

3.6. Галогениды

К классу галогенидов относится около 160 минералов. Это соли галоидоводородных кислот HF, HCl, HBr, HI. Наиболее распространены хлориды натрия, K и Mg, а также фториды Ca, Na, Al. Важные катионы минералов этого класса - Cu, Ag, Fe, Mn. Галогены F, Cl, Br, I имеют большое сродство к электрону и поэтому являются одними из самых сильных *окислителей*. Наиболее распространены в земной коре Cl и F, остальные галогены более редки. Все галогены типично литофильные элементы и неизменно присутствуют в вулканических газах, из которых конденсируются и поступают в гидросферу.

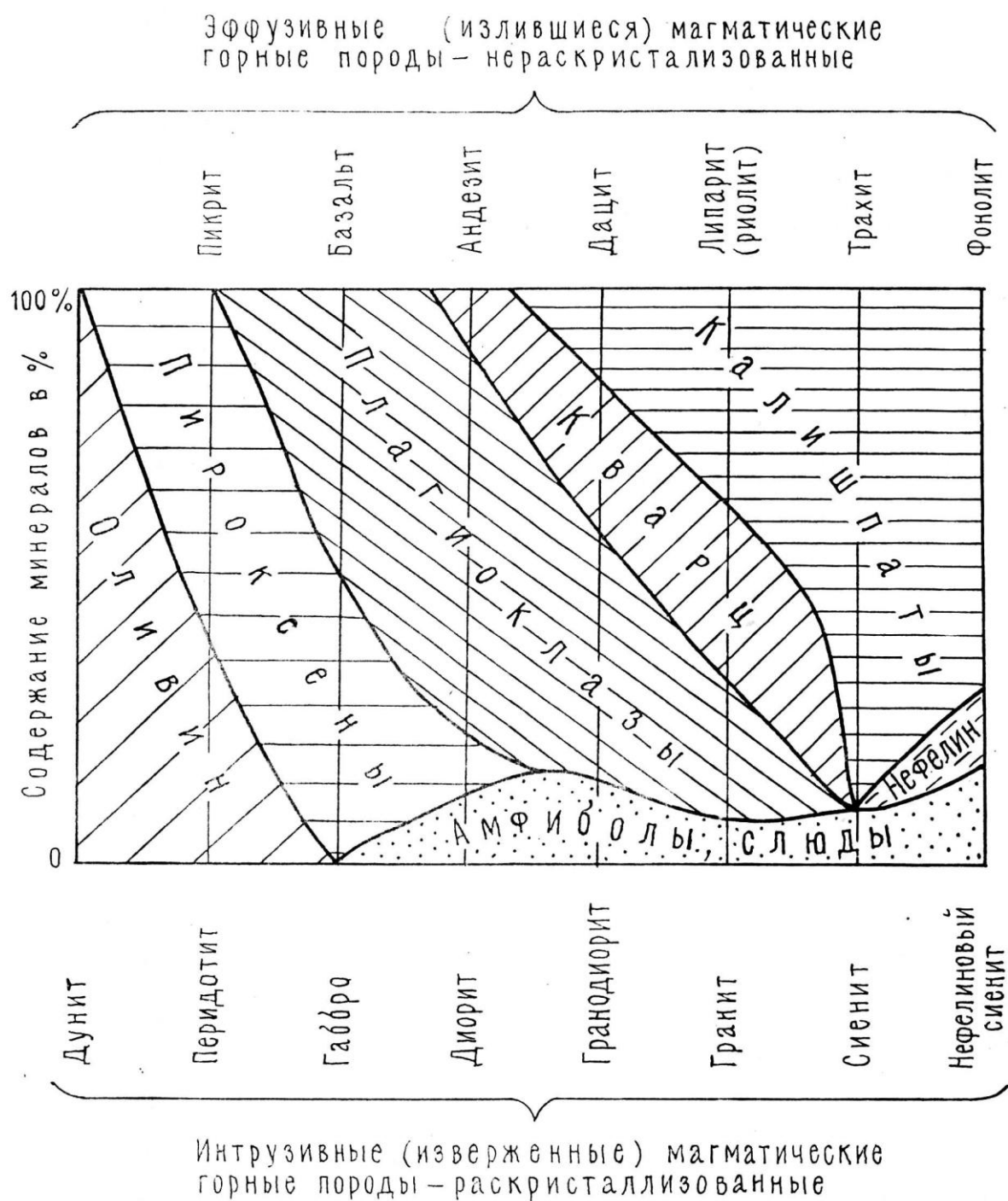


Рис. 3.6. Роль силикатных минералов в составе магматических горных пород (минералогический состав изверженных и их аналогов эффузивных горных пород берется по вертикальной линии)

Кристаллохимия. Галогениды - типичные ионные соединения как гомодесмические, так и гетеродесмические. Многие хлориды и фториды представляют собой комплексные соединения в виде тетраэдров BF_4 и октаэдров $[\text{SiF}_4]$, Алюмо-фторидные октаэдры могут соединяться через общие вершины в цепи, прерывистые и сплошные листы или прерывистые и сплошные каркасы. В октаэдрических группах Al может замещаться магнием ($\text{Al}^{+3} \rightarrow \text{Mg}^{+2}$). В составе природных галогенидов наиболее типичны катионы Al, Pb, Cu, Na, Ca, K, Mg, менее типичны - Ag, Hg, Fe, Mn, Si, NH_4 , Bi, B, TR. Известно около 100 хлоридов и 60 фторидов, остальные относятся к бромидам и иодидам серебра и меди. Галогениды, содержащие O и OH, можно рассматривать как минералы, переходные к окислам. Некоторые галогениды содержат также молекулы воды.

Большинство галогенидов - это однокатионные соединения, меньше - двукатионные, которые содержат такие характерные пары как: K-Na, K-Mg, K-Ca, Pb-Cu, т.е. сочетания относительно больших и малых катионов. Размер ионов галогенов важен при определении кристаллической структуры. В соответствии с правилом Грота-Федорова большинство галогенидов имеют высокосимметричные структуры, относящиеся к типу AX (галит) и AX_2 (флюорит). Из 80 изученных галогенидов 20 кристаллизуются в кубической сингонии, 15-в гексагональной и тригональной, 15 - в тетрагональной, остальные в ромбической и моноклинной сингониях. Триклинные галогениды неизвестны. Галогениды Pb, содержащие OH и воду, обладают низкой симметрией.

Физические свойства. Фториды более твердые, чем хлориды, бромиды и иодиды, в то время как у последних более высокие показатели преломления. Твердость колеблется $2 \div 5$, удельный вес $1 \div 9$. Большая часть галогенидов изотропна. Очень сильно свойства зависят от кристаллической структуры. Галогениды щелочных и щелочноземельных элементов обычно бесцветны или белые. Присутствие Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Cu^{+2} обуславливают

зеленую, желтую, красную и голубоватую окраску. Диагностические признаки галоидов приведены в табл.10, прил.4.

Происхождение и применение. По происхождению галогениды делятся на две группы: фториды являются в основном пегматито-пневматолитовыми и гидротермальными образованиями; хлориды, бромиды и иодиды - супергенными или осадочными минералами [13, 14, 29, 33, 52].

Галогениды имеют большое практическое значение - являются важным сырьем для химической, металлургической, стекольной промышленности. Некоторые применяются в сельском хозяйстве.

Месторождения: Забайкальская провинция. Средняя Азия, Приморье, Красноярский край, Украина (фториды). Соли: ФРГ (Штрассфурт), США, ПНР, Приуралье, Украина, Беларусь, Эльтон и Баскунчак и многие другие.

3.7. Органические соединения

Эта проблема детально рассмотрена в работе А.А. Кораго [28]. Сюда относятся минеральные образования, которые сильно отличаются от рассмотренных неорганических соединений и ныне изучаются самостоятельной наукой - биоминералогией. Её объектами являются органо-минеральные агрегаты (ОМА), созданные живыми организмами. В их строении всегда участвуют органическая и минеральная составляющие.

ОМА характеризуются следующими особенностями:

1. Они всегда являются агрегатами: в них минеральная часть находится в футляре органики и они не соприкасаются друг с другом, органика играет активную роль в появлении минеральной фазы.

2. Для ОМА характерны радиально-лучистые, концентрически-зональные, призматически-слоистые, ветвистые структуры; ритмичное строение, отражающее младенчество, детство, юность, зрелость и старость организма.

3. Для ОМА характерны значительные колебания в составе: соотношение органической и минеральной составляющей колеблется от сотых долей единицы до единицы.

4. Формирование ОМА идет в атмосферных условиях, здесь основную роль играет живая клетка (её мембранные свойства); затраты энергии незначительны, поэтому рост минералов может идти из недосыщенных растворов.

Широко развито явление ориентированного роста, в т.ч. и эпитаксии. Эти особенности ОМА резко выделяют их среди других объектов минералогии. Поэтому биоминералогия находится на стыке медицины (остеологии, урологии, стоматологии, онкологии, фармакологии и др.), ветеринарии, биологии, биохимии, минералогии, кристаллографии и петрографии.

Классификация ОМА видна на схеме:



Ортобиогенные ОМА образуются непосредственно в живом организме - это кости и зубы человека и животных, различные отложения солей на стенках сосудов, в легких, в опухолях, камни мочевой системы, желчные камни, экзо-скелеты моллюсков, жемчуг и др. Зоолиты образуются в животных организмах, фитолиты - в растениях, бактериолиты возникают при участии бактерий (почвы, океанические конкреции, месторождения серы, минералы зоны окисления сульфидных месторождений, биотехногенные скопления и др.).

Метабиогенные ОМА возникают при реакции выбросов организма с окружающей средой - фосфаты в гуано при взаимодействии экскрементов птиц, летучих мышей с воздухом и подстилающими породами в условиях

жаркого сухого климата. К метабриогенным ОМА относят мумие, смолы, янтарь, ряд сульфидов, возникших при реакции биогенного сероводорода с металлонесущими растворами.

Тафобиогенные ОМА возникают при замещении отмершего органического вещества минеральным (карбонатом, кремнеземом, вивианитом, пиритом, марказитом). Сюда же относят окаменелые деревья, минералы в бивне, костях мамонта и др.

Сейчас в составе ОМА установлено свыше 80 минералов: одни из них имеют аморфное строение, на рентгенограммах не проявляются, фиксируются только по ИК - спектрам, их относят к минералоидам. Другая часть минералов фиксируется на рентгенограммах - это собственно минералы. Преобладают карбонаты (8) - кальцит, арагонит; далее фосфаты (19) - гидроксилпатит, вивианит, франколит и др.; галогены (3) - флюорит, галит; сульфаты (4) - гипс, целестин, барит, ярозит; оксиды (11) - опал, магнетит, гетит, гематит, уранинит; сульфиды (7) - пирит, галенит, сфалерит, вюрцит; самородные (11) - золото, сера, уэвеллит, мочеваа кислота; органические минералы (13) - ксантин, аммонийтурат, холестерин, вертушковит и др.; вольфраматы - шеелит.

Способы образования ОМА:

1. Процесс биоминерализации-основной для физиогенных ОМА; образование минеральной составляющей идет после становления органической матрицы путем заполнения её из метастабильных растворов.

2. Свободное отложение вещества характерно для патогенных ОМА. Формирование начинается от центра (это любая частичка), так образуется жемчуг.

3. Накопление в осадке ОМА отмерших организмов - так накапливаются толщи органогенных известняков, фосфоритов, радиоляриты; здесь органика является пассивной.

4. Замещение отмершего органического вещества минеральным так возникают окаменелые деревья, образуется пирит в навозе и др.

Практически во всех способах есть преобразования: сингенетичные - диагенетичные - перекристаллизация, при этом ранее выделявшиеся минералы были нестабильными и замещаются более устойчивыми.

Изучение ОМА имеет важное значение: а) в медицине - для профилактики и лечения болезней; б) в минералогии - разработка биогеохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых; в) в области синтеза - для создания новых композитов из низкотемпературных систем; г) общетеоретическое - познание законов образования организмов, их эволюцию в истории Земли.