

## ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ И СВОЙСТВ ГАЛОГЕНИДОВ, НИТРАТОВ И СУЛЬФАТОВ

Цель работы: ознакомиться с коллекцией минералов класса сульфатов, галогенидов и нитратов, определить их; изучать их основные диагностические признаки, условия образования и области применения.

Оборудование и материалы: минералы классов сульфатов, галогенидов и нитратов, шкала твердости Мооса; фарфоровая пластинка, спиртовка, концентрированная и 10 %-ная HCl, концентрированные KOH, NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### I. Общие сведения

**Галогениды.** К минералам этого класса относятся соли галоидоводородных кислот HF, HCl, HBr или соединения со сложными анионными группами [AlF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и др. Всего известно около 120 минералов данного класса. Существенную роль в составе земной коры играют лишь хлориды Na, K, Mg (галит, сильвинит, карналлит) и фториды Ca и Na-Al (флюорит, криолит и др.). Остальные соединения встречается в малых количествах, чаще всего в виде изоморфных примесей, твердых растворов или продуктов присоединения к солям других кислот.

В чистом виде минералы класса галогенидов обычно прозрачны и бесцветны, но из-за присутствия механических примесей или образования твердых растворов с Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> приобретают разнообразную окраску: зеленую, сине-зеленую, желтую, красную. Галоиды тяжелых металлов (Ag, Cu, Hg) обычно окрашены в желтые цвета. Минералы этого класса отличаются совершенной спайностью, невысокой твердостью (2–4), хорошей растворимостью в воде, горько-соленым вкусом; большая часть галогенидов относится к диэлектрикам.

В подавляющем большинстве галоидные соединения легких металлов характеризуются типичной ионной связью, а галоиды тяжелых металлов имеют ковалентную связь. Галогениды типов AX и AX<sub>2</sub> характеризуются кубической и октаэдрической формами кристаллов. Низшие сингонии характерны лишь для галоидов тяжелых металлов, содержащих воду или гидроксильную группу. В соответствии со структурой среди галогенидов встречаются координационные, островные, слоистые, реже цепочечные представители, из которых наиболее распространены координационные.

Образуются галоидные минералы осадочным путем.

**Нитраты.** К данному классу относятся минералы – соли азотной кислоты. Их обычно называют селитрами. Все эти минералы относительно редкие, вместе с промежуточными минералами, в которых нитратная группа частично замещена сульфатной, известно 9 представителей этого класса. Важнейшее значение имеют нитраты щелочных металлов – Na и K (натриевая и калиевая

селитры); подчиненную роль играют нитраты щелочноземельных металлов – Mg, Ca и Ba.

Обычно селитры встречаются в виде гелеобразных масс, выцветов, корочек, налетов. Для них характерна хорошая растворимость в воде, жгучий вкус. При нагревании с порошком угля селитры вспыхивают, особенно после предварительного просушивания.

Для нитратов характерна островная структура. Их структурной основой является треугольные группы  $[\text{NO}_3]^-$ , которые соединяются друг с другом с помощью катионов.

**Сульфаты.** В природе известно около 120 минералов класса сульфатов, составляющих около 0,1 % массы земной коры. Сульфаты – это соли серной кислоты, в состав которых входят щелочноземельные (Mg, Ca, Sr, Ba) и щелочные (K, Na) элементы, а также Pb, Cu, Fe, Al. Некоторые сульфаты содержат добавочные анионы  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{AsO}_4]^{3-}$  и др. Среди сульфатов, выделяют безводные, водные и сложные – с добавочными анионами  $[\text{OH}]^-$ . Наиболее распространенными представителями класса сульфатов являются гипс, барит, целестин, ангидрит, алунит, мирабилит и др.

Несмотря на большое разнообразие сульфатов, число устойчивых и широко распространенных в земной коре минералов этого класса сравнительно невелико. Наиболее устойчивы сульфаты Ba, Sr и Pb.

Основной структурой сульфатов является тетраэдр  $[\text{SO}_4]^{2-}$  в центре которого расположен ион серы, а в вершинах – ионы кислорода. В общую структуру такие группы соединяются с помощью катионов, добавочных анионов или молекул воды, вследствие чего возникают островные, цепочечные в слоистые типы структур. В зависимости от размеров катионов они имеют координации 6, 8 или 12. Структура сульфатов существенно изменяется, когда в их состав входит кристаллизационная вода. Общность кристаллической структуры сульфатов обуславливает их близкие химические и физические свойства: светлую, часто белую окраску, низкую твердость (менее 3,5), совершенную спайность, ромбическую или моноклинную сингонии; они практически не реагируют с 10%-ным раствором соляной кислоты.

Сульфаты образуются в основном осадочным путем или при гидротермальных процессах.

Основные диагностические характеристики минералов классов сульфатов, галогенидов и нитратов приведены в определителе минералов (табл. в приложении) и в табл. 14.

## 2. Порядок выполнения работы

Пользуясь определителем минералов (табл. в приложении), произвести диагностику минералов, написать кристаллохимическую формулу, охарактеризовать физические свойства, описать условия образования и применение в производстве силикатных материалов.

Результаты определения оформить в виде таблицы:

Наименование минерала и кристаллохимическая формула	Класс, подкласс	Тип структуры	Сингония и форма кристаллов	Цвет минерала	Цвет черты	Блеск
---	-----------------	---------------	-----------------------------	---------------	------------	-------

Продолжение таблицы

Твердость	Спайность, излом	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочие диагностические свойства	Происхождение	Применение
-----------	------------------	------------------------------	---------------------------------	---------------	------------

### Контрольные вопросы

1. На какие типы делятся сульфаты по составу?
2. Укажите основные типы структур сульфатов.
3. Какие минералы образует соединение  $\text{Ca}[\text{SO}_4]\text{H}_2\text{O}$ ? Чем они отличаются?
7. Как отличить гипс от ангидрида?
4. Какой вид излома и спайности у различных форм кристаллического гипса (алебаstra, селенита, пластинчатого гипса)?
5. В чем особенность свойств барита и алунита?
6. Какими общими свойствами структуры и свойств обладают галогениды?
7. В чем особенность структуры и свойств нитратов?
8. По каким диагностическим признакам можно отличать натриевую селитру от галита?

Таблица 14

### Характеристика галогенидов, нитратов, сульфатов

Минерал Формула	Сингония	Происхождение	Область применения	Месторождение
1	3	4	5	6
<b>Галогениды</b>				
Галит (каменная соль) $\text{NaCl}$	Кубическая	Экзогенное – химическое осаждение из вод соленых озер и мелководных лагун	Пищевая, химическая промышленность, производство глазурей, эмалей, соляной кислоты, соды, хлора	Украина (Артемовское) Россия (Соликамск), Беларусь (Солигорск)
Сильвин $\text{KCl}$	Кубическая	Экзогенное – химическое осаждение из вод соленых озер и мелководных лагун	Производство удобрений, химическая промышленность, производство эмалей и глазурей	Украина (Артемовск) Россия (Соликамск), Беларусь (Солигорск)
Флюорит (плавиковый шпат) $\text{CaF}_2$	Кубическая	Гидротермальное, иногда экзогенное – отложения из соленых растворов	Металлургическая, химическая промышленность – производство плавиковой кислоты, эмалей, глазурей, в оптике	Россия (Забайкалье, Московская область), Казахстан, Кыргызстан

Карналлит $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая	Экзогенное – химическое осаждение из вод солевых озер	Сырье для получения удобрений	Россия (Соликамск), Беларусь (Солигорск)
Криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	Моноклиная	Магматическое (в пегматитах)	Производство молочно-белого стекла, эмалей	Россия (Южный Урал)
<b>Нитраты</b>				
Селитра натриевая (чилийская) $\text{NaNO}_3$	Тригональная.	Экзогенное (биохимическое разложение азотсодержащих органических веществ)	Производство минеральных удобрений, пищевая, стекольная промышленность, получение глазурей, взрывчатых веществ	Казахстан, Средняя Азия
<b>Сульфаты</b>				
Барит $\text{Ba}[\text{SO}_4]$	Ромбическая	Гидротермальное, осадочное совместно с карбонатами	Утяжелитель в составе глинистых буровых растворов, химическая, бумажная, лакокрасочная промышленность, составная часть штукатурки для рентгенкабинетов	Западная Грузия, Туркмения
Целестин $\text{Sr}[\text{SO}_4]$	Ромбическая	Осадочное совместно с доломитом, гипсом	Химическая, стекольная промышленность, производство глазурей, керамики	Россия (Поволжье, Башкирия), Украина (Крым)
Англезит $\text{Pb}[\text{SO}_4]$	Ромбическая.	Зоны окисления свинцово-цинковых месторождений	Свинцовая руда, производство стекла, глазурей, керамики	Россия (Урал, Забайкалье, Алтай)
Ангидрит $\text{Ca}[\text{SO}_4]$	Ромбическая	Осадочное из испаряющихся соленых бассейнов	Производство цемента, применяется как отделочный и подделочный камень	Украина (Донбасс), Россия (Приуралье)
Алунит (квасцовый камень) $\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2 \cdot (\text{OH})_6$	Тригональная	Гидротермальное низкотемпературное	Сырье для получения квасцов, сульфата алюминия и оксида алюминия	Азербайджан, Россия (Урал)
Гипс $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклиная	Осадочное из испаряющихся соленых бассейнов	Цементная промышленность, получение отливок, лепных украшений, штукатурных растворов, эмалей, глазурей	Украина (Донбасс), Россия (Приуралье, Башкирия), Дагестан, Туркменистан
Мирабилит (глауберова соль) $\text{Na}_2[\text{SO}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Моноклиная	Осадочное из испаряющихся соленых бассейнов	Производство соды, стекольная, промышленность, изготовление красок	Туркменистан (Кара-Богазгол), Казахстан