text{CaFe}^{3+}_2(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$, и т. д. Здесь *миналы* — это условные молекулы, с помощью которых можно описать химический состав минерала.

С определённой мерой условности такие однородные минералы переменного состава можно представить себе как «растворы», где в главном компоненте, в нашем случае $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, «растворены» второстепенные компоненты — $\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{SiO}_4)_3$ и т. д. Как отмечалось выше, такие однородные по структуре соединения переменного состава часто называют твёрдыми растворами.

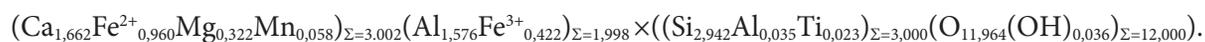
Следует, однако, иметь в виду, что по данным рентгеноструктурного анализа в минералах переменного состава нет каких-либо индивидуализированных миналов, которые давали бы смеси или взаимные растворы. Эти минералы являются единым соединением, где группы родственных химических элементов занимают равнозначные позиции в кристаллической структуре соединения, т. е. являются изоморфными.

Представление составов минералов в виде миналов является удобной и общепринятой формой. Наиболее часто химические формулы миналов подобны друг другу по своему виду, например, $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, $\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, $\text{NaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ — в пироксенах, MgAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , FeCr_2O_4 — в минералах группы шпинели и т. п. Однако иногда приходится приписывать миналам не однотипные формулы (например, FeTiO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 — в ильменитах, FeFe_2O_4 , FeTiO_3 , Fe_2O_3 — в магнетитах, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$, $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5(\text{AlSi}_7\text{O}_{22})(\text{OH})_2$ — в амфиболах и т. д.).

Расчёт содержания миналов с однотипными формулами

Расчёт содержаний в минерале миналов с однотипными формулами покажем на примере минералов группы гранатов, кристаллохимическая формула которых имеет вид $\text{A}_3\text{B}_2(\text{TY}_4)_3$, где **A** — Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} ; **B** — Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{3+} ; **T** — Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , **Y** — O^{2-} , $(\text{OH})^-$.

Пример 22. *Расчёт минального состава гроссуляра.* Пусть формула гроссуляра имеет следующий вид:



Она рассчитана по катионам (табл. 24), в позициях кислорода имеются группы $(\text{OH})^-$.

Расчёт проводим в такой последовательности:

1. Выберем миналы. В целом, этот выбор произволен, но, как будет показано ниже, конечные результаты во многом обусловлены как выбором миналов, так и последовательностью их расчёта.

Учитывая все возможные комбинации катионов в кристаллической структуре рассматриваемогоgrossуляра, выделим 24 минала, на которые возможен пересчёт состава граната. Эти миналы расположены в табл. 25 по возрастанию ионных радиусов катионов в позициях А, В и Т.

Таблица 25. Теоретически возможные миналы для grossуляра, химический состав и коэффициенты в формулах которого приведены в табл. 24

Структурные позиции			Миналы	Формула
A ^{III}	B ^{VI}	T ^{IV}		
Mg	Al	Si	Пироп	Mg ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃
Fe ²⁺	Al	Si	Альмандин	Fe ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃
Mn	Al	Si	Спессартин	Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃
Ca	Al	Si	Gроссуляр	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃
Mg	Fe ³⁺	Si	Хогарит	Mg ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃
Fe ²⁺	Fe ³⁺	Si	Скиагит	Fe ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃
Mn	Fe ³⁺	Si	Кальдерит	Mn ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃
Ca	Fe ³⁺	Si	Андрадит	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃
Mg	Al	Al		Mg ₃ Al ₂ (AlO ₃ (OH)) ₃
Fe ²⁺	Al	Al		Fe ₃ Al ₂ (AlO ₃ (OH)) ₃
Mn	Al	Al		Mn ₃ Al ₂ (AlO ₃ (OH)) ₃
Ca	Al	Al		Ca ₃ Al ₂ (AlO ₃ (OH)) ₃
Mg	Fe ³⁺	Al		Mg ₃ Fe ₂ (AlO ₃ (OH)) ₃
Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al		Fe ₃ Fe ₂ (AlO ₃ (OH)) ₃
Mn	Fe ³⁺	Al		Mn ₃ Fe ₂ (AlO ₃ (OH)) ₃
Ca	Fe ³⁺	Al		Ca ₃ Fe ₂ (AlO ₃ (OH)) ₃
Mg	Al	Ti		Mg ₃ Al ₂ (TiO ₄) ₃
Fe ²⁺	Al	Ti		Fe ₃ Al ₂ (TiO ₄) ₃
Mn	Al	Ti		Mn ₃ Al ₂ (TiO ₄) ₃
Ca	Al	Ti		Ca ₃ Al ₂ (TiO ₄) ₃
Mg	Fe ³⁺	Ti		Mg ₃ Fe ₂ (TiO ₄) ₃
Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ti		Fe ₃ Fe ₂ (TiO ₄) ₃
Mn	Fe ³⁺	Ti		Mn ₃ Fe ₂ (TiO ₄) ₃
Ca	Fe ³⁺	Ti		Ca ₃ Fe ₂ (TiO ₄) ₃

2. Составим вспомогательную таблицу (табл. 26). В первом столбце приведём обозначения позиций катионов в структуре граната, во втором — расселение катионов по этим позициям, а в третьем — их коэффициенты в кристаллохимической формуле минерала. Последующие столбцы будут отвечать миналам, на которые пересчитывается состав grossуляра. Расчёт ведётся в последовательности, отвечающей табл. 25.

3. Рассчитаем мольное количество миналов в формуле граната. Сначала определим мольное количество первого (пиропового) минала, учитывая соотношение количеств катионов в структуре граната. Так, на 0,322 катионов Mg в пиропе приходится 0,322 Si; $2/3(0,322) = 0,215 \text{ Al}^{\text{VI}}$; 1,288 O ($0,322 \cdot 4 = 1,288$) (столбец 4). Сумма всех анионов в формуле граната равна 20,0, на пироп приходится 2,147, т. е. 10,735 мол. %. Аналогичным образом рассчитаем количество альмандинового, спессартинового и grossулярового миналов (столбцы 5, 6 и 7 соответственно). Отметим, что количество grossулярового минала будет определяться количеством алюминия в рассматриваемом гранате.

4. Определим «остаток», т. е. количество катионов и анионов, которые не вошли в состав первых четырёх миналов. Так, для Ca имеем $1,662 - 1,024 = 0,638$, для Fe²⁺ — 0 и т. д.

Таблица 26. Первый вариант расчёта минального состава гроссуляра по коэффициентам в исходной формуле (см. табл. 24) (пример 22)

Позиция	Компонент	Коэффициент	Минал				Остаток	Минал		Остаток		
			Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	Mn ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂		Ca ₃ Fe ₂ Al ₃ O ₉ (OH) ₃	Ca ₃ Fe ₂ Ti ₃ O ₁₂			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
А	Ca	1,662				1,024	0,638	0,578	0,060	0,035	0,020	0,005
	Fe ²⁺	0,960	0,960				0		0			0
	Mg	0,322	0,322				0		0			0
	Mn	0,058		0,058			0		0			0
В	Al ^{VI}	1,576	0,215	0,039	0,683		0		0			0
	Fe ³⁺	0,422					0,422	0,386	0,036	0,023	0,013	0
	Si	2,942	0,322	0,058	1,024		0,578	0,578	0			0
Т	Al ^{IV}	0,035					0,035		0,035	0,035		0
	Ti	0,023					0,023		0,023		0,020	0,003
У	O	11,964	1,288	0,232	4,096		2,508	2,312	0,196	0,105	0,080	0,010
	ОН	0,036					0,036		0,036	0,035		0,001
Сумма		20,000	2,147	0,387	6,827			3,853		0,233	0,133	0,020
Содержание минала, мол. %		100,000	10,735	1,935	34,133			19,267		1,165	0,665	0,100

Таблица 27. Второй вариант расчёта минимального состава гроссуляра по коэффициентам в исходной формуле (см. табл. 24). Пример 22

Позиция	Компонент	Коэффици- циент	Минал								Остаток
			Ca ₃ Al ₅ Si ₃ O ₁₂	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	Mg ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂	Mn ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂	Fe ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂	Fe ₃ Fe ₂ Ti ₃ O ₁₂	Fe ₃ Fe ₂ Al ₃ O ₉ (OH) ₃		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
А	Ca	1,662	1,662								0
	Fe ²⁺	0,960	0,702			0,198		0,023	0,032	0,005	
	Mg	0,322		0,322						0	
	Mn	0,058			0,059					0	
В	Al ^{VI}	1,576	0,468							0	
	Fe ³⁺	0,422		0,215	0,039	0,132		0,015	0,021	0	
	Si	2,942	0,702	0,322	0,059	0,198				0	
Г	Al ^{IV}	0,035							0,032	0,003	
	Ti	0,023						0,023		0	
У	O	11,964	2,808	1,288	0,232	0,792		0,092	0,096	0,008	
	OH	0,036							0,032	0,004	
Сумма		20,000	11,080	2,147	0,387	1,320		0,153	0,213	0,020	
Содержание минала, мол. %		100,00	55,400	10,733	1,933	6,600		0,767	1,067	0,100	

5. Сопоставление цифр в остатке (столбец 8) показывает, что в нём преобладают Ca, Fe³⁺ и Si, поэтому в качестве следующего минала выбираем Ca₃Fe³⁺₂(SiO₄)₃ (столбец 9). Содержание этого минала определим по количеству кремния — 0,578. Ему соответствует 0,386 Fe³⁺, 0,578 Ca и 2,312 O.

6. Снова определяем остаток (столбец 10). Сопоставление цифр показывает, что в качестве двух последних миналов можно выбрать гипотетические Ca₃Al₂(AlO₃(OH))₃ и Ca₃Fe₂(TiO₄)₃. Последний столбец табл. 26 отвечает «остатку», т. е. катионам, которые не вошли в состав выбранных для расчёта миналов. Объясняем это для себя неточностями исходных цифр состава минерала, погрешностями выбранного нами пути расчётов, а также округлением цифр.

7. Рассчитываем мольную долю миналов в гранате (последняя строка табл. 26).

Покажем теперь, как влияет на конечный результат последовательность расположения миналов при расчёте их содержаний в минерале. Для этого расположим миналы в другой последовательности и, как и в предыдущем примере, оценим их процентное содержание (табл. 27). Результаты расчётов по первому и второму вариантам сведены в табл. 28. Во всех случаях преобладает гроссуляр, но все итоговые цифры существенно иные. Для сравнения в последнем столбце табл. 28 приведено содержание миналов в этом же гроссуляре, рассчитанное У. А. Диром и др. (1965).

Таблица 28. Содержание миналов (мол. %) в гроссуляре, химический состав и формула которого приведены в табл. 24

Минал	Формула	Первый способ	Второй способ	Дир и др., (1965)
Гроссуляр	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	34,1	55,4	33,3
Альмандин	Fe ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	32,0	23,4	31,7
Хогарит	Mg ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃		10,7	
Кальдерит	Mn ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃		2,0	
Скиагит	Fe ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃		6,6	
Без названия	Fe ₃ Fe ₂ (TiO ₄) ₃		0,8	
Без названия	Fe ₃ Fe ₂ (AlO ₃ (OH)) ₃		1,1	
Пироп	Mg ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	10,7		10,9
Спессартин	Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	2,0		1,9
Андрадит	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃	19,3		22,2
Без названия	Ca ₃ Fe ₂ (TiO ₄) ₃	0,7		
Без названия	Ca ₃ Fe ₂ (AlO ₃ (OH)) ₃	1,2		
Сумма		100,0	100,0	100,0
Возможное наименование		Гроссуляр-альмандин с примесями	Гроссуляр с примесями	Гроссуляр-альмандин с примесями

Чему отдать предпочтение? В каждом конкретном случае необходима серьёзная методическая работа по выявлению, во-первых, геохимических взаимосвязей элементов, во-вторых, закономерностей их кристаллохимического взаимодействия при формировании минерала в данной геологической обстановке. В-третьих, необходимо рассчитывать на статистической основе коэффициенты корреляции между коэффициентами разных атомов в формуле минерала. Следует в каждом конкретном случае указывать выбор и последовательность расчёта миналов.

Пример 23. Расчёт минального состава пироксенов по единому алгоритму. Как видно из предыдущего примера, расчёт минального состава минералов переменного состава определяется как выбранными формулами миналов, так и последовательностью их расчёта. Поэтому при сравнении минералов по их химическому составу, аргументации их типохимических свойств или при выявлении зависимостей между составом и свойствами минералов с использованием миналов чрезвычайно важно соблюдать единый алгоритм их расчёта.

Возможности расчёта минального состава пироксенов по единому алгоритму покажем используя формулы из примеров 11 и 18. Для моноклинных пироксенов нами была предложена такая последовательность расчёта минального состава (Булах, Золотарёв, 2000; 2003):

1. По коэффициенту Ti рассчитываем содержание минала CaTi(Al₂O₆). В двух использованных нами исходных формулах получаем 8 и 3 мол. % соответственно (табл. 29).

Таблица 29. Расчёт минального состава моноклинных пироксенов по коэффициентам в исходной формуле (пример 23)

Минал	Позиция												Сумма	Содержание минала, мол. %
	Т		M ¹						M ²					
	Si	Al ^{IV}	Mg	Ti	Fe ³⁺	Al	Fe ²⁺	Mn	Ca	Fe ²⁺	Na	K		
	Исходные коэффициенты катионов в формуле (пример 11)													
	1,77	0,23	0,68	0,08	0,04	0,05	0,14	0,01	0,82	0,14	0,03	0,01		
CaTiAl ₂ O ₆		0,16		0,08					0,08				0,32	8
CaAlAlSiO ₆	0,04	0,04			0,04				0,04				0,16	4
CaFeAlSiO ₆	0,03	0,03				0,03			0,03				0,12	3
CaMgSi ₂ O ₆	1,34		0,67						0,67				2,68	67
NaAlSi ₂ O ₆	0,04					0,02					0,02		0,08	2
FeFeSi ₂ O ₆	0,28						0,14			0,14			0,56	14
Остаток	0,04		0,01					0,01			0,01	0,01	0,08	2
Сумма													4,00	100
	Исходные коэффициенты катионов в формуле (пример 18)													
	1,90	0,10	0,79	0,03	0,06		0,12		0,75	0,23	0,02			
CaTiAl ₂ O ₆		0,06		0,03					0,03				0,12	3
CaFeAlSiO ₆	0,04	0,04			0,04				0,04				0,16	4
CaMgSi ₂ O ₆	1,36		0,68						0,68				2,72	68
NaFeSi ₂ O ₆	0,04				0,02						0,02		0,08	2
FeFeSi ₂ O ₆	0,24						0,12			0,12			0,48	12
FeMgSi ₂ O ₆	0,22		0,11							0,11			0,44	11
Сумма													4,00	100

2. Содержание миналов CaAl(AlSiO₆) и CaFe³⁺(AlSiO₆) определяем по остатку Al в позиции Т (т.е. в четверной координации) после операции 1. В первом случае 0,23 – 0,16 = 0,07 (7 мол. %), во втором: 0,10 – 0,06 = 0,04 (4 мол. %).

При описании химического состава моноклинных пироксенов миналы с алюминием в четверной координации обычно объединяются под общим названием — компоненты Чермака. Суммарное количество компонентов Чермака (операции 1 и 2) для примера 11 составляет 15 мол. %, для примера 18 – 7 мол. %. Эти величины можно легко вычислить, уменьшив коэффициент Al^{IV} в позиции Т на количество титана: Al^{IV} – Ti. В первом случае получаем 0,23 – 0,08 = 0,15 (15 мол. %), во втором: 0,10 – 0,03 = 0,07 (7 мол. %).

Если бы в формулах из примеров 11 и 18 в позиции Т имелось Fe³⁺, то суммарное количество компонентов Чермака пришлось бы рассчитывать с учётом этого элемента по формуле (Al^{IV} + Fe^{3+IV}) – Ti.

3. Суммарное количество миналов CaMg(Si₂O₆) (диопсид) и CaFe²⁺(Si₂O₆) (геденбергит) рассчитывается по остатку кальция после операций 1 и 2: Ca – (Al^{IV} – Ti). Для примера 11 получаем: 0,82 – 0,15 = 0,67, или 67 мол. %; для примера 18: 0,75 – 0,07 = 0,68, или 68 мол. %. Привлечение геденбергитового минала при характеристике состава этих пироксенов не понадобилось.

4. Содержание жадеитового минала NaAl³⁺(Si₂O₆) определяем по остатку алюминия в октаэдрической позиции M¹ после операции 2. Расчёт показал, что в примере 11 количество этого минала 2 мол. %.

5. Количество эгиринового минала $\text{NaFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ определяем по остатку натрия после операции 4. Расчёт показал, что этот минал требуется только в примере 18, на него приходится 2 мол. %.

6. Минал $\text{KFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ определяем по калию. В наших примерах необходимости в этом минале нет.

7. Содержание миналов $\text{MgMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ (клиноэнстатит), $\text{FeFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ (клиноферросилит) и им подобных определяем исходя из суммы коэффициентов магния, железа и марганца в позиции M^2 , т. е. по формуле $\text{Fe}^{2+} + \text{Mg} + \text{Mn}$. Для примера 11 получаем 14 мол. % минала $\text{FeFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, для примера 18 – 12 мол. % приходится на минал $\text{FeFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ и 11 мол. % $\text{FeMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$.

Таким образом, авгит из примера 11 является диопсидом с примесью компонентов Чермака (15 мол. %), клиноферросилитового (14 мол. %) и других миналов. Авгит из примера 18 тоже является диопсидом, но соотношение примесных миналов в нём иное.

Расчёт содержания миналов с неоднотипными формулами

Принцип расчётов в этом случае тот же, что и выше, но есть некоторая особенность в промежуточных вычислениях (Кривовичев, 1986).

Пример 24. *Расчёт содержания миналов в ильмените.* Пусть формула ильменита имеет следующий вид: $(\text{Fe}^{2+}_{0,91}\text{Fe}^{3+}_{0,06}\text{Al}_{0,03})_{\Sigma=1,00}(\text{Ti}_{0,91}\text{Fe}^{3+}_{0,06}\text{Al}_{0,03})_{\Sigma=1,00}\text{O}_3$.

Методика вычислений понятна из табл. 30, она точно соответствует приведённому выше примеру для гроссуляра. Порядок вычислений для ильменита следующий: сначала по титану определяется содержание ильменита, затем по Fe^{3+} — гематита, наконец, по Al — корунда.

Вычисления можно значительно упростить, если расчёт миналов вести по коэффициентам катионов в формуле без учёта кислорода. Порядок расчёта показан в табл. 31.

Таблица 30. Расчёт содержания миналов по коэффициентам атомов в формуле ильменита (пример 24)

Компонент	Число атомов в формуле	Миналы		
		FeTiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3
1	2	3	4	5
Fe^{2+}	0,91	0,91		
Fe^{3+}	0,06		0,06	
Al	0,03			0,03
Ti	0,91	0,91		
Fe^{3+}	0,06		0,06	
Al	0,03			0,03
O	3,00	2,73	0,18	0,09
Сумма	5,00	4,55	0,30	0,15
Содержание миналов, мол.%		91,00	6,00	3,00

Таблица 31. Расчёт содержания миналов по коэффициентам катионов в формуле без учёта кислорода (пример 24)

Катион	Число атомов в формуле	Миналы		
		FeTiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3
1	2	3	4	5
Ti	0,91	0,91		
Fe^{3+}	0,12		0,06	
Fe^{2+}	0,91	0,91		
Al	0,07			0,03
Промежуточные числа		0,91	0,06	0,03
Содержание миналов, мол.%		91,00	6,00	3,00

Как видно, вычисления и короче, и проще, чем в табл. 30. Однако именно это упрощение коварно ошибками. Они обусловлены тем, что не сокращают вдвое число катионов Fe^{3+} и Al. Поэтому обратим здесь внимание на то, что количество минала Fe_2O_3 (табл. 31), было рассчитано из числа 0,06, а оно вдвое меньше коэффициента Fe^{3+} в формуле ильменита (0,12). Это естественно, так как из двух атомов Fe^{3+} образуется одна молекула Fe_2O_3 . Это же относится к Al и Al_2O_3 .

10. ГРАФИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ СОСТАВА МИНЕРАЛОВ

Типы диаграмм

Графическое представление химического состава минералов широко используется в минералогии при выявлении закономерностей в эволюции химического состава минералов во времени и пространстве, а также для классификации минералов и при выделении минеральных видов (Кривовичев, 1998; Кривовичев, Золотарёв, 2003).

Состав минерала на диаграмме показывают точкой, нанося её по атомным процентам химических элементов или мольным долям оксидов в формуле минерала, по коэффициентам в его формуле, по мольным долям ионов в определённых позициях кристаллической структуры минерала, по количеству содержащихся в нём ионов.

Как уже отмечалось, минерал переменного состава можно трактовать как твёрдый раствор разных молекул (миналов) друг в друге. Это гипотетические молекулы, на самом деле кристаллическая решётка минерала гомогенна.

Бинарные и тройные системы

Пользуясь понятием миналов, легко изобразить состав минерала графически. Для этого сначала надо рассчитать по частной формуле минальный состав минерала. Результаты приводят в молекулярных процентах.

Пример 25. *Сфалерит* $(Zn_{0,80}Fe_{0,20})_{\Sigma=1,00}S$. Минерал как бы состоит на 80 мол. % из минала ZnS и 20 мол. % из минала FeS.

Для графического изображения состава этого сфалерита, нанесём на произвольную прямую две координатные точки, одна из которых отвечает составу ZnS, а другая — составу FeS. Затем разобьём отрезок между этими точками на 100 частей. Тогда, состав $(Zn_{0,80}Fe_{0,20})_{\Sigma=1,00}S$, содержащий 80 мол. % минала ZnS и 20 мол. % минала FeS, будет изображаться точкой **М**, отстоящей от координатной точки ZnS на 20 частей, а от точки FeS на 80 частей (рис. 81, а).

Принцип построения подобного графического изображения состава минералов называется *барицентрическим*, поскольку он основан на наличии центра тяжести, или на правиле рычага. Так, если мы приложим в точке ZnS вес, пропорциональный содержанию в **М** этого минала, а в точке FeS вес, пропорциональный содержанию в **М** минала FeS, то полученная точка **М** будет являться центром тяжести обоих весов.

Пример 26. *Берилл (изумруд)* $Be_3(Al_{1,85}Cr_{0,15})_{\Sigma=2,00}(Si_6O_{18})$. Количественные соотношения миналов находим по позиции $(Al_{1,85}Cr_{0,15})$. Если 2,0 принять за 100 %, то на долю хромового минала $Be_3Cr_2(Si_6O_{18})$ придется 7,5 мол. %, на долю собственно бериллового минала $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ — 92,5 мол. %.

На рис. 81, б приведена диаграмма для бинарной системы $Be_3Al_2(Si_6O_{18})-Be_3Cr_2(Si_6O_{18})$, на которую нанесён состав хромсодержащего берилла (точка **М**).

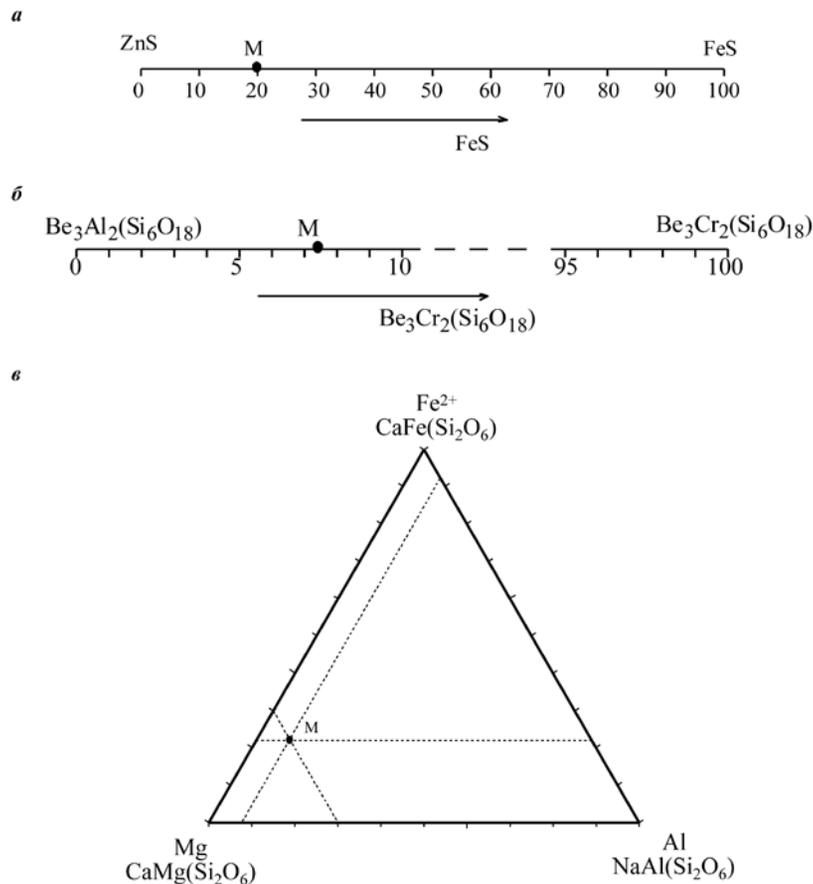


Рис. 81. Графическое изображение химического состава минералов для двух- (а, б) и трехкомпонентных (в) изоморфных смесей

Пример 27. Пироксен ($\text{Ca}_{0,92}\text{Na}_{0,08}\text{Si}_{1,00}(\text{Mg}_{0,70}\text{Fe}_{0,22}\text{Al}_{0,08})\text{Si}_{1,00}\text{O}_6$). Минерал можно трактовать как смесь трёх молекул, т. е. минералов — диопсидового $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, геденбергитового $\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ и жадеитового $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Содержание их легко определить по группе $(\text{Mg}_{0,70}\text{Fe}_{0,22}\text{Al}_{0,08})\text{Si}_{1,00}$. Если принять 1,0 за 100 %, то доля жадеитового минерала составляет 8 мол.%, геденбергитового — 22 %, диопсидового — 70 %.

Для изображения состава подобных минералов, состоящих из трёх компонентов (трёхкомпонентных или тройных систем), применяют треугольные диаграммы. В нашем случае надо нанести состав пироксена на треугольник с вершинами $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ – $\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ – $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Надпись в вершинах можно упростить до Mg – Fe^{2+} – Al (рис. 81, в). Последовательность действий:

- 1) от вершины Mg (диопсид) на ребре Mg – Fe^{2+} отложим содержание Fe^{2+} (22 %);
- 2) через эту точку проведём линию, параллельную ребру Mg – Al ;
- 3) от вершины Fe^{2+} на ребре Mg – Fe^{2+} отложим содержание Mg (70 %);
- 4) через эту точку проведём линию, параллельную ребру Fe^{2+} – Al ;
- 5) точка пересечения этих вспомогательных линий соответствует составу пироксена с приведённой выше формулой.

Для более простого и удобного построения описанных треугольных диаграмм имеются соответствующим образом разграфленные треугольники (рис. 82). Их стороны разделены на 100 частей и через полученные точки проведены прямые, параллельные сторонам. Пользуясь образованной таким образом сеткой, легко проводить все построения.

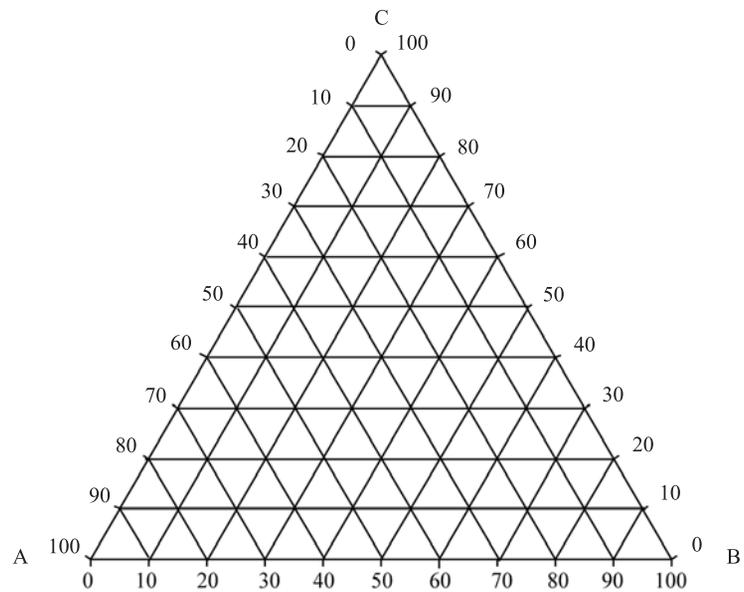


Рис. 82. Трафаретный треугольник для нанесения составов минералов

Диаграммы для бинарных и тройных систем широко используются, во-первых, чтобы показать зависимость свойств минерала от его состава и, во-вторых, при парагенетическом анализе зависимости ассоциаций минералов от физико-химических условий их образования.

11. КЛАССИФИКАЦИЯ, НАЗВАНИЯ И ВИДОВАЯ ПРИНАДЛЕЖНОСТЬ МИНЕРАЛОВ

Классификационные подразделения и их иерархия

Для каждого типа объектов существует множество разных классификаций, выполняемых с разной целью и, соответственно, на разной основе. Современные основы систематики минералов как химических соединений заложены Й. Я. Берцелиусом (Швеция) в 1810-х гг. Полностью, для всех существующих минералов, она создана Дж. Д. Дэна (США) в 1850-е гг. и используется с усовершенствованиями и дополнениями до сих пор. Другая широко используемая классификация минералов Х. Штрунца (Германия, 1940-е гг.) уже учитывает структуры минералов. В нашей стране структурно-химические классификации были разработаны в разные годы Г. П. Барсановым, А. Г. Бетехтиным, Г. Б. Бокием, А. А. Годовиковым, Е. К. Лазаренко, А. С. Марфуниным, А. С. Поваренных. В основу новейшей классификации В. Г. Кривовичева и М. В. Чарыковой (2013) положен химический состав минералов. Всё их множество разбито на 10 систем, в них минералы выстроены в определённом порядке.

В большинстве классификаций используется, скрыто или явно, понятие «минеральный вид». Под *минеральным видом* мы понимаем природное химическое соединение определённого состава и определённой кристаллической структуры. Здесь надо пояснить, что определённость состава и структуры не есть их застывшая «мёртвость». Они варьируют в зависимости от среды образования минерала. Но для каждого минерального вида есть свои пределы вариации состава и структуры.

Минеральный индивид — это конкретный объект природы, минеральный вид — несколько условное понятие. Минералы существуют в природе, минеральные виды — в уме учёного, или, как говорил Д. П. Григорьев, — на бумаге. Классифицируются не реальные минералы, у которых каждый из бесконечного множества индивидов имеет свои в чём-то особенные качества, а минеральные виды, т. е. классифицируются понятийные, умозрительные объекты.

В учебнике А. Г. Булаха, В. Г. Кривовичева, А. А. Золотарёва (2008) всё множество минеральных видов по химическому принципу разбито на типы, а типы — на классы. Они названы в табл. 32. Классы разделены на основе химического состава и структуры минералов на подклассы. На этой же основе выделены группы. В них объединены минеральные виды (табл. 33).

В научной литературе используется также ещё одна иерархическая классификационная категория — надгруппы (или супергруппы) минералов (Mills et al., 2009). В них объединяют группы изоструктурных минералов, (например, с однотипной формулой $A_5(XO_4)_3Y$), но относящиеся по своему химическому составу к разным классам. Например, к одной надгруппе относят фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$ и вивианит $Pb_5(VO_4)_3Cl$. В табл. 33, предназначенной для систематизации сведений об ограниченном числе минералов, это иерархическое подразделение не использовано. Оно ещё более усложнило бы и без того громоздкий набор информации. Поэтому в табл. 33 не указаны надгруппы марказита (позиции 52–55), апатита (позиции 280–285) и т. д.

Таблица 32. Химические типы и классы минералов

Классы	Пример	Формула
Тип. I. Простые вещества		
1. Металлы	Медь	Cu
2. Полуметаллы	Мышьяк	As
3. Неметаллы	Алмаз	C
4. Интерметаллиды	Изоферроплатина	Pt ₃ Fe
Тип. II. Сернистые соединения и их аналоги		
1. Простые сульфиды	Халькозин	Cu ₂ S
2. Сложные сульфиды	Халькопирит	CuFeS ₂
3. Сульфосоли	Тетраэдрит	Cu ₁₂ (Sb ₃) ₄ S
4. Персульфиды	Пирит	Fe(S ₂)
Тип. III. Кислородные соединения		
1. Простые оксиды	Кварц	SiO ₂
2. Сложные оксиды	Шпинель	MgAl ₂ O ₄
3. Гидроксиды	Брусит	Mg(OH) ₂
4. Силикаты и их аналоги	Форстерит	Mg ₂ (SiO ₄)
	Диопсид	CaMg(Si ₂ O ₆)
	Тремолит	Ca ₂ Mg ₅ (Si ₄ O ₁₁) ₂ (OH) ₂
	Мусковит	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂
	Микроклин	K(AlSi ₃ O ₈)
5. Фосфаты, арсенаты, ванадаты	Фторапатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
	Эритрин	Co ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O
	Тюямунит	Ca(UO ₂) ₂ (V ₂ O ₈)·8H ₂ O
6. Сульфаты	Гипс	Ca ₂ (SO ₄)·8H ₂ O
7. Хроматы, вольфраматы, молибдаты	Крокоит	Pb(CrO ₄)
	Шеелит	Ca(WO ₄)
	Повеллит	Ca(MoO ₄)
8. Бораты	Котоит	Mg ₃ (BO ₃)
9. Карбонаты	Кальцит	Ca(CO ₃)
10. Нитраты	Селитра	K ₂ (CO ₃)
Тип IV. Галоидные соединения		
1. Фториды	Флюорит	CaF ₂
2. Хлориды	Галит	NaCl
Тип V. Органические соединения		
<i>См. классификацию в табл. 33</i>		

Таблица 33. Классификация и идеальные (теоретические) формулы главнейших минералов

№	Группа	Минерал	Формула	Сингония
Тип I. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА				
КЛАСС 1. МЕТАЛЛЫ				
1.	Меди	Медь	Cu	куб.
2.		Серебро	Ag	куб.
3.		Золото	Au	куб.
4.	Железа	Железо	Fe	куб., <i>Im3m</i>
5.	Платины	Платина	Pt	куб.
6.		Осмий	Os	гекс.
7.		Иридий	Ir	куб.
КЛАСС 2. ПОЛУМЕТАЛЛЫ				
8.	Мышьяка	Мышьяк	As	триг.
9.		Висмут	Bi	триг.
КЛАСС 3. НЕМЕТАЛЛЫ				
10.	Серы	Сера	S	ромб.
11.		Розицкит	S	мон.
12.	Углерода	Алмаз	C	куб.
13.		Лонсдейлит	C	гекс., <i>P6₃/mmc</i>
14.		Графит	C	гекс., <i>P6₃/mmc</i>
КЛАСС 4. ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ				
15.	Изоферро-платины	Изоферроплатина	Pt ₃ Fe	куб.
16.		Тетраферроплатина	PtFe	тетр.
17.		Ферроникель-платина	Pt ₂ FeNi	тетр.
Тип II. СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ АНАЛОГИ				
КЛАСС 1. ПРОСТЫЕ СУЛЬФИДЫ				
ПОДКЛАСС 1 (координационной структуры)				
18.	Халькозина	Халькозин	Cu ₂ S	мон.
19.	Аргентита	Аргентит	Ag ₂ S	куб.
20.		Акантит	Ag ₂ S	мон.
21.	Галенита	Галенит	PbS	куб.
22.		Алабандин	MnS	куб.
23.	Сфалерита	Сфалерит	ZnS	куб.
24.	Пирротина	Троилит	FeS	гекс.
25.		Пирротин	Fe _{1-x} S	мон.
26.		Никелин	NiAs	гекс.
ПОДКЛАСС 2 (цепочечной структуры)				
27.	Миллерита	Миллерит	NiS	триг.
28.	Киновари	Киноварь	HgS	триг.
29.	Стибнита	Стибнит	Sb ₂ S ₃	мон.
30.		Висмутин	Bi ₂ S ₃	мон.
ПОДКЛАСС 3 (слоистой структуры)				
31.	Аурипигмента	Аурипигмент	As ₂ S ₃	ромб.
32.	Молибденита	Молибденит	MoS ₂	гекс.
ПОДКЛАСС 4 (кольцевой структуры)				
33.	Реальгара	Реальгар	As ₄ S ₄	мон.

№	Группа	Минерал	Формула	Сингония
КЛАСС 2. СЛОЖНЫЕ СУЛЬФИДЫ ПОДКЛАСС 1 (координационной структуры)				
34.	Пентландита	Пентландит	$\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$	куб.
35.	Талнахита	Талнахит	$\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$	куб.
36.	Халькопирита	Халькопирит	CuFeS_2	тетр.
37.		Станнин	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	тетр.
38.	Борнита	Борнит	Cu_5FeS_4	куб.
39.	Грейгита	Грейгит	FeFe_2S_4	куб.
ПОДКЛАСС 2 (слоистой структуры)				
40.	Ковелина	Ковеллин	$\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}\text{S}(\text{S}_2)$	гекс.
КЛАСС 3. СУЛЬФОСОЛИ ПОДКЛАСС 1 (островной структуры)				
41.	Прустита	Прустит	$\text{Ag}_3(\text{AsS}_3)$	триг.
42.		Пираргирит	$\text{Ag}_3(\text{SbS}_3)$	триг.
43.	Энаргита	Энаргит	$\text{Cu}_3(\text{AsS}_4)$	ромб.
44.	Тетраэдрита (блѣ- клых руд)	Теннантит	$\text{Cu}_{12}(\text{AsS}_3)_4\text{S}$	куб.
45.		Тетраэдрит	$\text{Cu}_{12}(\text{SbS}_3)_4\text{S}$	куб.
46.	Полибазита	Полибазит	$\text{Ag}_{16}(\text{Sb}_2\text{S}_4)_7$	мон.
ПОДКЛАСС 2 (цепочечной структуры)				
47.	Джемсонита	Джемсонит	$\text{Pb}_4\text{Fe}(\text{Sb}_3\text{S}_7)_2$	мон.
48.	Буланжерита	Буланжерит	$\text{Pb}_5(\text{Sb}_2\text{S}_4)_2\text{S}_3$	мон.
КЛАСС 4. ПЕРСУЛЬФИДЫ И ИХ АНАЛОГИ				
49.	Пирита	Пирит	$\text{Fe}(\text{S}_2)$	куб.
50.		Кобальтин	$\text{Co}(\text{AsS})$	куб.
51.		Герсдорфит	$\text{Ni}(\text{AsS})$	куб.
52.	Марказита	Марказит	$\text{Fe}(\text{S}_2)$	ромб.
53.		Арсенопирит	$\text{Fe}(\text{AsS})$	мон.
54.		Лѣллингит	$\text{Fe}(\text{As}_2)$	ромб.
55.		Раммельсбергит	$\text{Ni}(\text{As}_2)$	ромб.
56.	Скуттерудита	Скуттерудит	$\text{Co}_4(\text{As}_4)_3$	куб.
57.		Никельскуттерудит	$\text{Ni}_4(\text{As}_4)_3$	куб.
Тип III. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КЛАСС 1. ПРОСТЫЕ ОКСИДЫ				
58.	Льда	Лѣд	H_2O	гекс.
59.	Куприта	Куприт	Cu_2O	куб.
60.	Периклаза	Периклаз	MgO	куб.
61.	Корунда	Корунд	Al_2O_3	гекс.
62.		Гематит	Fe_2O_3	гекс.
63.	Уранинита	Уранинит	UO_2	куб.
64.	Кварца	Кварц- α	SiO_2	триг., $P3_121$; $P3_221$
65.		Кварц- β	SiO_2	гекс., $P6_222$; $P6_422$
66.		Тридимит- α	SiO_2	ромб.
67.		Тридимит- β	SiO_2	гекс.
68.		Кристаллит- α	SiO_2	тетр., $P4_12_12$

№	Группа	Минерал	Формула	Сингония
69.		Кристобалит-β	SiO ₂	куб.
70.		Козсит	SiO ₂	мон.
71.		Стишовит	SiO ₂	тетр.
72.	Рутила	Рутил	TiO ₂	тетр.
73.		Анаказ	TiO ₂	тетр.
74.		Брукит	TiO ₂	ромб.
75.		Касситерит	SnO ₂	тетр.
76.		Пиролюзит	MnO ₂	тетр.
77.		Рамсделлит	MnO ₂	ромб.
КЛАСС 2. СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ				
78.	Ильменита	Ильменит	FeTiO ₃	гекс.
79.		Гейкилит	MgTiO ₃	гекс.
80.		Пирофанит	MnTiO ₃	гекс.
81.	Браунита	Браунит	MnMnO ₃ (упрощённо, без Si)	тетр.
82.	Шпинели	Шпинель	MgAl ₂ O ₄	куб.
83.		Герцинит	FeAl ₂ O ₄	куб.
84.		Ганит	ZnAl ₂ O ₄	куб.
85.		Магнетит	FeFe ₂ O ₄	куб.
86.		Хромит	FeCr ₂ O ₄	куб.
87.		Магнезиохромит	MgCr ₂ O ₄	куб.
88.	Гаусманита	Гаусманит	MnMn ₂ O ₄	тетр.
89.	Хризоберилла	Хризоберилл	BeAl ₂ O ₄	ромб.
90.	Перовскита	Перовскит	CaTiO ₃	куб.
91.		Луешит	NaNbO ₃	куб.
92.		Лопарит	(Na _{0,5} Ce _{0,5})NbO ₃	куб.
93.	Эшинита	Эшинит-(Ce)	CeTiNbO ₆	ромб.
94.	Пирохлора	Пирохлор	NaCaNb ₂ O ₆ F	куб.
95.		Микролит	NaCaTa ₂ O ₆ F	куб.
96.	Колумбита	Колумбит-(Fe)	FeNb ₂ O ₆	ромб.
97.		Танталит-(Fe)	FeTa ₂ O ₆	ромб.
98.	Самарскита	Самарскит	YNbO ₄	мон.
99.	Вольфрамита	Гюбнерит	MnWO ₄	мон.
100.		Ферберит	FeWO ₄	мон.
101.	Романешита	Романешит	Ba(Mn ⁴⁺ ₃ Mn ³⁺ ₂)O ₁₀ ·H ₂ O	ромб.
102.		Тодорокит	Mn ²⁺ Mn ⁴⁺ ₃ O ₇ ·H ₂ O	мон.
КЛАСС 3. ГИДРОКСИДЫ				
103.	Гидроксидов магния	Брусит	Mg(OH) ₂	триг.
104.	Гидроксидов алюминия	Гиббсит	Al(OH) ₃	мон.
105.		Бёмит	AlO(OH)	ромб.
106.		Диаспор	HAIO ₂	ромб.
107.	Гидроксидов железа	Гётит	HFeO ₂	ромб.
108.		Лепидокрокит	FeO(OH)	ромб.
109.	Гидроксидов марганца	Пирохроит	Mn(OH) ₂	триг.
110.		Манганит	MnO(OH)	мон.
111.		Гроутит	MnO(OH)	ромб.
112.		Асболан	NiMn ₂ O ₄ (OH) ₂ ·nH ₂ O	гекс.

№	Группа	Минерал	Формула	Сингония
КЛАСС 4. СИЛИКАТЫ И ИХ АНАЛОГИ (алюмосиликаты, боросиликаты, бериллосиликаты, феррисиликаты)				
ПОДКЛАСС 1 (островной структуры)				
113.	Оливина	Форстерит	$Mg_2(SiO_4)$	ромб.
114.		Фаялит	$Fe_2(SiO_4)$	ромб.
115.		Тефроит	$Mn_2(SiO_4)$	ромб.
116.		Монтчеллит	$CaMg(SiO_4)$	ромб.
117.	Фенакита	Фенакит	$Be_2(SiO_4)$	триг.
118.		Виллемит	$Zn_2(SiO_4)$	триг.
119.	Циркона	Циркон	$Zr(SiO_4)$	тетр.
120.		Торит	$Th(SiO_4)$	тетр.
121.		Коффинит	$U(SiO_4)$	тетр.
122.	Граната	Пироп	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	куб.
123.		Альмандин	$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	куб.
124.		Спессаргин	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	куб.
125.		Гроссуляр	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	куб.
126.		Андрадит	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	куб.
127.		Уваровит	$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	куб.
128.		Шорломит	$Ca_3Ti_2(Fe^{3+}Si)O_{12}$	куб.
129.		Кнорингит	$Mg_3Cr_2(SiO_4)_3$	куб.
130.	Гумита	Норбергит	$Mg_5(SiO_4)F_2$	ромб.
131.		Хондродит	$Mg_5(SiO_4)_2F_2$	мон.
132.		Гумит	$Mg_7(SiO_4)_3F_2$	ромб.
133.		Клиногумит	$Mg_9(SiO_4)_4F_2$	мон.
134.	Кианита	Кианит	$Al_2(SiO_4)O$	трикл.
135.		Андалузит	$AlAl(SiO_4)O$	ромб.
136.		Силлиманит	$Al(AlSiO_5)$	ромб.
137.	Ставролита	Ставролит	$FeAl_4(SiO_4)_2O_2(OH)_2$	ромб.
138.	Топаза	Топаз	$Al_2(SiO_4)F_2$	ромб.
139.	Титанита	Титанит	$CaTi(SiO_4)O$	трикл.
140.	Хлоритоида	Хлоритоид	$FeAl_2(SiO_4)O(OH)_2$	мон.
141.	Везувиана	Везувиан	$Ca_{19}Al_{10}Mg_3(SiO_4)_{10}(Si_2O_7)_4(OH)_{10}$	тетр.
142.	Цоизита	Цоизит	$Ca_2(Al_2Al)(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$	ромб.
143.	Эпидота	Клиноцоизит	$Ca_2(Al_2Al)(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$	мон.
144.		Эпидот	$Ca_2(Al_2Fe)(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$	мон.
145.		Алланит-(Ce)	$(CaCe)(Al_2Fe)(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$	мон.
146.		Пьемонтит	$Ca_2(Al_2Mn)(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$	мон.
147.	Мелилита	Акерманит	$Ca_2Mg(Si_2O_7)$	тетр.
148.		Геленит	$Ca_2Al(AlSiO_7)$	тетр.
149.	Мозандрита	Мозандрит	$NaCaCeTi(Si_2O_7)_2O_2$	трикл.
150.	Гемиморфита	Гемиморфит	$Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2H_2O$	ромб.
151.	Лампрофиллита	Лампрофиллит	$Na_2Sr_2Ti_3(Si_2O_7)_2O_2F_2$	мон.
ПОДКЛАСС 2 (кольцевой структуры)				
152.	Берилла	Берилл	$Be_3Al_2(Si_6O_{18})$	гекс.
153.	Кордиерита	Кордиерит	$Mg_2Al_3(AlSi_5O_{18})$	ромб.
154.	Диоптаза	Диоптаз	$Cu_6(Si_6O_{18}) \cdot 6H_2O$	триг.
155.	Турмалина	Дравит	$NaMg_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_4$	триг.
156.		Шерл	$NaFe^{2+}_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_4$	триг.
157.		Бюргерит	$NaFe^{3+}_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3O_3F$	триг.

№	Группа	Минерал	Формула	Сингония	
158.		Увит	$\text{CaMg}_3(\text{Al}_5\text{Mg})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$	триг.	
159.		Эльбаит	$\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$	триг.	
160.	Эвдиалита	Эвдиалит	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_6\text{Fe}^{2+}_3\text{Zr}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)_2(\text{Si}_9\text{O}_{24}(\text{OH})_3)_2$	триг.	
161.	Аксинита	Аксинит-(Fe)	$\text{Ca}_4\text{Fe}^{2+}_2\text{Al}_4(\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{30})(\text{OH})_2$	трикл.	
ПОДКЛАСС 3 (цепочечной структуры)					
	Пироксенов	<i>Mg-Fe пироксены</i>			
162.		Энстатит	$\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$	ромб.	
163.		Ферросилит	$\text{Fe}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$	ромб.	
164.		Клиноэнстатит	$\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$	мон.	
165.		Клиноферросилит	$\text{Fe}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$	мон.	
		<i>Ca пироксены</i>			
166.		Диопсид	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	мон.	
167.		Геденбергит	$\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	мон.	
168.		Йохансенит	$\text{CaMn}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	мон.	
		<i>Na пироксены</i>			
169.		Жадеит	$\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	мон.	
170.		Эгирин	$\text{NaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	мон.	
171.		Космохлор	$\text{NaCr}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	мон.	
172.			<i>Li пироксены</i>		
173.		Сподумен	$\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	мон.	
174.		Волла- стонита	Волластонит	$\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$	трикл.
175.			Пектолит	$\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH}))$	трикл.
176.	Родонита	Родонит	$\text{CaMn}_4(\text{Si}_5\text{O}_{15})$	трикл.	
177.	Астро- филлита	Астрофиллит	$\text{KNa}_2\text{Fe}_3\text{Mn}_2\text{Ti}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{OH})_7$	трикл.	
ПОДКЛАСС 4 (ленточной структуры)					
	Амфиболов	<i>Mg-Fe амфиболы</i>			
178.		Антофиллит	$\square\text{Mg}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	ромб.	
179.		Ферроантофиллит	$\square\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{2+}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	ромб.	
180.		Жедрит	$\square\text{Mg}_2(\text{Mg}_3\text{Al}_2)(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	ромб.	
181.		Феррожедрит	$\square\text{Fe}^{2+}_2(\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2)(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	ромб.	
182.		Куммингтонит	$\square\text{Mg}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
183.		Грюнерит	$\square\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{2+}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
		<i>Ca амфиболы</i>			
184.		Тремолит	$\square\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
185.		Ферроактинолит	$\square\text{Ca}_2\text{Fe}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
186.		Эденита	$\text{NaCa}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_7\text{AlO}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
187.		Ферроэдениит	$\text{NaCa}_2\text{Fe}^{2+}_5(\text{Si}_7\text{AlO}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
188.		Гастингсит	$\text{NaCa}_2(\text{Fe}^{2+}_4\text{Fe}^{3+})(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
189.		Чермакит	$\square\text{Ca}_2(\text{Mg}_3\text{Al}_2)(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
190.		Феррочермакит	$\square\text{Ca}_2(\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2)(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
191.		Ферричермакит	$\square\text{Ca}_2(\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}_2)(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
192.		Магнезиогорнблендит	$\square\text{Ca}_2(\text{Mg}_4\text{Al})(\text{Si}_7\text{AlO}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
193.		Феррогорнблендит	$\square\text{Ca}_2(\text{Fe}^{2+}_4\text{Al})(\text{Si}_7\text{AlO}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
		<i>Ca-Na амфиболы</i>			
194.		Рихтерит	$\text{Na}(\text{CaNa})\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
195.		Феррорихтерит	$\text{Na}(\text{CaNa})\text{Fe}^{2+}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
196.		Винчит	$\square(\text{CaNa})(\text{Mg}_4\text{Al})(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
197.		Ферровинчит	$\square(\text{CaNa})(\text{Fe}^{2+}_4\text{Al})(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
	<i>Na амфиболы</i>				
198.	Глаукофан	$\square\text{Na}_2(\text{Mg}_3\text{Al}_2)(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.		

№	Группа	Минерал	Формула	Сингония	
<i>Na амфиболы</i>					
198.		Глаукофан	$\square\text{Na}_2(\text{Mg}_3\text{Al}_2)(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
199.		Ферроглаукофан	$\square\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2)(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
200.		Рибекит	$\square\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2)(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
201.		Экманнит	$\text{NaNa}_2(\text{Mg}_4\text{Al})(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
202.		Арфведсонит	$\text{NaNa}_2(\text{Fe}^{2+}_4\text{Fe}^{3+})(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
<i>Li амфиболы</i>					
203.		Холмквистит	$\square\text{Li}_2(\text{Mg}_3\text{Al}_2)(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	ромб.	
204.		Клинохолмквистит	$\square\text{Li}_2(\text{Mg}_3\text{Al}_2)(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	мон.	
<i>Оксо-амфиболы</i>					
205.		Керсутит	$\text{NaCa}_2(\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{4+})(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})\text{O}_2$	мон.	
206.		Оксомагнезио-гастингсит	$\text{NaCa}_2(\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}_3)(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})\text{O}_2$	мон.	
ПОДКЛАСС 5 (трубчатой структуры)					
207.	Нарсарсукиита	Нарсарсукиит	$\text{Na}_4\text{Ti}(\text{Si}_8\text{O}_{20})\text{O}_2$	тетр.	
ПОДКЛАСС 6 (слоистой структуры)					
208.	Каолинита	Каолинит	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	трикл.	
209.		Диккит	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	мон.	
210.		Накрит	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	мон.	
211.		Галлуазит	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	мон.	
212.	Серпентина	Хризотил	$\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	мон.	
213.		Антигорит	$\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	мон.	
214.		Лизардит	$\text{Mg}_6(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_8$	мон.	
215.		Амезит	$\text{Mg}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_5)(\text{OH})_4$	мон.	
216.		Гриналит	$\text{Fe}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	мон.	
217.		Непуит	$\text{Ni}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	мон.	
218.	Пирофиллита	Пирофиллит	$\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	мон.	
219.		Тальк	$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	мон.	
220.	Смектитов	Бейделлит	$\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	мон.	
221.		Нонтронит	$\text{Fe}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	мон.	
222.		Сапонит	$\text{Mg}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	мон.	
223.		Монтмориллонит	$(\text{Na}_{0,33} \cdot n\text{H}_2\text{O})(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	мон.	
<i>Подгруппа собственно слюд</i>					
224.	Слюд	Мусковит	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	мон.	
225.		Парагонит	$\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	мон.	
226.		Селадонит	$\text{K}(\text{Fe}^{3+}\text{Mg})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	мон.	
227.		Ферроселадонит	$\text{K}(\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	мон.	
228.		Алюминоселадонит	$\text{K}(\text{AlMg})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	мон.	
229.		Флогопит	$\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	мон.	
230.		Аннит	$\text{KFe}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	мон.	
231.		Сидерофиллит	$\text{K}(\text{Fe}_2\text{Al})(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	мон.	
232.		Истонит	$\text{K}(\text{Mg}_2\text{Al})(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	мон.	
233.		Тетраферрифлогопит	$\text{KMg}_5(\text{FeSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	мон.	
234.		Тайниолит	$\text{K}(\text{LiMg}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$	мон.	
235.		Полилитионит	$\text{K}(\text{Li}_2\text{Al})(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$	мон.	
236.		Трилитионит	$\text{K}(\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{1,5})(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$	мон.	
<i>Подгруппа хрупких слюд</i>					
237.			Маргарит	$\text{CaAl}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	мон.
238.			Клинтонит	$\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Al})(\text{Al}_3\text{SiO}_{10})(\text{OH})_2$	мон.

№	Группа	Минерал	Формула	Сингония
<i>Подгруппа слюд с дефицитом межслоевых катионов</i>				
239		Иллит*	$K_{0,65}Al_{2,0}(Al_{0,65}Si_{3,35}O_{10})(OH)_2$	мон.
240.		Глауконит*	$K_{0,8}(Fe^{3+}_{1,33}Mg_{0,67})(Al_{0,13}Si_{3,87}O_{10})(OH)_2$	мон.
241.		Унезит	$Na_{0,5}(Mg_{2,5}Al_{0,5})(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	мон.
242.	Вермикулита	Вермикулит	$(Mg_{0,5} \cdot nH_2O)Mg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	мон.
243	Хлорита	Клинохлор	$(Mg_5Al)(AlSi_3O_{10})(OH)_8$	мон.
244.		Шамозит	$(Fe^{2+}_5Al)(AlSi_3O_{10})(OH)_8$	мон.
245.		Пеннантит	$(Mn_5Al)(AlSi_3O_{10})(OH)_8$	мон.
246.		Нимит	$(Ni_3Mg_2Al)(AlSi_3O_{10})(OH)_8$	мон.
247.	Пальгорскита	Пальгорскит	$Mg_5(Si_4O_{10})_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$	мон.
248.		Сепиолит	$Mg_8(Si_6O_{15})_2(OH)_2 \cdot 12H_2O$	мон.
249.	Хризокولات	Хризосола	$Cu_4(Si_4O_{10})(OH)_4 \cdot 4H_2O$	мон.
250.	Пренита	Пренит	$Ca_2Al(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	ромб.
251.	Датолита	Датолит	$Ca(BSiO_4(OH))$	мон.
ПОДКЛАСС 7 (каркасной структуры)				
<i>Простые каркасные алюмо- и боросиликаты</i>				
252.	Полевых шпатов	Санидин	$K(AlSi_3O_8)$	мон., C2/m
253.		Ортоклаз	$K(AlSi_3O_8)$	мон., C2/m
254.		Микроклин	$K(AlSi_3O_8)$	трикл., C1
255.		Альбит	$Na(AlSi_3O_8)$	трикл., C1
256.		Анортит	$Ca(Al_2Si_2O_8)$	трикл., P1
257.		Цельзиан	$Ba(Al_2Si_2O_8)$	мон., I 2 ₁ /c
258.	Данбурита	Данбурит	$Ca(B_2Si_2O_8)$	ромб.
259.	Лейцита	Лейцит	$K(AlSi_3O_8)$	тетр.
260.	Нефелина	Нефелин	$Na_3K(AlSiO_4)_4$	гекс.
261.		Кальсилит	$K(AlSiO_4)$	гекс.
<i>Каркасные алюмо- и бериллосиликаты с добавочными анионами</i>				
262.	Скаполита	Мариалит	$Na_4(AlSi_3O_8)_3Cl$	тетр.
263.		Мейонит	$Ca_4(Al_2Si_2O_8)_3(CO_3)$	тетр.
264.	Канкринита	Канкринит	$Na_6Ca_2(AlSiO_4)_6(CO_3)_2 \cdot 3H_2O$	гекс.
265.		Вишневит	$Na_6Ca_2(AlSiO_4)_6(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$	гекс.
266.	Содалита	Содалит	$Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2$	куб.
267.		Нозеан	$Na_8(AlSiO_4)_6(SO_4)$	куб.
268.		Гаяин	$Na_6Ca_2(AlSiO_4)_6(SO_4)_2$	куб.
269.		Лазурит	$Na_6Ca_2(AlSiO_4)_6(SO_4S_2)_2$	куб.
270.	Гельвина	Гельвин	$Mn_4(BeSiO_4)_3S$	куб.
<i>Водные каркасные алюмосиликаты (цеолиты)</i>				
270.	Гельвина	Гельвин	$Mn_4(BeSiO_4)_3S$	куб.
<i>Водные каркасные алюмосиликаты (цеолиты)</i>				
271.	Гейландита	Гейландит	$Ca(Al_2Si_7O_{18}) \cdot 6H_2O$	мон.
272.		Стильбит	$Ca_{0,5}Na(Al_2Si_7O_{18}) \cdot 7H_2O$	мон.
273.	Нагролита	Нагролит	$Na_2(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 2H_2O$	ромб.
274.		Сколецит	$Ca(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 3H_2O$	ромб.
275.	Анальцима	Анальцим	$Na(AlSi_2O_6) \cdot H_2O$	куб.
276.		Поллуцит	$Cs(AlSi_2O_6) \cdot H_2O$	куб.
277.	Шабазита	Шабазит	$Ca(AlSi_2O_6)_2 \cdot 6H_2O$	триг.

*Согласно современной классификации минералов группы слюд «иллит» и «глауконит» трактуются как названия серий слюд с дефицитом межслоевых катионов.

№	Группа	Минерал	Формула	Сингония
КЛАСС 5. ФОСФАТЫ, АРСЕНАТЫ, ВАНАДАТЫ				
278.	Монацита	Монацит-(Ce)	Ce(PO ₄)	тетр.
279.	Ксенотима	Ксенотим-(Y)	Y(PO ₄)	мон.
280.	Апатита	Фторапатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	гекс.
281.		Хлорапатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl	гекс.
282.		Гидроксилапатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	гекс.
283.		Пироморфит	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	гекс.
284.		Ванадинит	Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl	гекс.
285.		Миметезит	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl	гекс.
286.		Вивианита	Вивианит	Fe ₃ (PO ₄) ₂ · 8H ₂ O
287.	Эритрин		Co ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O	мон.
288.	Аннабергит		Ni ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O	мон.
289.	Скородита	Скородит	Fe(AsO ₄) · 2H ₂ O	ромб.
290.	Торбернита	Торбернит	Cu(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ · 8 - 12H ₂ O	тетр.
291.		Отенит	Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ · 8H ₂ O	тетр.
292.	Тюямунита	Тюямунит	Ca(UO ₂) ₂ (V ₂ O ₈) · 8H ₂ O	ромб.
293.		Карнотит	K ₂ (UO ₂) ₂ (V ₂ O ₈) · 3H ₂ O	ромб.
294.	Бирюзы	Бирюза	CuAl ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₈ · 4H ₂ O	трикл.
КЛАСС 6. СУЛЬФАТЫ				
295.	Барита	Барит	Ba(SO ₄)	ромб.
296.		Целестин	Sr(SO ₄)	ромб.
297.		Англезит	Pb(SO ₄)	ромб.
298.	Ангидрита	Ангидрит	Ca(SO ₄)	ромб.
299.	Гипса	Гипс	Ca(SO ₄) · 2H ₂ O	мон.
300.	Тенардита	Тенардит	Na ₂ (SO ₄) · 10H ₂ O	ромб.
301.	Мирабилита	Мирабилит	Na ₂ (SO ₄) · H ₂ O	мон.
302.	Блédита	Блédит	Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	мон.
303.	Квасцов	Калиевые квасцы	KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	куб.
304.	Алунита	Алунит	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	триг.
305.		Ярозит	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	триг.
306.	Эпсомита	Эпсомит	Mg(SO ₄) · 7H ₂ O	ромб.
307.		Мелантерит	Fe(SO ₄) · 7H ₂ O	мон.
КЛАСС 7. ХРОМАТЫ, ВОЛЬФРАМАТЫ, МОЛИБДАТЫ				
308.	Крокоита	Крокоит	Pb(CrO ₄)	мон.
309.	Шеелита	Шеелит	Ca(WO ₄)	тетр.
310.		Вульфенит	Pb(MoO ₄)	тетр.
311.		Повеллит	Ca(MoO ₄)	тетр.
КЛАСС 8. БОРАТЫ				
ПОДКЛАСС 1 (островной структуры)				
312.	Котоита	Котоит	Mg ₃ (BO ₃) ₂	ромб.
313.	Гамбергита	Гамбергит	Be ₂ (BO ₃)(OH)	ромб.
314.	Людвигита	Людвигит	Mg ₂ Fe(BO ₃) ₂	ромб.
315.	Ссайбелиита	Ссайбелиит	Mg ₂ (B ₂ O ₄ (OH))(OH)	ромб.
316.	Синхалиита	Синхалит	MgAl(BO ₄)	ромб.
ПОДКЛАСС 2 (кольцевой структуры)				
317.	Иньоита	Иньоит	Ca(B ₃ O ₃ (OH) ₃) · 4H ₂ O	мон.
318.	Буры	Бура (боракс)	Na ₂ (B ₄ O ₅ (OH) ₄) · 8H ₂ O	мон.
319.	Улексита	Улексит	CaNa ₂ (B ₅ O ₆ (OH) ₆) · 5H ₂ O	трикл.

№	Группа	Минерал	Формула	Сингония
ПОДКЛАСС 3 (ленточной структуры)				
320.	Гидроборацита	Гидроборацит	$\text{CaMg}(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	мон.
321.		Колеманит	$\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	мон.
ПОДКЛАСС 4 (слоистой структуры)				
322.	Йохачидолита	Йохачидолит	$\text{CaAl}(\text{B}_3\text{O}_7)$	ромб.
ПОДКЛАСС 5 (каркасной структуры)				
323.	Борацита	Борацит	$\text{Mg}_3(\text{B}_7\text{O}_{12})\text{OCl}$	ромб.
КЛАСС 9. КАРБОНАТЫ				
324.	Кальцита	Кальцит	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	триг.
325.		Магнезит	$\text{Mg}(\text{CO}_3)$	триг.
326.		Сидерит	$\text{Fe}(\text{CO}_3)$	триг.
327.		Родохрозит	$\text{Mn}(\text{CO}_3)$	триг.
328.		Смитсонит	$\text{Zn}(\text{CO}_3)$	триг.
329.	Доломита	Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	триг.
330.		Анкерит	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$	триг.
331.		Кутнагорит	$\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$	триг.
332.	Арагонита	Арагонит	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	ромб.
333.		Стронцианит	$\text{Sr}(\text{CO}_3)$	ромб.
334.		Витерит	$\text{Ba}(\text{CO}_3)$	ромб.
335.		Церуссит	$\text{Pb}(\text{CO}_3)$	ромб.
336.	Малахита	Малахит	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	мон.
337.		Азурит	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	мон.
338.	Карбонатов натрия	Натрон (сода)	$\text{Na}_2(\text{CO}_3) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	мон.
339.		Термонатрит	$\text{Na}_2(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	мон.
340.		Натрит	$\text{Na}_2(\text{CO}_3)$	мон.
341.		Нахколит	$\text{Na}(\text{CO}_2\text{OH})$	мон.
342.	Ниеририта	Ниеририт	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	ромб.
343.	Бастнезита	Бастнезит	$\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$	триг.
КЛАСС 10. НИТРАТЫ				
344.	Нитратина	Нитрагин	$\text{Na}(\text{NO}_3)$	триг.
345.	Селитры	Селитра	$\text{K}(\text{NO}_3)$	ромб.
Тип IV. ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ				
КЛАСС 1. ФТОРИДЫ				
346.	Флюорита	Флюорит	CaF_2	куб.
347.	Виллиомита	Виллиомит	NaF	куб.
348.	Криолита	Криолит	Na_3AlF_6	куб.
КЛАСС 2. ХЛОРИДЫ				
349.	Галита	Галит	NaCl	куб.
350.		Сильвин	KCl	куб.
351.	Хлораргирита	Хлораргирит	AgCl	куб.
352.	Карналлита	Карналлит	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ромб.
353.	Бишофита	Бишофит	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	мон.
354.	Атакамита	Атакамит	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	ромб.
Тип V. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ				
Подтип 1. Соли органических кислот				
КЛАСС 1. ОКСАЛАТЫ				
355.	уэвеллита	Уэвеллит	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	мон.

№	Группа	Минерал	Формула	Сингония
КЛАСС 2. АЦЕТАТЫ				
356.	хоганита	Хоганит	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	мон.
КЛАСС 3. ФОРМИАТЫ				
357.	дашковаита	Дашковаит	$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	мон.
КЛАСС 4. ЦИАНАТЫ				
358.	кафегдроцианита	Кафегидроцианит (недостаточно изучен)	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
КЛАСС 5. БЕНЗОЛЬНЫЕ СОЛИ				
359.	меллита	Меллит	$\text{Al}_2\text{C}_6(\text{COO})_6 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	тетр.
Подтип 2. Углеводороды				
КЛАСС 1. ПРОСТЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ				
360.	карпатита	Карпатит	$\text{C}_{24}\text{H}_{12}$	мон.
КЛАСС 2. НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ				
361.	эвенкита	Эвенкит	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	ромб.
Подтип 3. Окси- и нитроорганические соединения				
362.	гуанина	Гуанин	$\text{C}_5\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{N}_4\text{O}$	мон.
363.	абелсонита	Абелсонит	$\text{NiC}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_4$	трикл.

Ниже по отношению к минеральному виду располагаются разновидности — структурные, химические, структурно-химические.

Видовые и межвидовые названия минералов

В предыдущих главах и разделах описаны приёмы расчёта формул минералов любого по сложности химического состава и классификация минералов, основанная на их идеальных формулах. Рассмотрим простые, сложные и дискуссионные случаи выбора названия минерала по его реальной формуле и отнесения его к тому или иному минеральному виду. Сразу обратим внимание, во-первых, на противоречие между сложностью природного состава минерала и идеализацией формул минеральных видов и, во-вторых, на давно принятый в современной минералогии (и нами в этой книге) принцип формализации границ между минеральными видами. Границы в изоморфных рядах и сериях выбираются сейчас по некоторым общепринятым условным правилам, а не по статистике распространённости в природе минералов какого-то особого состава. Эти правила разрабатываются и предлагаются для использования Комиссией по новым минерала, номенклатуре и классификации Международной Минералогической ассоциации (КНМНК ММА).

Под видовой принадлежностью минерала мы понимаем его соответствие границам состава и структуры, формально принятым для данного минерального вида. Название минерала может быть видовым, например, геденбергит, т.е. точно соответствовать названию минерального вида в классификации минералов. Оно может быть межвидовым, например, геденбергит-диопсид, диопсид-геденбергит, диопсид-геденбергит-эгирин, указывая на промежуточный состав минерала. Здесь на первое место мы ставим преобладающий минерал.

Снова обратим внимание на условности и формальности принятых принципов терминологии. Как следствие этого названия бывают сложными, а для минералов приграничного состава — запутанными и противоречивыми по своей сущности. Поэтому в практических работах и исследованиях и в соответствующей им литературе часто используются наименования минералов, удобные для данной цели исследования и данного круга работников и авторов, например, авгит,

биотит, диопсид-1, диопсид-2, магнетит-1, магнетит-2, магнетит-3 и т.п. Такие термины имеют право на существование. Всегда необходимо сразу же, после первого использования, соотнести их с общей номенклатурой и классификацией минералов.

Правило использования индексов химических элементов

Если минерал переменного состава (например, форстерит) содержит изоморфную примесь железа $(\text{Mg,Fe})_2(\text{SiO}_4)$, его название следует писать по правилу КНМНК ММА (Бейлис и др., 2006) так: железосодержащий форстерит или обогащённый железом форстерит. Не следует дополнять название через дефис символом примесного химического элемента, например форстерит-Fe, поскольку по правилам ММА так обозначаются самостоятельные минеральные виды, например колумбит-Fe или аксинит-Mn. Не рекомендуется писать «Fe-форстерит», так как это будет произноситься, а потом и писаться как «феррофорстерит». Такие названия постепенно переходят в списки, указатели, справочники, давая ложную информацию о минерале и усложняя минералогическую номенклатуру.

Правило доминирующей составной части

При значительном содержании примесных элементов КНМНК ММА предлагает пользоваться правилом доминирующей составной части (dominant-constituent rule) (Nickel, 1992, Nickel & Grice, 1998). Рассмотрим его приложение к выбору названия минерала переменного состава, ограничив себя только простейшими примерами для случаев изовалентного и гетеровалентного изоморфизма в одной и двух структурных позициях.

Изовалентный изоморфизм в одной структурной позиции

Пример 28. Бинарная система. Рассмотрим изовалентный изоморфизм $\text{Ba} \leftrightarrow \text{Sr}$ в бинарном ряду барит–целестин $\text{Ba}(\text{SO}_4) \leftrightarrow \text{Sr}(\text{SO}_4)$. Для разграничения двух минералов по составу применяется правило доминирующей составной части. В этом случае для краткости его называют по точке раздела правилом 50% (Nickel, 1992) (рис. 83, а). При изовалентном изоморфизме $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ в бинарном ряду диопсид–геденбергит $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) \leftrightarrow \text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ под составными частями подразумеваются Mg и Fe в одной структурной позиции. Граничная точка между двумя минеральными видами отвечает точке 50 %.

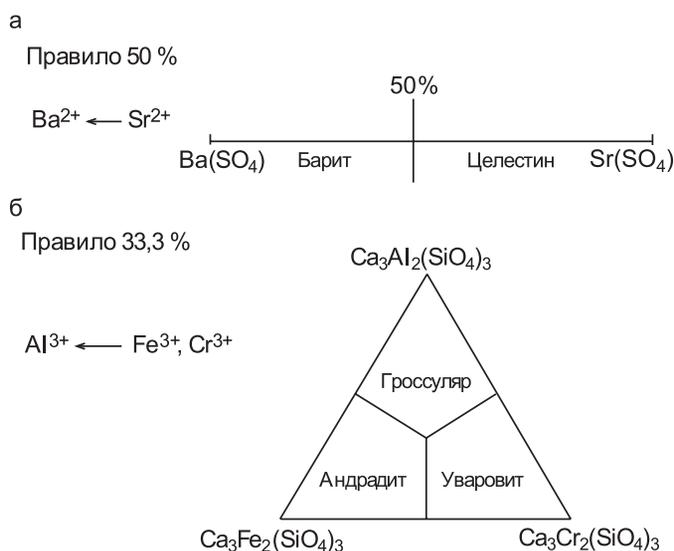


Рис. 83. Графическое изображение изовалентных замещений, бинарные (а) и тройные (б) твёрдые растворы

Пример 29. Тройная система. Рассмотрим изовалентные замещения в одной структурной позиции с участием трёх, четырёх, пяти и более атомов. Предельным содержанием составной части (одного химического элемента) в одной структурной позиции является не 50 %, а 33,3 % (три атома), 25 % (четыре атома) или 20 % (пять атомов) и т. д. Действует правило $100\% / n$, по А. Г. Булаху (Wenk, Bulakh, 2004), где n — число атомов, участвующих в изовалентных изоморфных замещениях. Так, в кальциевых гранатах (уграндитах) происходят взаимные замещения катионов Al, Fe^{3+} и Cr^{3+} в одной и той же структурной позиции. По правилу $100\%/n$, граничным содержанием является 33,3 %. Если использовать диаграмму в виде равностороннего треугольника, в нём будет три поля с конечными членами — гроссуляром $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, андрадитом $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ и уваровитом $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$ (рис. 83, б).

Пример 30. Шестерная система. В структуре минералов группы шёнфлисита с общей формулой $XSn(OH)_6$ в позиции X может доминировать один из шести двухвалентных катионов ($X = Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn$ и Ca). Правило $100\% / n$ приводит к следующим минеральным видам: шёнфлиситу $MgSn(OH)_6$, натаниту $Fe^{2+}Sn(OH)_6$, викманиту $Mn^{2+}Sn(OH)_6$, мушистониту $Cu^{2+}Sn(OH)_6$, висмирновиту $ZnSn(OH)_6$ и буртититу $CaSn(OH)_6$.

Изовалентный изоморфизм в нескольких структурных позициях

Пример 31. Минералы группы колумбита. Пусть изовалентные замещения осуществляются независимо друг от друга в разных позициях кристаллической структуры минерала. Так происходят замещения в минералах группы колумбита AB_2O_6 : $Mn^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ в позиции А и $Nb^{5+} \leftrightarrow Ta^{5+}$ в по-

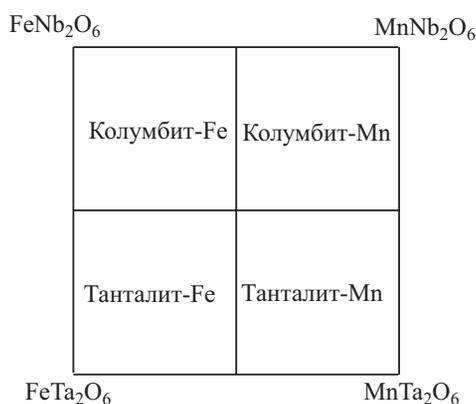


Рис. 84. Графическое изображение изовалентных замещений в двух позициях кристаллической структуры на примере минералов группы колумбита

зиции В. Для определения границ минеральных видов используется правило доминирующей составной части. Выделяют четыре конечных члена твёрдых растворов (четыре минеральных вида): колумбита-(Fe), $FeNb_2O_6$, танталита-(Fe), $FeTa_2O_6$, колумбита-(Mn), $MnNb_2O_6$, и танталита-(Mn), $MnTa_2O_6$ (рис. 84).

Гетеровалентный изоморфизм в одной структурной позиции

Пример 32. Монацит-(Ce). Имеются разновидности минерала, содержащие Ca и Th в одной структурной позиции. Изоморфные замещения происходят по схеме $Ce^{3+} + Ce^{3+} \leftrightarrow Ca^{2+} + Th^{4+}$ (или $Ce^{3+} \leftrightarrow 0,5Ca^{2+} + 0,5Th^{4+}$). В пределе это приводит к образованию чералита $(Ca^{2+}_{0,5}Th^{4+}_{0,5})_{\Sigma=1,0}(PO_4)$ — конечного члена бинарного изоморфного ряда монацит-(Ce) — чералит. Согласно правилу 50 % граничное значение между составами отвечает формуле $(Ce_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,25})_{\Sigma=1,00}(PO_4)$ (рис. 85, а).

Правило 50 %

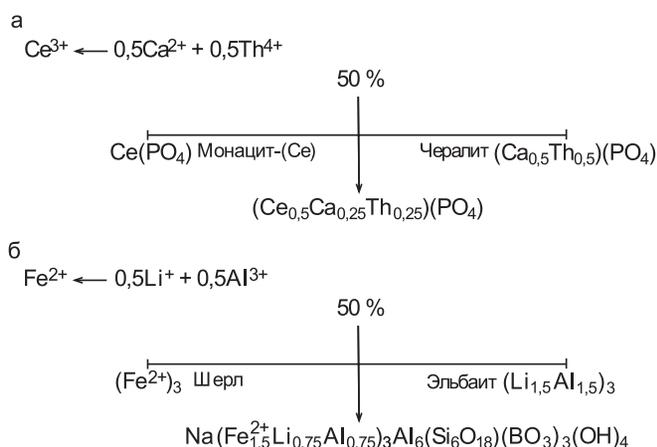


Рис. 85. Гетеровалентные изоморфные замещения в одной структурной позиции на примере рядов монацит-(Ce) — чералит (а) и шерп — эльбаит (б)

Отметим, что $(\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{Th}^{4+}_{0,5})$ можно формально рассматривать как один компонент со степенью окисления (валентностью) 3+.

Пример 33. Турмалин $\text{X}_{0,1}\text{Y}_3\text{Z}_6(\text{T}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3\text{W}_4$. Пусть минерал имеет идеальную формулу $\text{NaFe}^{2+}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$. Это шерл. Гетеровалентное замещение $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Li}^{+} + \text{Al}^{3+}$ (или $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 0,5\text{Li}^{+} + 0,5\text{Al}^{3+}$) в позиции Y приводит к конечному члену изоморфного ряда — эльбаиту $\text{Na}(\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{1,5})_{\Sigma=3,0}\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$. Согласно правилу 50% граничное значение между шерлом и эльбаитом отвечает формуле $\text{Na}(\text{Fe}_{1,50}\text{Li}_{0,75}\text{Al}_{0,75})_{\Sigma=3,0}\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$. (рис. 85, б). Отметим, что пару $(\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{1,5})$ можно рассматривать как один компонент со степенью окисления (валентностью) 2+ (Булах, 2009).

Гетеровалентный изоморфизм в двух структурных позициях

Более сложными являются гетеровалентные замещения, которые осуществляются в двух позициях кристаллической структуры. В этом случае гетеровалентное замещение в одной позиции сопровождается (для обеспечения электронейтральности) сопряжённым гетеровалентным замещением в другой позиции (твёрдые растворы замещения).

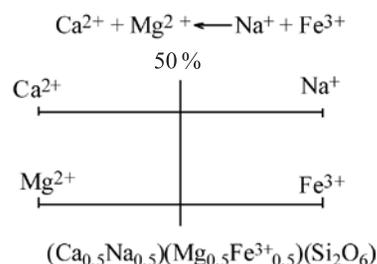


Рис. 86. Гетеровалентные замещения в бинарном ряду диопсид $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ — эгирин $\text{NaFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$

Пример 34. Ряд диопсид-эгирин. Гетеровалентный изоморфизм по схеме $\text{Ca}^{+} + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^{+} + \text{Fe}^{3+}$ приводит в пироксенах к двум конечным членам — диопсиду $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ и эгирину $\text{NaFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ (рис. 86). По правилу 50% граница между минеральными видами в этом бинарном изоморфном ряду отвечает составу $(\text{Ca}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{\Sigma=1,0}(\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}^{3+}_{0,5})_{\Sigma=1,0}(\text{Si}_2\text{O}_6)$.

Пример 35. Минералы группы воджинита. Составы воджинита $\text{MnSnTa}_2\text{O}_8$ и литиоводжинита $\text{LiTaTa}_2\text{O}_8$ связаны замещением по схеме $\text{Mn}^{2+} + \text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Li}^{+} + \text{Ta}^{5+}$. По правилу 50% граница между минеральными видами в этом бинарном изоморфном ряду отвечает составу $(\text{Mn}_{0,5}\text{Li}_{0,5})_{\Sigma=1,0}(\text{Ta}_{0,5}\text{Sn}^{4+}_{0,5})_{\Sigma=1,0}\text{Ta}_2\text{O}_8$.

Правило доминирующей валентности

В минералах могут одновременно происходить гетеровалентные и независимые от них изоморфные замещения. Иногда состав оказывается столь сложным, что трудно выбрать название

минерала (т. е. трудно определить границы между минеральными видами по их составу). КНМНК ММА предлагает использовать правило доминирующей валентности (dominant-valency rule) (Harter, Burke, 2008). Согласно ему при вхождении атомов разной валентности ($X^+ \dots$, $Y^{2+} \dots$, $Z^{3+} \dots$ и т. д.) в одну и ту же структурную позицию сначала подсчитывают суммы атомов каждой валентности. Наибольшая сумма отвечает доминирующей валентности. Затем среди атомов этой доминирующей валентности находят преобладающий атом.

Пример 36. Турмалин $X_{0-1}Y_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3W_4$. Пусть минерал имеет формулу $Na(Li_{0,70}Al_{0,70}Fe_{0,60}^{2+}Mg_{0,50}Mn_{0,50})_{\Sigma=3,00}Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_4$, в позиции Y преобладают двухвалентные ионы (их сумма составляет = 1,6), а в них преобладает Fe^{2+} : $Fe^{2+} > Mg$, $Fe^{2+} > Mn$. По правилу доминирующей валентности минерал этого состава следует отнести к шерлу, хотя содержание железа не самое большое в этой структурной позиции.

Пример 37. Полевой шпат $M(T_4O_8)$. Согласно списку минералов ММА (Pasero, 2014) натриево-кальциевые полевые шпаты — плагиоклазы — представлены двумя минеральными видами: альбитом $Na(AlSi_3O_8)$ и анортитом $Ca(Al_2Si_2O_8)$. Для калиевого полевого шпата $K(AlSi_3O_8)$ возможны три названия: микроклин, ортоклаз и санидин. Пусть формула полевого шпата $(Ca_{0,4}Na_{0,35}K_{0,25})_{\Sigma=1,00}(Al_{1,4}Si_{2,6}O_8)$. По правилу доминирующей валентности это существенно натриевый полевой шпат — альбит, но содержащий в большом количестве кальций и калий.

Пример 38. Пироксен $M^2M^1(Si_2O_6)$. Пусть пироксен имеет состав $(Ca_{0,60}Na_{0,40})_{\Sigma=1,00} \times (Fe_{0,40}^{3+}Mg_{0,35}Fe_{0,25}^{2+})_{\Sigma=1,00}(Si_2O_6)$. По правилу доминирующей валентности в позиции M^1 преобладают атомы валентности 2+, а среди них — магний. Значит, это существенно магниальный пироксен. По правилу доминирующей составной части в позиции M^2 главным является кальций. Итак, магний в одной позиции, кальций — в другой. По так выведенной роли кальция и магния пироксен приходится отнести к диопсиду.

Правило доминирующей валентности сразу же вызвало дискуссию (Булах, 2009_{1,2}, 2010; Довливо-Добровольский, 2009). Было показано, как его использование приводит к новой трактовке старых минералов, а приложение к вновь открываемым минералам входит в противоречие с номенклатурой и границами старых минеральных видов в тех группах минералов, к которой отнесён вновь открытый минерал. Как результат, начался пересмотр в КНМНК ММА старых классификаций и номенклатур. Итогом пересмотров явилось значительное увеличение вновь предлагаемых «на бумаге» минералов и терминов. Мы критически рассмотрим уже приведённые выше примеры 36–38 с позиций правила доминирующего минала.

Правило доминирующего минала

Давно выработался и широко используется в современной минералогической литературе удобный и наглядный приём изображения состава минералов в виде миналов. Также давно сложилась практика определения видовой принадлежности минерала смешанного состава по преобладающему в нём миналу. Мы так и назвали здесь этот приём как «Правило доминирующего минала». Оно последовательно используется в публикациях А. Г. Булаха (1989, 1999 и др.)

Правило доминирующего минала объединяет взаимно сопряжённые замещения в разных структурных позициях минерала в виде формул миналов, например, $CaMg(Si_2O_6)$, $CaFe^{2+}(Si_2O_6)$, $CaAl(AlSiO_6)$, $NaFe^{3+}(Si_2O_6)$, $NaAl(Si_2O_6)$ и т. п. для диопсида или $\square Ca_2Mg_5(Si_8O_{22})(OH)_2$, $\square Ca_2Fe_5(Si_8O_{22})(OH)_2$, $NaNa_2Mg_4Fe^{3+}(Si_8O_{22})(OH)_2$ и т. п. для тремолита. Видовая принадлежность и название минерала определяются по доминирующему (преобладающему) миналу. В отличие от правила доминирующей валентности принцип миналов не отдаёт предпочтение какой-либо одной структурной позиции и какой-либо валентности, а заставляет учитывать взаимосвязь всех замещений.

Пример 36 а. Турмалин $Na(Li_{0,70}Al_{0,70}Fe_{0,60}^{2+}Mg_{0,50}Mn_{0,50})_{\Sigma=3,00}Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_4$. Что касается примера 36 с турмалином, то в примере 33 уже было сказано, что пару $(Li_{1,5}Al_{1,5})$ можно формально рассматривать как один компонент со степенью окисления (валентностью) 2+. Тогда, по А. Г. Булаху

(1999), в позиции **Y** количественные соотношения катионов таковы: $(\text{Li}_{0,70}\text{Al}_{0,70})_{\Sigma=1,40} > \text{Fe}_{0,60} > \text{Mg}_{0,50} = \text{Mn}_{0,50}$, т. е. пара (Li + Al) явно преобладает в позиции **Y**. Этой паре соответствует эльбаитовый минал $\text{Na}(\text{Li}_{1,50}\text{Al}_{1,50})_{\Sigma=3,00}\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ — на его долю приходится 46,66 мол. %, на минал шерла $\text{NaFe}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ — 20 %, на дравитовый минал $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ — 16,66 % и столько же на тсилазитовый минал $\text{NaMn}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$. Турмалин следует назвать эльбаитом, содержащим Fe, Mn и Mg.

Пример 37 а. Полевой шпат $(\text{Ca}_{0,4}\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,25})_{\Sigma=1,00}(\text{Al}_{1,4}\text{Si}_{2,6}\text{O}_8)$. Его можно представить как смесь трёх миналов: $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ и $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ в количестве 40, 35 и 25 мол. % соответственно. Как назвать этот полевой шпат? По правилу доминирующей составной части это кальциевый плагиоклаз — анортит, но насыщенный щелочами. В примере 37 он истолкован по правилу доминирующей валентности как натриевый полевой шпат — альбит.

Чтобы выйти из кажущегося противоречия, запишем общую формулу этого полевого шпата как $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ или $\text{M}(\text{T}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, где **M** — Ca, Na, K; **T** — Al, Si. Твёрдый раствор такого состава можно описать тремя миналами: $\text{Ca}(\text{Al}^{\text{Ca}}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, $\text{Na}(\text{Al}^{\text{Na}}\text{Si}_3\text{O}_8)$ и $\text{K}(\text{Al}^{\text{K}}\text{Si}_3\text{O}_8)$, где Al^{Ca} , Al^{Na} и Al^{K} — количество алюминия, связанное с соответствующими миналами. Тогда формулу рассмотренного выше полевого шпата можно представить в виде $(\text{Ca}_{0,4}\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,25})_{\Sigma=1,00}((\text{Al}^{\text{Ca}}_{0,80}\text{Al}^{\text{Na}}_{0,35}\text{Si}_{0,35}\text{Al}^{\text{K}}_{0,25}\text{Si}_{0,25})_{\Sigma=2,00}\text{Si}_2\text{O}_8)$, т. е. в первой позиции **M** преобладает Ca, а в позиции **T** — Al^{Ca} . Отсюда следует, что и по правилу доминирующей составной части и доминирующего минала это существенно кальциевый полевой шпат — анортит (рис. 87).

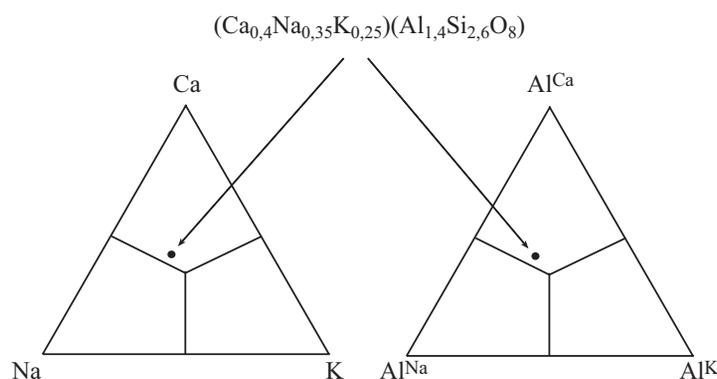


Рис. 87. Гетеровалентные замещения в тройной системе $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) - \text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8) - \text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$

Пример 38 а. Пироксен $(\text{Ca}_{0,60}\text{Na}_{0,40})_{\Sigma=1,00}(\text{Fe}^{3+}_{0,35}\text{Mg}_{0,35}\text{Fe}^{2+}_{0,25})_{\Sigma=1,00}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. По правилу доминирующего минала этот пироксен должен быть отнесён к эгирину, поскольку его состав может быть представлен тремя миналами: $\text{NaFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ и $\text{CaFe}^{2+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ в количествах, равных соответственно 40, 35 и 25 мол. %.

Покажем графически состав пироксена в примерах 38 и 38а (рис. 88). На треугольнике составов поля диопсида, геденбергита и эгирина выделены по двум принципам: по правилу доминирующего минала (сплошные линии) и доминирующей составной части (штриховые линии). Точка, соответствующая пироксену с приведённым составом, попадает в треугольник *abc*. В пределах этого треугольника в пироксене будут следующие соотношения между содержанием элементов в формуле минерала: $\text{Ca} > \text{Na}$, $\text{Fe}^{3+} > \text{Mg}$ и $\text{Mg} > \text{Fe}^{2+}$. Последнее является следствием свойств треугольника Озаны-Гиббса, согласно которым катет *ab* треугольника *abc* отвечает равенству содержания Ca и Na в пироксене ($\text{Ca} = \text{Na}$), катет *bc* — равенству $\text{Mg} = \text{Fe}^{2+}$, а гипотенуза *ac* равенству $\text{Fe}^{3+} = \text{Mg}$. В целом область составов треугольника *abc* отвечает эгирин-диопсиду с формулой конечного члена (минала) — $(\text{Ca}_{0,50}\text{Na}_{0,50})_{\Sigma=1,00}(\text{Fe}^{3+}_{0,50}\text{Mg}_{0,5})_{\Sigma=1,00}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Аналогично область составов треугольника *bcd* отвечает эгирин-геденбергиту с формулой конечного члена (минала) — $(\text{Ca}_{0,50}\text{Na}_{0,50})_{\Sigma=1,00}(\text{Fe}^{3+}_{0,50}\text{Fe}^{2+}_{0,50})_{\Sigma=1,00}(\text{Si}_2\text{O}_6)$.

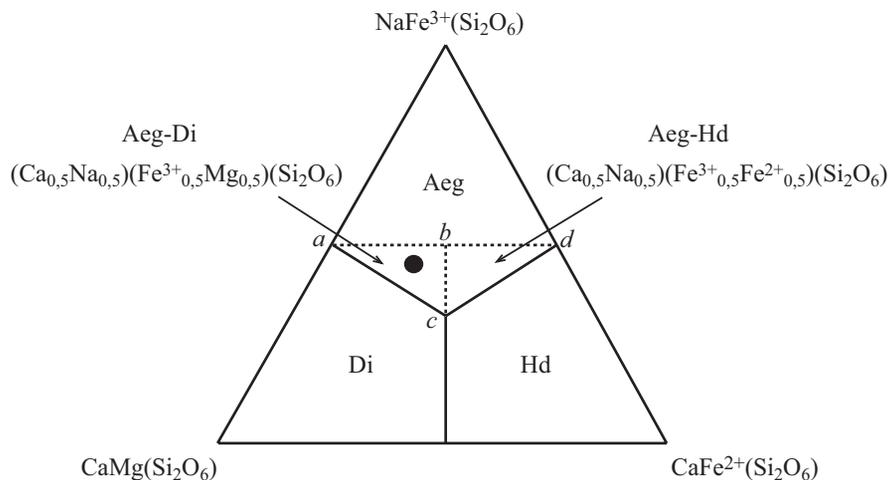


Рис. 88. Разделение треугольника $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) - \text{CaFe}^{2+}(\text{Si}_2\text{O}_6) - \text{NaFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ на пять полей, соответствующие диопсиду (Di), геденбергиту (Hd), эгирину (Aeg), эгиринов-диопсиду (Aeg-Di) и эгиринов-геденбергиту (Aeg-Hd) по преобладающему миналу (сплошные линии) и по правилу доминирующей составной части (штриховые линии). Точка соответствует составу пироксена, приведённому в примере 38

По правилу доминирующей валентности данный пироксен — диопсид, по правилу доминирующего минала — эгирин, по правилу доминирующей составной части — эгиринов-диопсид, согласно номенклатуре пироксенов по Н. Моримото (Morimoto et al., 1988) это эгиринов-авгит. Таким образом, этот пример показывает, как по-разному можно выделять минеральные виды и проводить границы между ними. В данном случае мы отдаём предпочтение правилу доминирующего минала и относим этот пироксен к эгирину усложнённого состава.

Частные правила для отдельных групп минералов

Помимо рассмотренных выше общих правил выбора названия и номенклатуры минералов, для многих групп минералов используются свои классификации и принципы терминологии. Некоторые сложились давно и используются традиционно, другие — вновь разработаны КНМНК ММА. Сводку всех признанных ММА терминов можно найти на постоянно обновляющемся сайте <http://pubsites.uws.edu.au/ima-cnmc/>.

Сведения о новых принятых для разных групп минералов классификациях и их номенклатуре обобщены в обзорной публикации А. Г. Булаха (2010). Некоторые дискуссионные вопросы обсуждены в обзорах по истории открытия новых минералов за 1775-2010 гг. (Булах и др., 2003, 2012). Все новости классификации и номенклатуры ежегодно публикуются в обзоре «Новые минералы» в последнем годичном номере журнала «Записки Российского минералогического общества» и вывешиваются на сайте КНМНК ММА. Наиболее полная сводка названий минералов и их формул по состоянию на 2008 год приведена в «Минералогическом словаре» В. Г. Кривовичева, а по состоянию на 2012 год — в книге В. Г. Кривовичева и М. В. Чарыковой (2013).

Приходится повторить всем известную правду — правила минералогической номенклатуры несовершенны. Нет единого универсального закона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В книге представлены теоретические обобщения и практические разработки, которые относятся к широкому кругу веществ, изученных классическими методами. Наука неудержимо движется вперёд, всё более открывая новые особенности кристаллического строения минералов. Как оказывается, кристаллические решётки многих из них как бы собраны природой из геометрически подобных друг другу, но по-разному чередующихся фрагментов, или модулей разного состава.

В 1928 г. В. Тейлор и Дж. Вест (Taylor, West, 1928) расшифровали структуры химически сходных друг с другом минералов группы гумита. Оказалось, что их можно условно представить состоящими из блоков $Mg_2(SiO_4)$ и MgF_2 , которые чередуются между собой в разной количественной пропорции, а именно:

Минерал и формула	Чередование блоков
Норбергит $Mg_3(SiO_4)F_2$	$Mg_2(SiO_4) + MgF_2$, 1:1
Хондродит $Mg_5(SiO_4)_2F_2$	$2Mg_2(SiO_4) + MgF_2$, 2:1
Гумит $Mg_7(SiO_4)_3F_2$	$3Mg_2(SiO_4) + MgF_2$, 3:1
Клиногумит $Mg_9(SiO_4)_4F_2$	$4Mg_2(SiO_4) + MgF_2$, 4:1

В 1950-х гг. Г. и Дж. Донней (Donnay, Donnay, 1953) выявили, что кристаллические решётки фторкарбонатов редкоземельных элементов паризита, бастнезита, синхизита состоят из чередующихся двух одинаковых блоков. Они назвали это явление синтаксией. Валовой состав одного блока отвечает формуле $CaCO_3$, другого — $CeCO_3F$. Комбинируя их в разной пропорции, можно получить брутто-формулы паризита, синхизита и других редкоземельных карбонатов.

В 1970-х гг. Дж. Томпсон (Thompson, 1978) показал, что модель структуры тремолита можно мысленно собрать из лент диопсида и пакетов талька, а формула тремолита получается путём суммирования формул этих двух минералов:



В дальнейшем было установлено несколько таких композитных ленточно-слоистых силикатов. Все вместе их назвали биопириболами, а само явление — *полисоматизмом* (многодельностью). Этот термин созвучен с широко используемым в геологии старым термином *метасоматизм*. Поэтому при издании на русском языке американской «Минералогической энциклопедии» (Л.: Недра. 1985) А. Г. Булах и В. Г. Кривовичев, как научные редакторы перевода, взамен «полисоматизма» ввели термины «фрагментарность строения» и «блочная сборка». Б. Б. Звягин и Е. Г. Романов (1992) ввели термин «фрагментарность» применительно к структурной кристаллографии. В. А. Франк-Каменецкий, Н. В. Котов и Э. А. Гойло (1983) использовали идею блочной сборки

структур для объяснения механизма природных переходов одних слоистых силикатов в другие.

В 1980-х гг. Э. Маковицкий, Н. Н. Мозгова, А. С. Марфунин, Н. И. Органова, Ю. С. Бородаев исследовали и подробно описали гомологические серии нестехиометрических сульфосолей. В настоящее время описывается всё большее число веществ со структурами модулярного строения, причём два разных минерала оказываются построенными из геометрически и структурно подобных, но разных по составу блоков, или модулей. В модулярных структурах осуществляется переход от вещества одного строения и состава к подобному по архитектонике веществу, но иного состава. Эти химико-структурные трансформации дают начало промежуточным веществам, например серии муратаита-(Y) $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Y}_2\text{FeTi}_5\text{NbO}_{18}\text{F}_4$ — пирохлора $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$, установленной В. С. Урусовым, С. В. Кривовичевым и др. в 2000-х годах, а само явление выходит за рамки изоморфизма в его классической трактовке.

Выполненный нами обзор тем, обозначенных в заглавии книги, является изложением концептуальных подходов авторов к проблеме взаимосвязи структуры и состава минералов и верного представления результатов химического анализа в виде формул. Авторы будут благодарны за любую благожелательную критику, советы и замечания.

ЛИТЕРАТУРА

- Аналитическая химия* / ред. Л. Н. Москвин. Т. 3. М.: Академия, 2010. 368 с.
- Бэйлис П., Каеш Х., Никель Э. Использование индексов химических элементов в номенклатуре минералов // Записки РМО. 2006. № 2. С. 58–63.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
- Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р. Минералогия. Теоретические основы. Описание минералов. Диагностические таблицы. М.: Мир, 1987. 592 с.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчёту формул минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1964. 224 с.
- Брэгг У. Л., Кларингбулл Г. Д. Кристаллические структуры минералов. М.: Мир. 1967. 390 с.
- Булах А. Г. Расчёт формул минералов. М.: Недра, 1964. 131 с.
- Булах А. Г. Руководство и таблицы для расчёта формул минералов. М.: Недра, 1967. 143 с.
- Булах А. Г. Минералогия с основами кристаллографии. М.: Недра, 1989. 347 с.
- Булах А. Г. Общая минералогия. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1999. 2002. 350 с.
- Булах А. Г. Химические, структурно-химические и структурные разновидности минералов (минеральных видов) // Записки ВМО. 2004. № 5. С. 1–9.
- Булах А. Г. Изоморфизм и выбор названия минерала // Записки РМО. 2009. № 3. С. 108–111.
- Булах А. Г. Миналы, доминирующая валентность и идентификация минерала смешанного состава // Записки РМО. 2009. № 4. С. 39–44.
- Булах А. Г. Минералы в природе и «на бумаге»: история комиссий по новым минералам в России и ММА и принципы классификации и номенклатуры минералов // Записки РМО. 2010. № 1. С. 50–61.
- Булах А. Г., Золотарёв А. А. Новый словарь минеральных видов, по М. Флейшеру (к проблеме унификации формул минералов) // Записки ВМО. 2000. № 2. С. 128–130.
- Булах А. Г., Золотарёв А. А. Состав моноклинных пироксенов Ca-Mg-Fe-Na C2/c и правило 50% // Записки ВМО. 2000. № 6. С. 69–79.
- Булах А. Г., Золотарёв А. А. Состав авгита в целом, по группам горных пород и в Скергаардской интрузии // Записки ВМО. 2003. № 5. С. 107–117.
- Булах А. Г., Золотарёв А. А., Бритвин С. Н. К истории открытия новых минералов и взгляд в будущее // Записки ВМО. 2001. № 6. С. 42–53.
- Булах А. Г., Кривовичев В. Г., Золотарёв А. А. Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии: Практическое руководство и справочник. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1995. 260 с.
- Булах А. Г., Кривовичев В. Г., Золотарёв А. А. Общая минералогия. 4-е изд. М.: Академия, 2008. 410 с.
- Булах А. Г., Кривовичев В. Г., Кривовичев С. В. Открытие новых минералов в 2000–2010 гг.: статистика, сущность, лидеры // Записки РМО. 2012. № 2. С. 32–41.
- Бэйлис П., Каеш Х., Никель Э. Использование индексов химических элементов в номенклатуре минералов // Записки РМО. 2006. № 2. С. 58–63.
- Григорьев Д. П. Основы конституции минералов. М.: Недра, 1966. 74 с.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 2. Цепочечные силикаты. М.: Мир, 1965. 407 с.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 3. Листовые силикаты. М.: Мир, 1966. 318 с.
- Доливо-Добровольский В. В. Доминирующая валентность, миналы и взаимные системы // Записки РМО. 2009. № 4. С. 44–52.
- Доливо-Добровольский В. В., Гульбин Ю. Л. Физическая химия геологических процессов. Методы физико-химических расчётов процессов минералообразования. Санкт-Петербургский горный институт, 2002. 70 с.

- Звягин Б. Б., Романов Е. Г. Структурная кристаллография / под ред. Б. К. Вайнштейна. М.: Наука, 1992. 114 с.
- Кольцов А. Б., Франк-Каменецкая О. В., Зорина М. Л., Каминская Т. Н., Вернигора Н. Ю. Сложный изоморфизм в синтетических карбонатапатитах // Записки ВМО. 2000. № 2. С. 109–117.
- Кривовичев В. Г. Приёмы расчёта содержаний миналов в минералах сложного состава // Записки ВМО. 1986. № 3. С. 381–385.
- Кривовичев В. Г. Графическое представление химического состава минералов и правило 50% // Записки ВМО. 1998. № 4. С. 72–78.
- Кривовичев В. Г. Минералогический словарь. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2008. 556 с.
- Кривовичев В. Г., Золотарёв А. А. Химический состав минералов и графические способы его изображения: Учеб.-метод. пособие. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2003. 84 с.
- Кривовичев В. Г., Чарыкова М. В. Классификация минеральных систем. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2013. 195 с.
- Миловский А. В., Кононов О. В. Минералогия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 312 с.
- Минералогическая энциклопедия / ред. К. Фрей. Л.: Недра, 1985. С. 312–313.
- Петров Т. Г., Краснова Н. И. R-словарь-каталог химических составов минералов. СПб.: Наука, 2010. 150 с.
- Петьков В. И., Грудзинская Е. Ю. Изоморфизм, твёрдые растворы. Электронное учебно-методическое пособие. Нижегородский государственный университет. 2010.
- Пуцаровский Д. Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 159 с.
- Пуцаровский Д. Ю. Открытие и систематика минералов // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 3. С. 88.
- Расцветева Р. К., Чуканов И. В., Аксенов С. М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижегородский государственный университет, 2012. 229 с.
- Рябов В. В., Шевко А. Я., Гора М. П. Магматические образования Норильского района. Т. 1. Петрология траппов. Новосибирск: Изд-во Нонпарель, 2000. 408 с.
- Сметанникова О. Г., Франк-Каменецкий В. А. Методические указания по рентгеновскому исследованию оксидов и гидроксидов марганца. Л.: Изд-во ЛГУ. 1988. 32 с.
- Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Львов: Изд-во Львов. гос. ун-та, 1949. 328 с.
- Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
- Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А. Трансформационные преобразования слоистых силикатов при повышенных р-Т-параметрах. Л.: Недра, 1983. 151 с.
- Bathey M. N. Mineralogy for students. London, 1975. 323 p.
- Bulach A. Berechnung von Mineralformeln. Leipzig: VEB Verlag für Grundstoffindustrie, 1970. 166 p.
- Chang L. L. Y., Howie R. A., Zussman J. Rock-Forming Minerals. Vol. 5B. Second Edition. Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides. 1998. 383 p.
- Denner W. N. Principles of mineralogy. New York. 1960. 453 p.
- Donnay G., Donnay J. D. H. The crystallography of bastnaesite, parisite, roentgenite, and synchisite // Am. Mineralogist. 1953. Vol. 38. P. 932–963.
- Frank-Kamenetskaya O., Kol'tsov A., Kuz'mina M., Zorina M., Poritskaya L. Ion substitutions and non-stoichiometry of carbonated apatite-(CaOH) synthesised by precipitation and hydrothermal methods // J. Mol. Struct. 992. 2011. P. 9–18.
- Frye K. Mineral Science: An Introductory Survey. 1993. New York, 360 p.
- Hatert F., Burke E. The IMA-CNMNC dominant-constituent rule revisited and extended // Canad. Miner. 2008. № 4. P. 717–728.
- Hawthorne F. C. The use of end-member charge-arrangements in defining new mineral species and heterovalent substitutions in complex minerals // Can. Mineral., 2002. Vol. 40. P. 699–710.
- Klein C. Minerals and rocks: exercises in crystallography, mineralogy and hand specimen petrology. New York. 1989. 405 p.
- Nickel E. H. Solid solutions in mineral nomenclature // Can. Mineral., 1992, Vol. 30. P. 231–234.
- Nickel E. H., Grice J. D. The IMA Commission on New Minerals and Mineral Names: Procedures and guidelines on mineral nomenclature // Can. Mineral., 1998. Vol. 36. P. 913–926.
- Lima-de-Faria J. Structural mineralogy. An Introduction. Dordrecht. Kluwer Academic Publishers. 1994.
- Lima-de-Faria J. Past, present and future of classification of minerals // Proceedings of the Symposium on the History of Mineralogy, Petrology and geochemistry, Munich. 1996. P. 17–28.
- Mills S. J., Hattert F., Nickel E. H., Ferraris G. The standardisation of mineral group hierarchies: application to recent nomenclature proposals // Eur. J. Mineral. 2009. Vol. 21. P. 1073–1080.
- Morimoto N., Fabries J., Ferguson A. K., Ginzburg I. V., Ross M., Seifert F. A., Zussman J., Aoki K., Gottardi G. Nomenclature of pyroxenes // Am. Mineralogist. 1988. Vol. 73. P. 1123–1133.
- Passero M. The New IMA List of Minerals. <http://pubsites.uws.edu.au/ima-cnmnc/> (2014).
- Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Reinholdt A., Weirich T. The structure of charoite, $(\text{K}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mn})_{15-16}(\text{Ca}, \text{Na})_{32}[(\text{Si}_{70}(\text{O}, \text{OH})_{180})](\text{OH}, \text{F})_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, solved by conventional and automated electron diffraction // Mineral. Mag. 2010. Vol. 74, № 1. P. 159–177.

Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. A32. P.751–767.

Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Crystallogr.* 1969. B 25. P.925–945.

Taylor W. H., West J. The crystal structure of the chondrofitite series // *Proceedings of Roy. Soc. London.* 1928. A. 117. P.517.

Thompson J. B., jr. Biopyribols and polysomatic series // *Am. Mineralogist.* 1978. Vol. 63. P.239–249.

Wenk H.-R., Bulakh A. G. Minerals. Their Constitution and Origin. Cambridge University Press. 2004. P.255–258.

СОДЕРЖАНИЕ

К столетию со дня рождения профессора А. А. Кухаренко.....	3
ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
1. КОНСТИТУЦИЯ МИНЕРАЛОВ.....	7
Элементарная ячейка.....	—
Типы химических связей.....	9
Типы кристаллических веществ.....	15
Плотнейшая упаковка.....	—
Координационное число.....	17
Усилия связи внутри координационного полиэдра.....	18
Способы изображения кристаллических структур.....	—
Типы кристаллических структур.....	19
Полиморфизм и политипия.....	—
2. АТЛАС СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ.....	22
Общие принципы построения атласа.....	—
Простые вещества.....	23
Сернистые соединения и их аналоги.....	25
Кислородные соединения.....	30
Галогениды.....	53
3. ЯВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАМЕЩЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ.....	56
Минералы постоянного и переменного состава.....	—
Межатомные химические замещения.....	—
Классификация явлений межатомных химических замещений.....	57
Кластерные химические замещения в структуре минерала.....	61
Смешанные кристаллы, или твёрдые растворы.....	62
Пределы химических замещений.....	—
4. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛА И ЗАПИСЬ ЕГО РЕЗУЛЬТАТОВ.....	64
Химический анализ минерала.....	—
Формы записи результатов анализа.....	65
Поправки на фтор, хлор, серу.....	67
5. ТИПЫ ФОРМУЛ И ПРИНЦИП ИХ РАСЧЁТА.....	69
Способы записи формул.....	—
Правила написания формул минералов.....	70
Идеальные структурно-химические формулы.....	—
Формула минерала по результатам конкретного анализа.....	—
Соотношение весовых процентов и коэффициентов в формуле.....	71
Методы перехода от весовых процентов к формуле минерала.....	72
Два простейших примера расчёта формул минерала.....	—

6. РАСЧЁТ ФОРМУЛ ПО ЧИСЛАМ АТОМОВ В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ МИНЕРАЛА.....	75
Принципы вычислений.....	—
Примеры расчёта формул по числам атомов в элементарной ячейке.....	76
7. РАСЧЁТ ФОРМУЛ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ.....	80
Расчёт формул по кислороду.....	—
Пересчёты для минералов с F, Cl, S.....	82
Расчёт формул по части кислорода.....	—
Расчёт формул по общему числу катионов.....	83
Расчёт формул по части катионов.....	—
Расчёт формул по зарядам.....	85
8. РАСЧЁТ ФОРМУЛ ПО ЦИФРАМ МИКРОЗОНДОВЫХ АНАЛИЗОВ. СОПОСТАВЛЕНИЕ МЕТОДОВ.....	88
Особенности пересчёта результатов микрозондового анализа.....	—
Примеры расчёта формул в руководствах, справочниках, пособиях.....	91
Сопоставление разных методов и компьютерные расчёты.....	—
9. МИНАЛЫ И ПРИЁМЫ РАСЧЁТА ИХ СОДЕРЖАНИЯ В МИНЕРАЛАХ.....	97
Расчёт содержания миналов с однотипными формулами.....	—
Расчёт содержания миналов с неоднотипными формулами.....	103
10. ГРАФИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ СОСТАВА МИНЕРАЛОВ.....	105
Типы диаграмм.....	—
Бинарные и тройные системы.....	—
11. КЛАССИФИКАЦИЯ, НАЗВАНИЯ И ВИДОВАЯ ПРИНАДЛЕЖНОСТЬ МИНЕРАЛОВ.....	108
Классификационные подразделения и их иерархия.....	—
Видовые и межвидовые названия минералов.....	119
Правило использования индексов химических элементов.....	120
Правило доминирующей составной части.....	—
Правило доминирующей валентности.....	122
Правило доминирующего минала.....	123
Частные правила для отдельных групп минералов.....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	126
ЛИТЕРАТУРА.....	128

Научное издание

*Андрей Глебович Булах, Анатолий Александрович Золотарёв,
Владимир Герасимович Кривовичев*

СТРУКТУРА, ИЗОМОРФИЗМ, ФОРМУЛЫ,
КЛАССИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛОВ

Редактор *Н. И. Сочивко*

Компьютерная верстка *Е. М. Воронковой*

Подписано в печать 00.00.14. Формат 70×100 1/16.

Печать офсетная. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 0,00. Тираж 000 экз. Заказ

Издательство Санкт-Петербургского университета.

199004, С.-Петербург, В.О., 6-я линия, 11/21.

Тел./факс (812)328-44-22

E-mail: info@unipress.ru www.unipress.ru

Типография Издательства СПбГУ.

199061, С.-Петербург, Средний пр., 41.