

Минералогия литофильных редких элементов

ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

И.В. Пеков

Минералогия – самая древняя дисциплина из всех геологических наук, но в последние два столетия она получила особое место.

Современная минералогия оказалась тем звеном, через которое связаны геологические дисциплины, в первую очередь геохимия, петрология, литология, учение о полезных ископаемых, с фундаментальными науками о неживом веществе – физикой (в первую очередь физикой твердого тела), неорганической химией и кристаллографией в широком понимании этого термина. Соответственно, минералогии как раз и должны рассматривать минерал с двух сторон – для нас как геологов минерал есть продукт и участник природных процессов, а для нас как вещественников – это кристаллическое тело со своим химическим составом, строением и свойствами, отвлекаясь от происхождения, то есть от способа, которым он образовался. И для нас эти стороны равноправны, в отличие от представителей всех прочих наук, для которых наиболее важен какой-либо один аспект. Другими словами, для наших коллег, представителей как геологических, так и чисто вещественных дисциплин, минерал интересен в основном с одной какой-либо своей стороны, т.е. как носитель некоей специальной, интересующей их информации. Так на него и смотрят, каждый под своим углом: для геохимика минерал – в первую очередь форма фиксации в кристаллической фазе тех или иных химических компонентов, для петролога – составная часть горной породы и фаза Гиббса, кристаллизовавшаяся при таких-то РТХ-условиях (равновесно), для коллеги с кафедры полезных ископаемых – рудный или нерудный, полезный или мешающий компонент, для кристаллографа – в первую очередь представитель того или иного структурного типа, для физика – носитель неких свойств.

Минералы изучают многие, но методология у каждой науки своя. Мы как минералоги должны стараться взглянуть на минерал по возможности с разных сторон.

Вооруженные этим комплексным минералогическим подходом, мы способны далее двинуться от минерала в любую сторону.

Мы в этом курсе будем во главу угла ставить минерал во всем разнообразии его аспектов, подобно тому, как геохимик ставит химический компонент (элемент), петролог – горную породу, кристаллограф – особенности структуры.

У нас будет не минерал как форма нахождения химического элемента и носитель структурного типа, а химический элемент как составная часть минерала и кристаллическая структура при данном химическом составе как характеристика, обуславливающая свойства и генезис минерала. Не минерал как компонент горной породы или руды, а порода или руда как система, в которой существует тот или иной минерал или минеральный парагенезис. Таким образом, мы попытаемся взглянуть иногда на те же вещи, что и, например, геохимия элементов, но под другим углом.

А некоторых предметов, явлений или связей между предметами и явлениями, которых мы коснемся, другие курсы о природном веществе вообще не затрагивают.

Итак, минералогия литофильных редких элементов.

Почему именно эта группа элементов нами выбрана? Несмотря на то, что она сравнительно небольшая по численности (если всё семейство лантаноидов рассматривать вместе), здесь представлены элементы с очень разными характеристиками, что позволяет рассмотреть на примере их минералов важнейшие закономерности из области связей «состав – структура – свойства – генезис». Эти элементы образуют большое число минералов, относящихся к очень широкому спектру структурных типов и встречающихся в разных обстановках. Весьма небольшое число минералов этих элементов изучалось в общем курсе минералогии, а сейчас мы охватим заметно большее разнообразие.

Наконец, из редких элементов именно литофильные образуют большое число минералов, дающих крупные выделения, которые можно легко видеть невооруженным глазом, наблюдать их взаимоотношения. Это открывает нам возможности музейной минералогии.

МИНЕРАЛ – базовое понятие минералогии, но, как ни удивительно, четкого и однозначного его определения не существует: разные авторы понимают этот термин несколько по-разному. Кроме того, в большинстве приводимых в литературе определений присутствуют некоторые неопределенности, допущения, как раз и оставляющие место, с одной стороны, для разногласий, а с другой – для интуитивного понимания.

Попытаемся охарактеризовать понятие МИНЕРАЛ, опираясь на те критерии, которые приняты сегодня Международной минералогической ассоциацией при выделении новых минеральных видов.

МИНЕРАЛЬНЫЙ ВИД – основной таксон в минералогической номенклатуре. Когда мы в своей повседневной практике пользуемся словом МИНЕРАЛ, то подразумеваем в подавляющем большинстве случаев именно МИНЕРАЛЬНЫЙ ВИД, то есть эти понятия - синонимы.

В общем случае, минерал – твердое кристаллическое вещество определенного химического состава с определенными кристаллографическими (структурными) характеристиками, возникшее в природе в результате геологических процессов на Земле или внеземных объектах (исключений из этого определения в минералогии очень мало, и практически все они – дань истории).

Итак, три ключевых характеристики в совокупности определяют
МИНЕРАЛЬНЫЙ ВИД = МИНЕРАЛ:

- (1) природное, т.е. не антропогенное (техногенное) происхождение;
- (2) принадлежность к определенному структурному типу;
- (3) определенный химический состав.

Структурный тип поставлен впереди химического состава, чтобы придать определению отчетливо кристаллохимическое звучание: для нас при определении минерала важен не столько валовый химический состав вещества, сколько тот порядок, согласно которому атомы (ионы) химических элементов располагаются по позициям структуры (здесь можно проследить интересную аналогию с органическими соединениями, когда при близком или даже идентичном, и при этом чаще всего простом, элементном составе возможны иногда тысячи различных комбинаций атомов в молекулы, строение которых неразрывно связано со свойствами и условиями образования веществ).

Новый минерал выделяется в том случае, если хотя бы по одной из характеристик (2) и (3) обнаруженное в природе кристаллическое вещество не может быть отождествлено ни с каким из уже известных минеральных видов.

Таким образом, разнообразие минералов задается разнообразием структурных типов природных простых и сложных веществ и возможными комбинациями химических элементов в их рамках. Если новый минерал – представитель уже известного структурного типа, то главным критерием его новизны является преимущественное занятие хотя бы одной кристаллографически независимой позиции в структуре иным химическим элементом, чем в уже известных минералах.

Элемент, преобладающий в структурной позиции (или группе однотипных позиций, как это принято, например, для цеолитов), называется ВИДООБРАЗУЮЩИМ.

В качестве видообразующего компонента может выступать и вакансия: изоструктурные кристаллы с заполненной и пустой позицией будут относиться к разным минералам.

Вопрос проведения границы между изоструктурными видами в сериях твердых растворов, в т.ч. непрерывных, в настоящее время решен формально, и это, видимо, единственный однозначный путь его разрешения: самостоятельные названия приписываются конечным членам серий твердых растворов, отождествляемых с минеральными видами, а видообразующим для структурной позиции считается химический элемент, преобладающий в ней над каждым из других (в двухкомпонентных системах этот принцип носит название “правило 50%”).

В этих построениях присутствует как минимум одно понятие, тоже нуждающееся в определении: СТРУКТУРНЫЙ ТИП.

В один структурный тип объединяются кристаллические структуры, обладающие одинаковой пространственной группой симметрии и одинаковым расположением атомов по структурным позициям.

Кристаллические вещества, относящиеся к одному и тому же структурному типу, называются изоструктурными.

В общем случае понятие структурного типа не связано с химическим составом кристаллизующихся в нем веществ, а может быть охарактеризовано чисто геометрически (хотя при этом не следует забывать, что в основе любого кристалла лежат межатомные взаимодействия, обуславливающие химические связи).

Так, галит NaCl и галенит PbS изоструктурны.

Можно выделить семейства родственных структурных типов, причем степень родства может быть разной. В пределах таких групп структуры могут различаться как незначительно (например, только симметрией, изменение которой вызвано геометрическим искажением за счет вхождения атомов или ионов с другими размерами или силовыми характеристиками, расщеплением позиций), так и значительно: это появление новых позиций при общей сходной геометрии структуры, сильное смещение позиций, существенное изменение длин связей, валентных углов и др.

Иногда можно выделить структурные типы, производные от одного СТРУКТУРНОГО АРХЕТИПА.

Например, структурный тип алмаза служит архетипом для целой серии структурных типов соединений, характеризующихся последовательным усложнением состава с соответствующими изменениями в симметрии и параметрах элементарных ячеек:

алмаз C \rightarrow сфалерит ZnS \rightarrow халькопирит $CuFeS_2$ \rightarrow станнин Cu_2FeSnS_4 ;
дальнейшее усложнение с появлением новых позиций приводит к структурному типу тетраэдрита $Cu_{12}Sb_4S_{13}$.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ – кристаллические фазы переменного состава, обладающие при разных соотношениях компонентов близкими или одинаковыми структурами. Ряды (серии) твердых растворов замещения между изоструктурными веществами мы называем **ИЗОМОРФНЫМИ РЯДАМИ** (= **ИЗОМОРФНЫМИ СЕРИЯМИ**).

Ниже понятия **МИНЕРАЛ** по иерархическому уровню в современных классификациях стоит **РАЗНОВИДНОСТЬ МИНЕРАЛА**, а выше – **ГРУППА МИНЕРАЛОВ** и **ХИМИЧЕСКИЙ КЛАСС**.

Если с **ХИМИЧЕСКИМ КЛАССОМ** всё более менее понятно – большинство минералов объединяются в классы по типу аниона (под этим словом здесь для удобства понимаем любую отрицательно заряженную химическую частицу, независимо от типа образуемой ею связи; есть и «безанионные» классы – простые вещества, органические соединения) – силикаты, фосфаты, оксиды, сульфиды и др., то выделение **ГРУПП** требует пояснения. В группы принято объединять минеральные виды, родственные и по составу, и по структуре. Родства только по одному из этих признаков недостаточно: например, изоструктурные, но химически принципиально различные галит и галенит не объединяются в одну группу, как и полиморфные модификации, сильно различающиеся в структурном отношении (например, модификации кремнезема или TiO_2).

Вместе с тем, жестких критериев, регулирующих формирование групп минералов, нет, и в разных группах можно видеть несколько разные принципы объединения минералов.

РАЗНОВИДНОСТИ выделяются у минерального вида в тех случаях, когда хочется подчеркнуть различия, пусть и не позволяющие выйти за пределы минерального вида по его определению. Выделение разновидностей не регламентируется какими-либо правилами ни в части признака, по которому они выделяются, ни в части степени его проявления. Такими признаками могут быть визуально определяемые характеристики – например, цвет (так, все знают, что фиолетовая разновидность кварца называется аметистом, но кто сможет точно определить, начиная с какой степени насыщенности окраски к кварцу применяют это название?), или морфология (пластинчатый гематит называют железной слюдкой, волокнистые разновидности ряда силикатов – асбестами, образующий двойниковые решетки рутил – сагенином, и пр.), или прозрачность (горный хрусталь, исландский шпат), или другие признаки.

Нас же более интересуют разновидности:

- (1) химические – по аномальному (повышенному, реже пониженному) содержанию какого-либо примесного компонента, что обуславливает отклонение от идеального состава конечного члена или же от характерного состава;
- (2) структурные – по отклонениям от идеализированной или от наиболее обычной для данного минерала структуры.

Иногда эти отклонения не выходят за рамки структурного типа (расщепление позиций, вакансионные дефекты, частичная упорядоченность/разупорядоченность и пр.), но для целого ряда минералов традиционно принято выделять как разновидности, а не как самостоятельные виды, модификации, относящиеся к разным пространственным группам и даже сингониям, а также с кратно различающимися параметрами элементарных ячеек. Яркий пример – политипы у минералов со слоистыми структурами (слюды, вюртцит, молибденит и др.).

Другой характерный случай – разновидности с различиями в симметрии, к которым приводят незначительные искажения элементарной ячейки, как при одном и том же составе (например, кубический, тетрагональный и ромбический анальцит), так и при его закономерных, но небольших изменениях (гексагональный и моноклинный пирротин).

Другими причинами появления структурных разновидностей могут быть упорядочение/разупорядочение в твердых растворах (высокие и низкие полевые шпаты), модуляции (лазурит), регулярное расположение дефектов (тоберморит) и др.

Изучение разновидностей важно в первую очередь для развития представлений о том, как формально малозначащие характеристики (примеси, дефекты и пр.) могут быть связаны с условиями образования минерала, его устойчивостью, служить геохимическими и генетическими индикаторами.

КЛАРК химического элемента (по А.Е. Ферсману) – его среднее содержание в земной коре, какой-либо ее части, Земле в целом, планетах, других космических объектах.

В нашем случае, в применении к минералам, целесообразно рассматривать КЛАРК элемента в твердой земной коре (литосфере). В этом смысле мы и будем употреблять это понятие в нашем курсе. С целью унификации данных возьмем массовые кларки для твердой земной коры по А.П. Виноградову.

МАЛЫЕ и РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ – химические элементы с низкими кларками, в противовес петрогенным элементам, слагающим около 99.5% массы земной коры. Для РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ обычно устанавливается верхний предел по кларку 0.01 мас.%, но некоторые элементы с несколько более высокими кларками тоже традиционно рассматриваются как редкие (Rb, Sr, Ba, Zr).

Среди РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ можно выделить РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, которые обладают слабой способностью к концентрированию благодаря близкому сходству по кристаллохимическим характеристикам и химическим свойствам с существенно более распространенными элементами: они в основном рассеиваются в виде примеси в минералах своих «больших родственников». Яркие примеры рассеянных элементов (в скобках даны элементы, в чьих минералах они рассеиваются): Rb (K), Ga (Al), Hf (Zr), Pr (Ce), *HREE* (Y).

ЛИТОФИЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (определение изначально дано В.М. Гольдшмидтом в рамках классификации, созданной в 1924 г; впоследствии несколько видоизменено) – химические элементы, входящие в метеоритах в основном в состав кислородных соединений («литос» – камень), в противовес сидерофильным, концентрирующимся в основном в металлической фазе («сидерос» – железо), и халькофильным, тяготеющим к сульфидам (подобно меди: «халькос» – медь). На кривой атомных объемов литофильные элементы располагаются на максимумах (щелочные металлы) и нисходящих частях; они в основном образуют ионы с 8-электронной оболочкой.

В земной коре литофильные элементы образуют преимущественно кислородные и галоидные соединения (минералы), а в самородном виде и в составе халькогенидов (сульфидов, теллуридов, арсенидов и т.п.) как видообразующие компоненты неизвестны или очень редки.

Типичные литофильные неметаллы: O, Si, B, F, Cl, Br, I.

Типичные литофильные металлы: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, (Ra), Al, Y, Ln [лантаноиды], Th, U, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta.

Отнесение ряда элементов к литофильным дискуссионно – их некоторые авторы считают литофильными, другие же – сидерофильными: это C, P, Sc, V, Cr, Mn, W.

Типичные сидерофильные элементы: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Mo, Re.

Типичные халькофильные элементы: S, Se, Te, (Po), Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Pb, As, Sb, Bi.

Некоторые авторы считают халькофильными, другие же относят к сидерофильным Au, Ge, Sn.

Атмофильные элементы – тяготеющие к атмосфере газы: H, N, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII								I	II	III	IV	V	VI	VII	0
1	H																				He		
2	Li	Be	B										C	N	O	F					Ne		
3	Na	Mg	Al										Si	P	S	Cl					Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe		
6	Cs	Ba	TR	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn		
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U																	

Legend:
1 — atmospheric (horizontal lines)
2 — lithophilic (diagonal lines /)
3 — chalcophilic (cross-hatch)
4 — siderophilic (diagonal lines \)

Рис. 8. Геохимическая классификация элементов В. М. Гольдшмидта:
1 — атмофильные, 2 — литофильные, 3 — халькофильные, 4 — сидерофильные

СОБСТВЕННЫЙ МИНЕРАЛ того или иного химического элемента – такой минерал, в котором этот элемент преобладает в количественном отношении хотя бы в одной структурной позиции.

Собственный минерал – понятие кристаллохимическое.

МИНЕРАЛ-КОНЦЕНТРАТОР того или иного химического элемента – такой минерал, в котором этот элемент присутствует в количестве, значительно превосходящем его кларк (общий смысл термина «минерал-концентратор») или же концентрацию в рассматриваемой системе, где данный минерал присутствует (частный смысл).

Минерал-концентратор – понятие геохимическое.

Не всегда это собственный минерал данного элемента.

Пример: бербанкит $(\text{Na,Ca})_3(\text{Sr,Ba,REE,Ca})_3(\text{CO}_3)_5$

содержит 20 мас.% Sr, 9 мас.% Ba и 5 мас.% Ce. Кларки Sr, Ba и Ce составляют, соответственно, 0.034, 0.065 и 0.007 мас.%. Бербанкит является

минералом-концентратором всех трех этих редких элементов,

но собственным минералом только стронция, поскольку Sr преобладает

в одной из структурных позиций, а Ba и Ce находятся в ней же

в качестве примесных компонентов.

На вопрос, почему одни элементы в тех или иных природных системах рассеиваются, а другие концентрируются, и о выборе форм концентрации (минералов), а также на многие другие вопросы помогает ответить

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ – научное направление, исследующее закономерные связи между кристаллохимическими особенностями минералов, включая тонкие особенности кристаллических структур, и условиями их образования и преобразования. Это важный, современный методологический инструмент в минералогии.

В нашем курсе мы будем иметь дело с концентрированным состоянием литофильных редких элементов в природном кристаллическом веществе: их собственными минералами, а из «несобственных» – в основном с важнейшими минералами-концентраторами.

Что будем обсуждать для каждого рассматриваемого химического элемента:

- индивидуальные характеристики его атома и ионов, которые влияют на свойства и кристаллохимию элемента, определяют особенности его геохимии (поведения в земной коре) и формы концентрации в кристаллическом веществе;
- видовое, химическое и структурное разнообразие минералов данного элемента; минералогическую кристаллохимию элемента: его структурную роль в разных минералах, изоморфизм, ряды твердых растворов и др.;
- геохимические и кристаллохимические механизмы концентрирования данного элемента, в первую очередь те, что приводят к появлению богатой минерализации;
- важные минералы данного элемента;
- обстановки нахождения и формирования минералов данного элемента, их парагенезисы и эволюционные ряды, в первую очередь для систем, где формируются богатые скопления и/или широкое разнообразие его минералов.

ЛИТОФИЛЬНЫЕ РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ, которые будут рассмотрены в нашем курсе:

Литий

Бериллий

Бор

Рубидий

Цезий

Стронций

Барий

Редкоземельные элементы (REE): лантаноиды (Ln) и иттрий

Цирконий

Гафний

Ниобий

Тантал

Радиоактивные элементы – уран и торий – в рамках этого курса не рассматриваются.

Минералогия литофильных редких элементов – это в первую очередь минералогия эндогенных образований. Богатой и разнообразной гипергенной минералогией характеризуются из них только бор и уран; крупные скопления гипергенных минералов известны для стронция и бария, но они не отличаются видовым разнообразием.

Самое же широкое разнообразие минералов-концентраторов, и в первую очередь собственных минералов литофильных редких элементов (кроме урана)

формируется в постмагматических системах, связанных с кислыми

и щелочными интрузивными комплексами. Ультраосновные, основные и средние

породы нормальной щелочности ими в целом обеднены, как и «нормальные»

рудоносные (сульфиноносные) гидротермальные системы.