

WHAT A MINERAL IS

A. G. BULAKH

A modern definition of a mineral is discussed. A short description of the mineral composition of the Earth's Crust and the Solar System's as a whole, of biogenic minerals, and of anthropogenic chemical substances is given. Notions on the specific features of chemical composition of minerals is shown.

Обсуждается современное содержание понятия “минерал”. Даются краткие сведения о минеральном составе земной коры и тел Солнечной системы, о биогенных минералах и антропогенных веществах. Рассматриваются представления о специфических чертах химического состава минералов.

© Булах А.Г., 1999

ЧТО ТАКОЕ МИНЕРАЛ

А. Г. БУЛАХ

Санкт-Петербургский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Каждому известны устоявшиеся словосочетания “драгоценные камни”, “минеральные соли”, “минеральные воды”. Они вошли в наш язык давно и прочно. Но что же такое в действительности минерал и как его сущность трактует современная наука? Для начала проще всего назвать в качестве типичного примера минералов такие составные части гранитов, как полевой шпат микроклин $K(AlSi_3O_8)$, кварц SiO_2 , слюда мусковит $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. Они, должно быть, уже известны в той или иной мере школьникам из уроков природоведения, географии, химии. Итак, минералы прежде всего — это вещества, из которых состоят горные породы: граниты, сланцы, известняки, глины. Такими же простыми примерами минералов являются драгоценные камни топаз $Al_2(SiO_4)F_2$, алмаз C , рубин и сапфир — оба Al_2O_3 , гиацинт $Zr(SiO_4)$, главные рудные минералы железа магнетит $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$, гематит Fe_2O_3 и многие другие.

“Минерал — это природное химическое соединение кристаллической структуры, образовавшееся на Земле как результат геологических и геохимических процессов или эквивалентных процессов на внеземных телах Вселенной” — такое определение опубликовано в 1995 году в журнале “Записки Всероссийского минералогического общества” и других ведущих минералогических журналах мира Комиссией по новым минералам и названиям минералов (КНМ) Международной минералогической ассоциации. К этой формулировке пришли ученые многих стран в результате долгого и трудного коллективного обсуждения. Поясним лишь термины “геологические” и “геохимические” процессы. Первый охватывает все явления формирования и существования на Земле горных пород: гранитов, мраморов, песчаников и т.д., второй относится к явлениям взаимодействия и существования химических элементов в ходе геологических процессов. Все называвшиеся выше минералы строго соответствуют принятому определению: они являются природными химическими соединениями, обладают кристаллической структурой, образовались в результате тех или иных геологических и геохимических явлений.

В 1765 году Н. Лемери в своем курсе “Общей химии” разделил все вещества на минеральные, растительные и животные. В 1820–1830-х годах Я. Берцелиус противопоставил друг другу органическую и минеральную, или неорганическую, химию. Именно как отражение тех старых подходов и теперь в языке бытуют указанные в начале статьи словосочетания

“минеральные соли”, “минеральные воды” или слова о минералах в составе различных лекарственных, гигиенических и других препаратов. В большинстве случаев они не соответствуют современной научной трактовке понятия “минерал”. Например, термин “минеральные краски” вовсе не означает, что они обязательно приготовлены на основе природных минералов. Его пришедший к нам из прошлого смысл заключается в том, что в отличие от растительных красок минеральные состоят из пигментов неорганического происхождения. Ими могут быть в равной мере как собственно минералы, так и искусственные химические вещества (оксиды, силикаты, сернистые и другие соединения).

ГЛАВНЫЕ МИНЕРАЛЫ В СОСТАВЕ ЗЕМЛИ И ДРУГИХ ТЕЛ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ

Согласно общепризнанным представлениям, имелась исходная по отношению к началу формирования планет неоднородность в распределении химических элементов в Солнечной системе, отсюда следует разница в составе планет земной группы (Меркурий, Венера, Земля, Марс) и дальних планет. Первые обогащены относительно тяжелыми химическими элементами, вторые – легкими. Соответственно главными по распространенности минералами на планетах земной группы являются силикаты и алюмосиликаты магния, железа, кальция, натрия, калия, карбонаты кальция и магния (табл. 1), а в метеоритах, кроме того, имеется природное железо в форме двух минералов: тэнита и феррита, они различаются по содержанию в них никеля. На поверхности Меркурия, Венеры, Луны и Марса горные породы сложены обычными минералами Земли: полевыми шпатами, пироксенами, оливинами. Представления о главных минералах Солнечной

системы суммированы на рис. 1. Цифры для земной коры (рис. 2) были недавно рассчитаны нами [2], для верхней мантии взяты из книги А.Е. Рингвуда [9].

На поверхности дальних планет Солнечной системы косвенно установлено существование лишь нескольких легких твердых фаз. Это кристаллические CO_2 , H_2O , S , CH_4 . Поскольку лед на поверхности Земли и поверхности Марса является минералом, постольку $\text{CO}_{2(\text{крист})}$ на Марсе также должно рассматривать хотя бы чисто формально как минерал. Аналогично и лед CH_4 на поверхности Плутона можно трактовать как минерал. $\text{S}_{(\text{крист})}$, несомненно, следует отнести к минералам, так как именно таковой она является на Земле, где образуется в ходе разных геологических и геохимических явлений.

БИОГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ

Наряду с минералами – продуктами неживой природы на Земле имеются биогенные минералы. К ним относятся три типа кристаллических химических соединений. Одни образовались как прямой результат участия живых существ в геохимических процессах. Особенно типичны такие явления для придонных осадков озер, морей и океанов. В них, в илах и постепенно каменеющем тонкодисперсном осадочном материале бактерии и другие живые организмы способствуют появлению тех форм и локальных концентраций вещества, которые достаточны для начала кристаллизации минералов. С деятельностью бактерий связано образование химически чистой серы в глинах и известняках, залегающих над месторождениями нефти. В тех случаях, когда вода, пропитывавшая эти породы, содержала SO_2 или H_2S (за счет их проникновения из лежащих ниже скоплений нефти), сера выделялась бактериями как побочный продукт их жизнедеятельности. Затем, как показывают наблюдения, тонкодисперсная сера легко подвергалась перекристаллизации. Так, в глине и мраморе выростали нередко крупные и красивые природные кристаллы серы.

Другой тип веществ можно проиллюстрировать на примере фосфоритов в карстовых пещерах. Фосфориты – это округлые, почковидные, бесформенные агрегаты разных фосфатов, среди них главным является апатит состава $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Источником фосфора были экскременты летучих мышей, кальций извлекался водами из известняков.

Наконец, третий тип биогенных минералов – это кристаллические вещества в твердых тканях живых организмов. Кальцит CaCO_3 в раковине аммонита или кораллах из отложений мелового периода всеми безусловно считается минералом. А тот же углекислый кальций в раковине современного живого существа – это минерал или нет? В формулировке, принятой КНМ, нет четкого ответа. Действительно, кто скажет, где именно проходит граница между тем, что называют геохимическими, и тем, что называют

Таблица 1. Химический состав главных минералов Земли

Минералы	Формула
Полевые шпаты	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$
Пироксены	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$
	$\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$
	$\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$
	$\text{Fe}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$
Слоистые силикаты	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
	$\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Кварц	SiO_2
Оливины	$\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$
	$\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$
Гранаты	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
	$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
Карбонаты	CaCO_3
	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

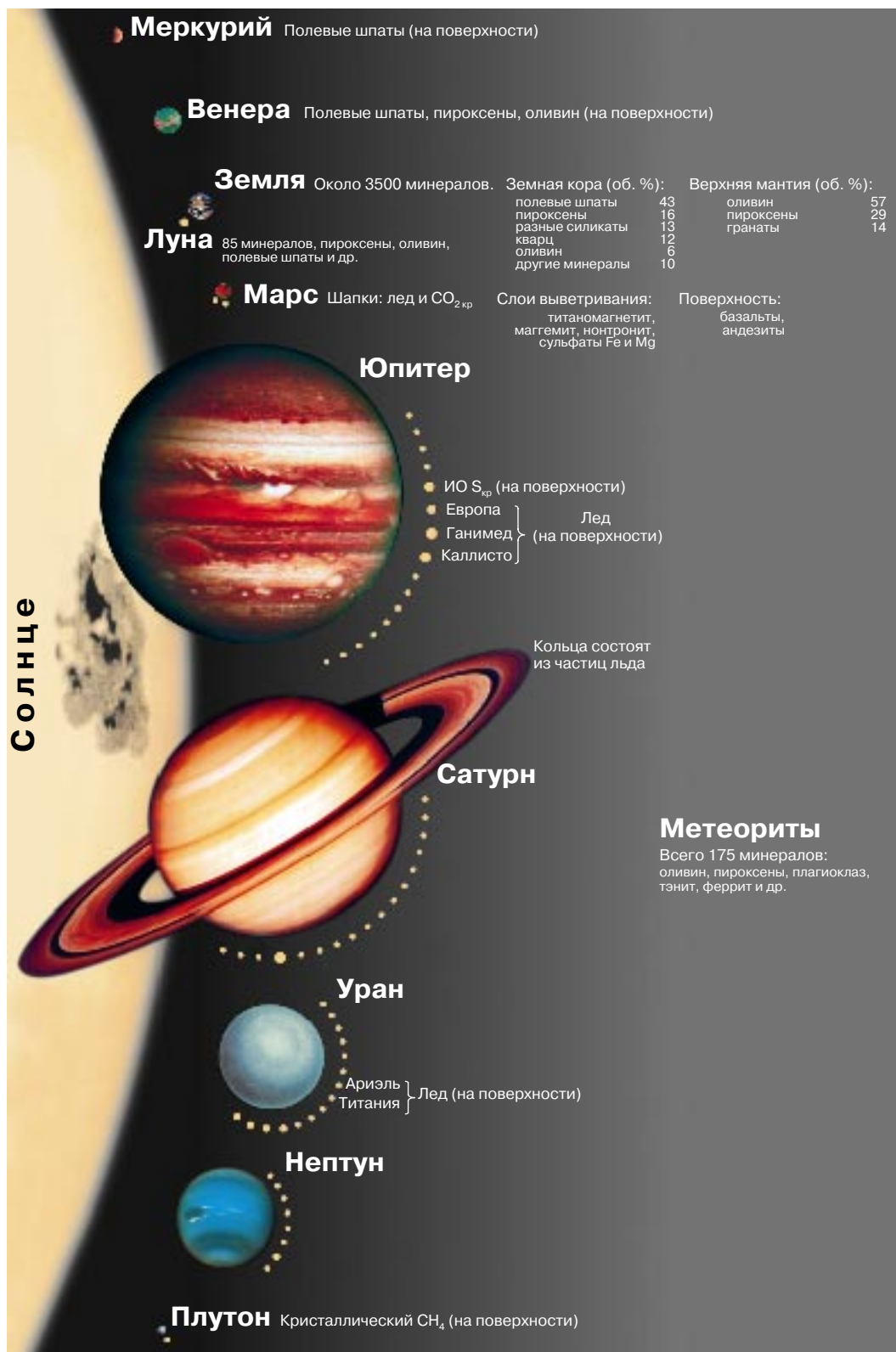


Рис. 1. Главные минералы Солнечной системы [2]

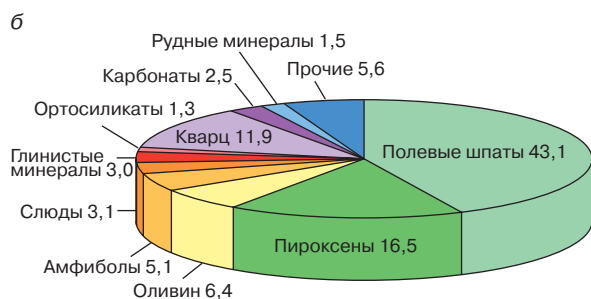
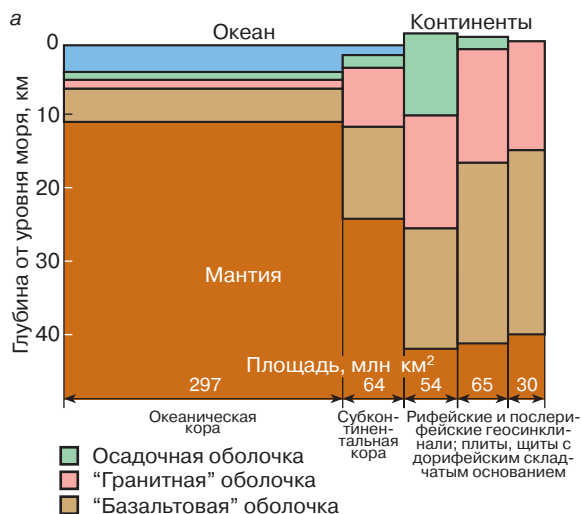


Рис. 2. Структура земной коры (а) по А.А. Ронову, А.А. Ярошевскому и А.А. Мигдисову (1990) и вычисленный для этой схемы общий минеральный состав земной коры в об. % (б) по А.Г. Булаху [2]

биохимическими явлениями? И надо ли стремиться провести эту границу четко?

Известно, что в живых организмах существуют органо-минеральные агрегаты. Их подробное описание дано в монографии А.А. Кораго [5]. Эти агрегаты построены из закономерно расположенных кристаллов и обволакивающих их белковых веществ. Так, например, главным минералом твердых тканей человека является апатит, а каждое волокно его костной ткани состоит из цепочки мельчайших удлиненных (до 100 нм) призматических кристаллов этого минерала, окруженных белком-конхиалином и др. В ткани новорожденного часть фосфатного вещества костей волокон аморфна, часть окристаллизована плохо, доля белковых веществ относительно велика (значительно более 30%), кости ребенка мягкие. У стариков фосфатное вещество костей волокон хорошо окристаллизовано, доля белка мала, кость становится хрупкой. Из кристаллов апатита, погруженных в белковое вещество, состоят эмаль и дентин зубов человека (рис. 3). Главной твердой фазой в веществе хрящей опять-таки является апатит. Сам же апатит в тканях человека

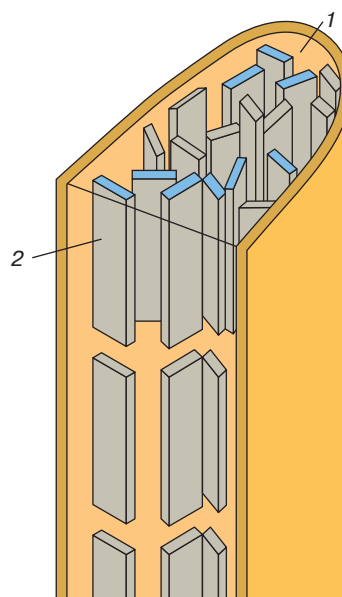


Рис. 3. Структура зубной эмали по Д. Травису. Эмаль состоит из мельчайших (4–5 мкм) призм, срез которых изображен на этом рисунке. Они, в свою очередь, сложены органическим веществом (1) и уплощенными кристаллами апатита (2)

специфичен по кристаллохимическим особенностям — он относительно обогащен углекислотой и водой за счет соответственно меньшего содержания в нем фосфорного ангидрида. Полагают, что анионы $(\text{CO}_3)^{2-}$ занимают в кристаллической структуре такого апатита позиции анионов $(\text{PO}_4)^{3-}$, а состав минерала изображают в виде химической формулы $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3\text{OH})(\text{OH})$ — сравните ее с формулой апатита в фосфоритах. Есть и другие кристаллические вещества в разных тканях и органах человека. Также есть они в организмах других живых существ и в растениях. Но и они не исчерпывают всего разнообразия веществ, которые можно отнести к минералам.

АНТРОПОГЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА

Автор был недавно в Греции у городка Лаврион (Лаурион) на мысе Сунион. Здесь около 4–5 веков до Рождества Христова из руды выплавляли серебро, а шлаки сбрасывали в море. Они реагировали с водой, дав начало большому числу кристаллических веществ. Их давно внесли в справочники как природные минералы. Точно так же многочисленные и крайне разнообразные по составу кристаллические фазы — продукты химических реакций в отвалах шахт и металлургического производства считались до самого недавнего времени минералами, их тоже вносили в справочники. С 1995 года КНМ решила не принимать заявок на утверждение таких веществ в качестве новых минералов. Ну а как быть с прежними минералами такого рода? Встает и философская

проблема, ярко высвеченная академиком В.И. Вернадским в его мыслях о ноосфере. Да, действительно, человек есть часть вечного и независимого от него мира, то есть все, что связано с его существованием на Земле, суть все-таки часть природы. Взгляд на антропогенные минералы оказывается разным с позиций различных философских и естественнонаучных концепций.

МИНЕРАЛЫ КАК ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

В свое время интересы Д.И. Менделеева были близки к минералогии [6], его коллекция минералов бережно хранится и сейчас в Музее кафедры минералогии Санкт-Петербургского университета [1], а друза горного хрусталя с его стола является одним из лучших экспонатов в витрине кварца. Рисунок этой друзы он поместил в первое издание «Общей химии» (1903). Студенческая работа Д.И. Менделеева была посвящена изоморфизму в минералах. Вообще же обращение химика к минералам раньше было обычным — на них выросла аналитическая химия, делались открытия новых веществ и химических элементов. Точно так же первые исследования структуры кристаллических веществ методами рентгеновского анализа были выполнены в 1910–1920-х годах на минералах.

Каждый минерал характеризуется своей кристаллохимической индивидуальностью, то есть своим сочетанием химического состава и кристаллической структуры [3, 8]. Поэтому вещества одного и того же состава, но разной структуры (их называют в химии и физике полиморфными веществами) — это разные минералы. Всем известно, что таковы алмаз и графит (две кристаллоструктурные модификации углерода), таковы же, например, кальцит и арагонит — две разные модификации состава CaCO_3 . Далее два разных по составу, но одинаковых по кристаллической структуре вещества — это тоже разные минералы. Таковы магнезит MgCO_3 и сидерит FeCO_3 , корунд Al_2O_3 и эсколаит Sr_2O_3 . Часто такие изоструктурные вещества образуют кристаллы смешанного состава или твердые растворы (можно назвать это явление по-разному).

Явление замены одних частиц формирующейся кристаллической решетки минерала другими получило название «изоморфизм» [4]. При росте кристаллов магнезита MgCO_3 часть позиций магния оказывается занятой железом. Общий состав таких кристаллов магнезита смешанного состава выражают формулой $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$. В конкретных случаях и при знании точного содержания железа формулы могут быть написаны так: $(\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{CO}_3$, $(\text{Mg}_{0,65}\text{Fe}_{0,35})\text{CO}_3$. Аналогично возможны такие природные составы сидерита — FeCO_3 , $(\text{Fe}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})\text{CO}_3$, $(\text{Fe}_{0,58}\text{Mg}_{0,42})\text{CO}_3$. В кристаллах этих разных составов атом заменен на атом, все примесные атомы распределены в кристаллической решетке минерала статистически. Обратите внимание на то, что общее

число атомов в формуле минерала не меняется. Во всех случаях коэффициент за скобками равен сумме коэффициентов внутри скобок, здесь он равен единице и поэтому не пишется.

Однако не менее распространены в природе явления изоморфизма, при которых замена атомов сопровождается дополнительными явлениями — возникновением вакансий (незанятых узлов в кристаллической решетке) или, наоборот, межузельных частиц (дополнительных атомов или электронов). Общее число атомов в формуле минерала, таким образом, не остается целочисленным, стехиометричность состава вещества нарушается. Вот только два примера. Природный моносulfид железа минерал пирротин в идеале имеет формулу FeS , но в реальности почти всегда отмечается дефицит железа. Это происходит за счет того, что при росте кристаллов пирротина часть ионов Fe^{2+} заменяется ионами Fe^{3+} по схеме $3\text{Fe}^{2+} \leftarrow 2\text{Fe}^{3+} + \nu$ (ν — это вакансия, то есть незанятый железом узел кристаллической решетки) (рис. 4). В результате формулы разных проб пирротина могут иметь вид $\text{Fe}_{0,89}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,91}\text{S}$, а в общем виде Fe_{1-x}S . Обычно такие формулы записывают как Fe_8S_9 , $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$, поскольку вид таких формул как бы не противоречит принципу стехиометричности и простых дальтоновских соотношений чисел атомов в формулах химических соединений.

Другой пример. Иногда в флюорите (плавиковом шпате) CaF_2 присутствует изоморфная примесь Y^{3+} . Каждый атом иттрия занимает позиции Ca^{2+} , одновременно в межузельное пространство внедряется ион F^- . Это явление можно описать схемой $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Y}^{3+} + \text{F}^-$. Общую формулу такого флюорита можно записать так: $(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{F}_{2+x}$.

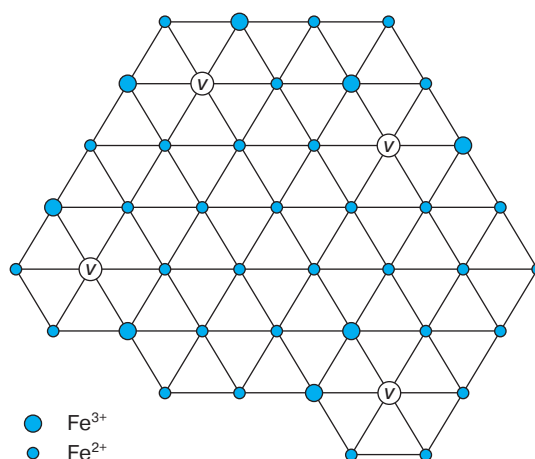


Рис. 4. Зональный кристалл с идеальным составом FeS в центре и дефектной структурой в его внешней зоне (ν — вакансии)

Все твердые растворы второго рода характеризуются нестехиометричностью их химического состава. В них всегда имеются дефекты — отклонения от идеальной кристаллической структуры минерала.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ И ГРАНИЦЫ МИНЕРАЛА

Итак, минералы — твердые растворы, характеризующиеся переменным химическим составом, более того, все минералы являются в той или иной мере твердыми растворами, то есть в природе нет идеально химически чистых минералов.

Долгое время границы между минералами переменного состава трактовались по-разному. Теперь в рекомендациях КНМ принято формальное правило: минерал переменного состава трактуется как смесь идеально химически чистых подобных друг другу соединений (существующих или гипотетических), а минерал получает свое название по количественно преобладающему в нем компоненту. Границей раздела в двухкомпонентных смесях является точка пятидесяти процентов. Так, драгоценный рубин, имеющий обычно формулу вида $(Al_{1,9}Cr_{0,1})O_3$, есть всего лишь корунд Al_2O_3 . Принятое правило имеет важное ограничение. Оно применимо для веществ одной и той же кристаллической структуры.

ДВА МИНЕРАЛА В ОДНОМ КРИСТАЛЛЕ

Известно, что разные грани кристалла обладают разной адсорбционной способностью в отношении примесных атомов. Эта разница приводит к различиям химического состава и свойств кристалла в разных его частях. Уместно вспомнить о драгоценных топазах — голубых и желтых в разных частях кристалла, об удивительном сочетании аметиста и цитрина в одном и том же кристалле кварца — этот новый красивый полудрагоценный камень из Бразилии получил название “аметрин”. В действительности же цитрин (винно-желтый) и аметист (фиолетово-лиловый) — это всего лишь две разновидности кварца SiO_2 , различающиеся характером химических микропримесей в нем и отсюда цветом. В.И. и В.А. Поповы обнаружили случаи столь крайнего различия в составе некоторых природных веществ, что их каждый единый кристалл можно считать состоящим из двух минералов (рис. 5, а). Н.С. Рудашевским и Д.П. Григорьевым описан случай строения многозональных кристаллов. В них одни зоны сложены арсенидом никеля, другие — арсенидом кобальта (рис. 5, б). Это тоже два минерала в одном кристалле.

Когда кристаллы минерала переменного состава растут в меняющихся условиях, они нередко приобретают зональное строение, стоит вспомнить многоцветные турмалины с Мадагаскара и из других мест (рис. 6). В них смена цвета связана с разным соотношением химической примеси марганца и железа. Такое многоцветие придает особую красоту

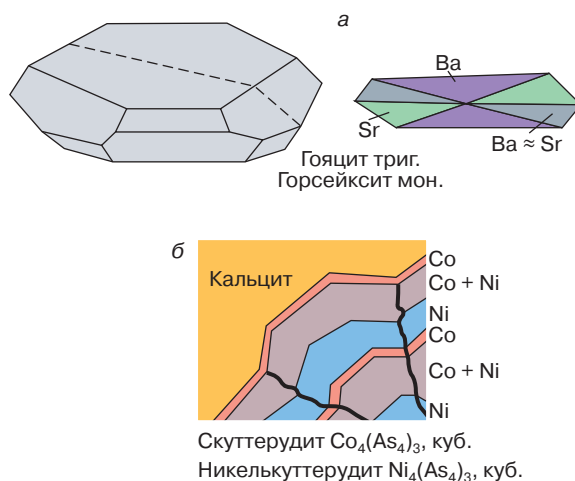


Рис. 5. Два минерала в одном кристалле: а — гояцит $SrAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ и горсейксит $BaAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$ в разных секторах в срезе единого кристалла; б — зоны скуттерудита $Co_4(As_4)_3$ и никельскуттерудита $Ni_4(As_4)_3$ в срезе нескольких кристаллов

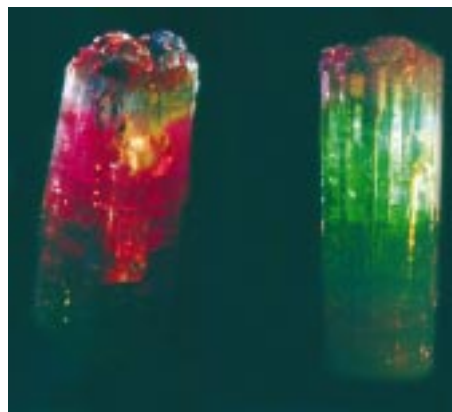


Рис. 6. Многоцветные зональные кристаллы турмалина $(Na, Ca)(Mg, Fe, Mn, Li)_3(Al, Fe)_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_4$ из Сибири (Музей кафедры минералогии Санкт-Петербургского университета [1]). Зоны разного цвета и толщины могут чередоваться в турмалинах в любом порядке, фантазия природы безгранична

драгоценным камням, ювелиры и резчики камня искусно используют его.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы коснулись лишь малого из громадного и разнообразного мира минералов, в котором живем. Более всего хотелось осветить, по возможности доступно, современную сущность понятия минерал и обратить внимание читателя на связи минералогии, химии и физики твердого тела. В начале XX века

В.И. Вернадский образно назвал минералогию химией земных процессов. Сравнение верное, хотя и не исчерпывающее.

Автор благодарен Соросовским профессорам А.К. Бродскому и Т.М. Бирштейн и учительнице Э.Н. Светловой, доктору физико-математических наук Ю.А. Готлибу, кандидату геолого-минералогических наук В.В. Кондратьевой за доброжелательные и полезные советы при работе над рукописью статьи, профессорам П.М. Зоркому, Д.А. Леменовскому, Г.В. Лисичкину – за замечания при подготовке статьи к публикации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анастасенко Г.Ф. История одной минералогической коллекции. СПб: Изд-во СПбГУ, 1993. 145 с.
2. Булах А.Г. Общий минеральный состав земной коры // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 1996. Вып. 4. С. 23–28.
3. Булах А.Г. Общая минералогия. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1998. 389 с.
4. Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев А.А. Формулы минералов: Термодинамический анализ в минералогии и геохимии. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1995. 257 с.
5. Кораго А.А. Введение в биоминералогию. Л.: Недра, 1992. 280 с.

6. Кривовичев В.Г. Менделеев и минералогия // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1993. Вып. 5. С. 87–95.

7. Минералогическая энциклопедия: Пер. с англ. Л.: Недра, 1985. 511 с.

8. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наук. думка, 1966. 547 с.

9. Ringwood A.E. Origin of the Earth and Moon. Heidelberg: Springer-Verlag, 1979. 296 p.

* * *

Андрей Глебович Булах, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры минералогии геологического факультета Санкт-Петербургского университета, зам. главного редактора журнала РАН “Записки Всероссийского минералогического общества”, представитель России в Комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации. Область научных интересов – изоморфизм, химические формулы, кристалломорфология минералов, методы термодинамики в минералогии, минералогия и генезис редкометалльных и других месторождений, природный камень в архитектуре Петербурга. Автор 19 книг, трех учебников и нескольких учебно-методических пособий по минералогии.