

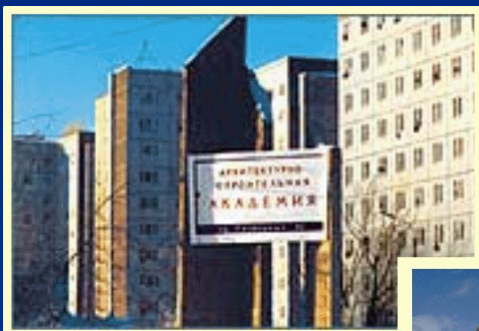


ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего и профессионального образования

Сибирский федеральный университет

Кафедра: Геологии, минералогии и
петрографии



Красноярск, 2011



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего и профессионального образования

Сибирский федеральный университет

Кафедра: Геологии, минералогии и петрографии

Автор: **Попова Наталья Николаевна**, доцент, к.г.-м.н.

КРИСТАЛЛОФИЗИКА, КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Лекция 3

Направление: 130400.65 «Горное дело»

Специализация: 130400.65.00.06

«Обогащение полезных ископаемых»

Дата последнего изменения: 14.10.2011

План лекции:

1. Основы кристаллофизики
 - механические свойства кристаллов
 - оптические свойства кристаллов
2. Основы кристаллохимии
 - атомные и ионные радиусы
 - типы связей в структурах минералов
3. Понятия изоморфизма и полиморфизма

- **Кристаллофизика** изучает зависимость между физическими свойствами кристаллов и их внутренним строением. Физика кристаллов привлекает все больший интерес как с научной, так и с практической точек зрения

Физические свойства кристаллов

представлены механическими, оптическими, электрическими и пр. свойствами кристаллов.

Обусловлены основными свойствами кристаллического вещества: однородностью, анизотропией, способностью к самоограничению, а также постоянством фазовых превращений

Механические свойства кристаллов

- К механическим свойствам кристаллов относятся свойства, связанные с такими механическими воздействиями на них, как удар, сжатие, растяжение – спайность, пластическая деформация, излом, твердость, хрупкость

- **Спайностью** называется свойство кристаллов раскалываться или расщепляться по определенным кристаллографическим направлениям с образованием ровных гладких плоскостей, называемых плоскостями спайности

В зависимости от степени совершенства выделяют несколько видов спайности:

1. весьма совершенная
2. совершенная
3. средняя
4. несовершенная
5. весьма несовершенная

Весьма совершенная спайность – кристалл способен расщепляться на тонкие листочки, получить излом иначе, чем на спайности, весьма трудно (это слюды, хлориты);



Совершенная спайность

при ударе молотком выколки по спайности, внешне очень напоминают настоящие кристаллы. Например, при разбивании галенита получают правильные кубики, кальцита – ромбоэдры



Средняя спайность

– на обломках
кристаллического
вещества
различаются следы
спайности и неровные
изломы по случайным
направлениям
(пироксены)



Несовершенная спайность

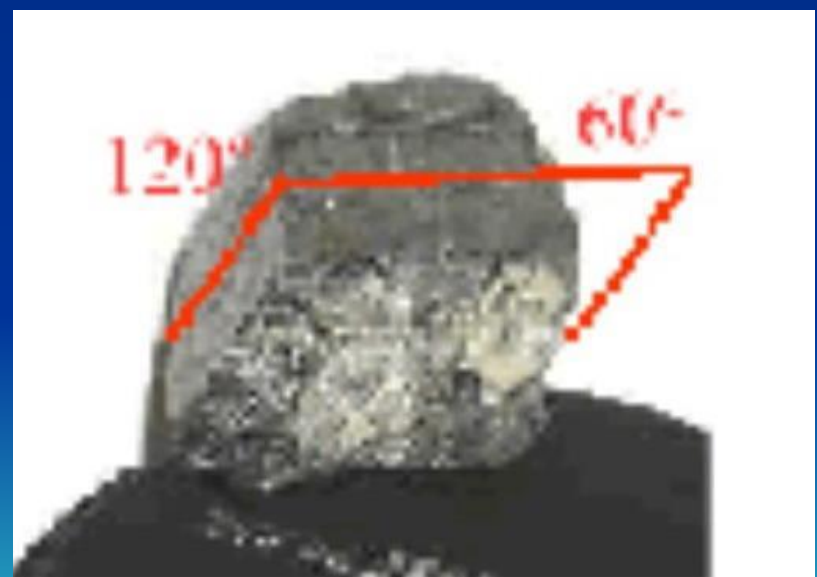
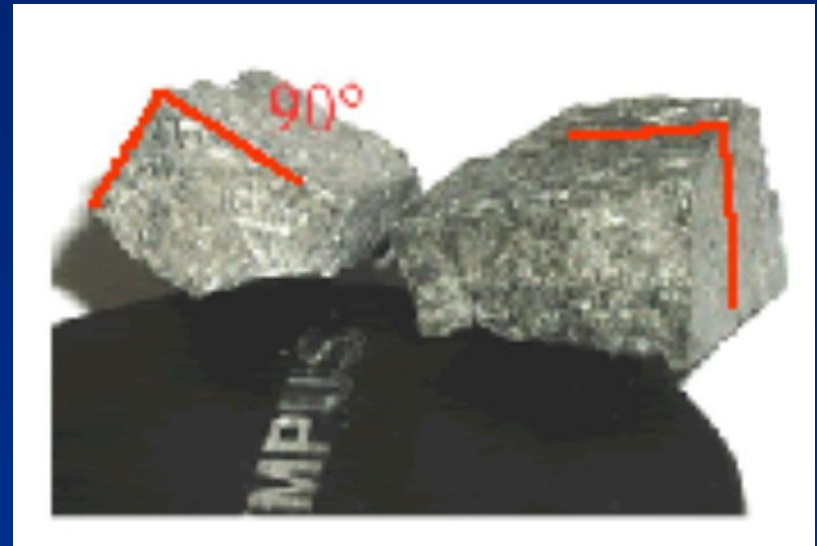
обнаруживается с трудом, ее нужно искать на обломке минерала. Изломы представляют неровные поверхности (апатит, касситерит, самородная Cu)



**Весьма
несовершенная
спайность**
практически
отсутствует. Такие
тела имеют
раковистый излом
(подобно *обсидиану*)



Спайность может быть
в нескольких
направлениях, под
постоянными углами:
(пироксен – 90°
амфибол – 120°)



Излом – способность минералов раскалываться не по плоскостям спайности, а по сложной неровной поверхности.

Типы изломов

- раковистый
- занозистый
- крючковатый
- ровный
- ступенчатый
- неровный

Раковистый излом

похож на внутреннюю поверхность раковины, характерен для кристаллов, у которых отсутствует спайность (кварц, халцедон, обсидиан)



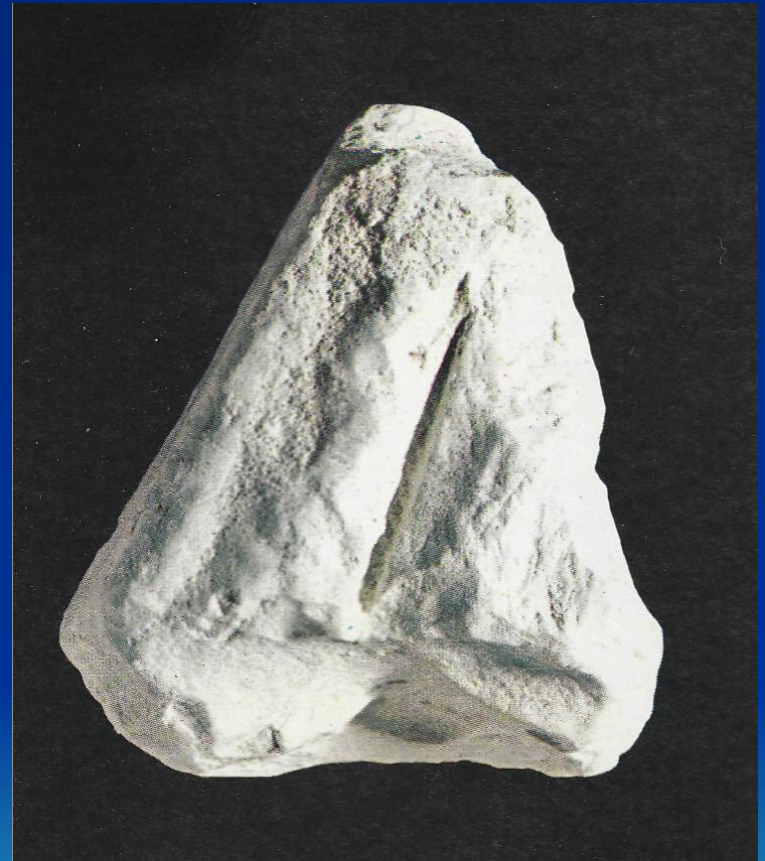
Занозистый излом напоминает поперечный излом древесины и свойственен волокнистым минеральным агрегатам – (асбест, амфиболы)



Крючковатый излом поверхность излома как бы покрыта мелкими крючками (самородная медь, серебро и другие ковкие металлы)



**Землистый
излом** поверхность
излома матовая и
как бы покрыта
мелкой пылью
(каолин)



Ровный излом

типичен для кристаллов с совершенной спайностью. Свойственен очень мелкозернистым агрегатам, например, яшмам



Ступенчатый излом

для кристаллов со
спайностью в
нескольких
направлениях,
например, полевой
шпат



- **Удельный вес (плотность)** – соответствует массе минерала в граммах, заключенной в одном кубическом сантиметре его объема.

Примеры:

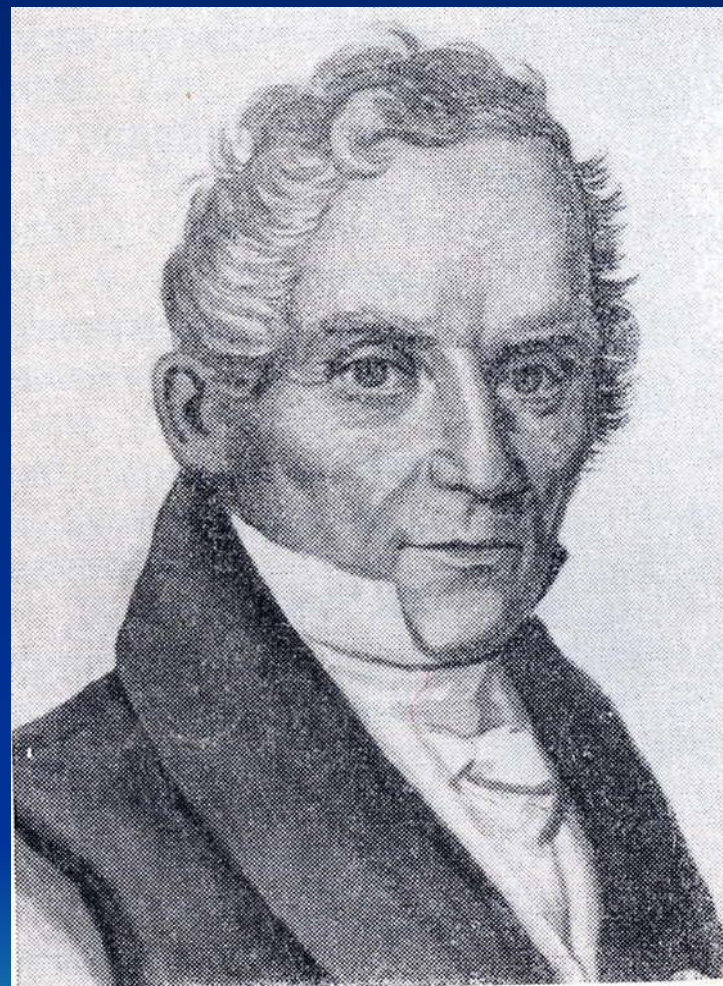
- **легкие минералы** (менее $2,5\text{г/см}^3$) – гипс, галит,
- **средние минералы** ($2,5\text{-}4\text{г/см}^3$) – кварц, полевые шпаты, амфиболы, пироксены.
- **тяжелые минералы** ($4\text{-}6\text{г/см}^3$) – пирит и большинство сульфидов, магнетит, гематит
- **очень тяжелые минералы** (больше 6г/см^3) – барит, галенит

Магнитность –
способность некоторых
минералов
действовать на
магнитную стрелку
компаса (сильно
отклоняя ее) или
притягиваться
магнитом
(*магнетит, пирротин,
ферроплатина,
самородное железо*)



**Твердостью
кристаллов**

называется степень
сопротивления
вещества какому-либо
внешнему
механическому
воздействию
(царапанию).



Фр. Моос

Шкала Мооса

Минералы	Бытовая шкала	Твердость
Тальк	карандаш мягкий	1
Гипс	ноготь	2
Кальцит	медная монета	3
Флюорит	стальная проволока	4
Апатит	простое оконное стекло	5
Ортоклаз	лезвие стального ножа	6
Кварц	напильник	7
Топаз		8
Корунд		9
Алмаз		10

Оптические свойства кристаллов

1. Прозрачность
2. Цвет
3. Блеск
4. Двупреломление

Прозрачность – способность минерала пропускать свет. В зависимости от степени прозрачности все минералы делятся на 3 группы:

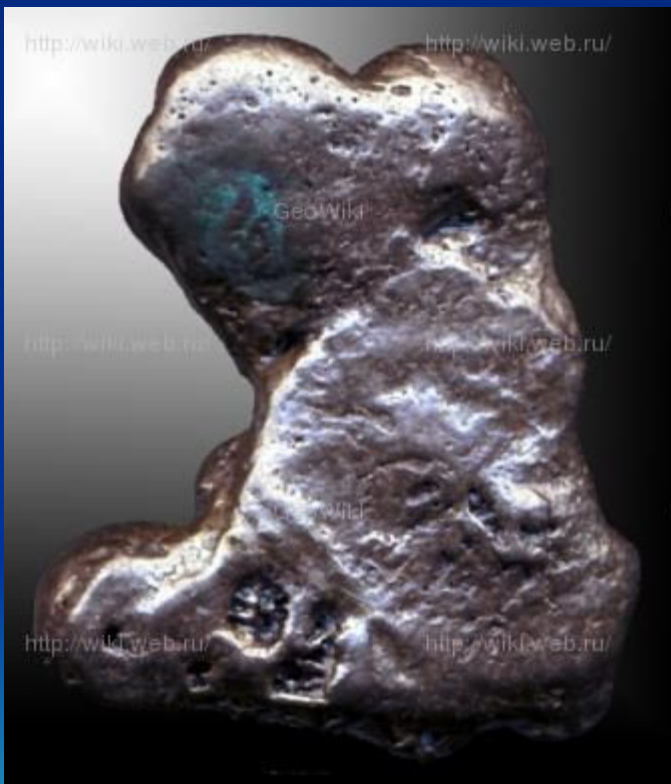
- **Прозрачные** (сквозь минерал можно легко видеть различные предметы) – горный хрусталь, исландский шпат, топаз и др.
- **Полупрозрачные** (сквозь минерал виден свет, но контуры предметов уже не различимы) – сфалерит, киноварь и др.
- **Непрозрачные** – пирит, магнетит, графит и др.

Типы окраски минералов:

- **идиохроматическая** (от греческого *идиос* – собственный) – минерал имеет отчетливо выраженный собственный цвет;
- **аллохроматическая** (от греческого *аллос* – чужой) – минерал окрашен примесями;
- **псевдохроматическая** – «ложная окраска». Иногда тонкий поверхностный слой минерала имеет дополнительную окраску. Это явление называется **побежалостью**

Идиоохроматическая окраска минералов

Медь

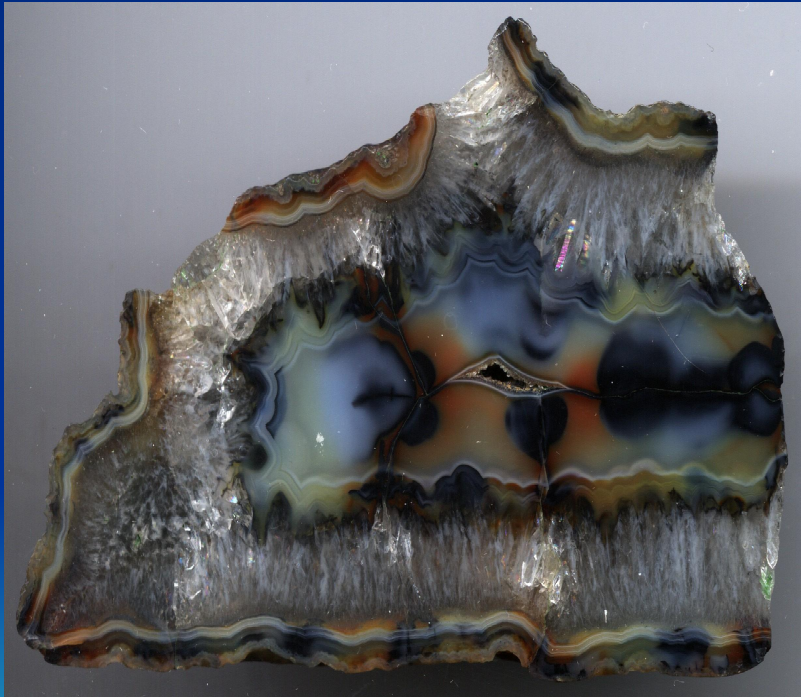


Золото



Аллохроматическая окраска минералов

Агат + Fe

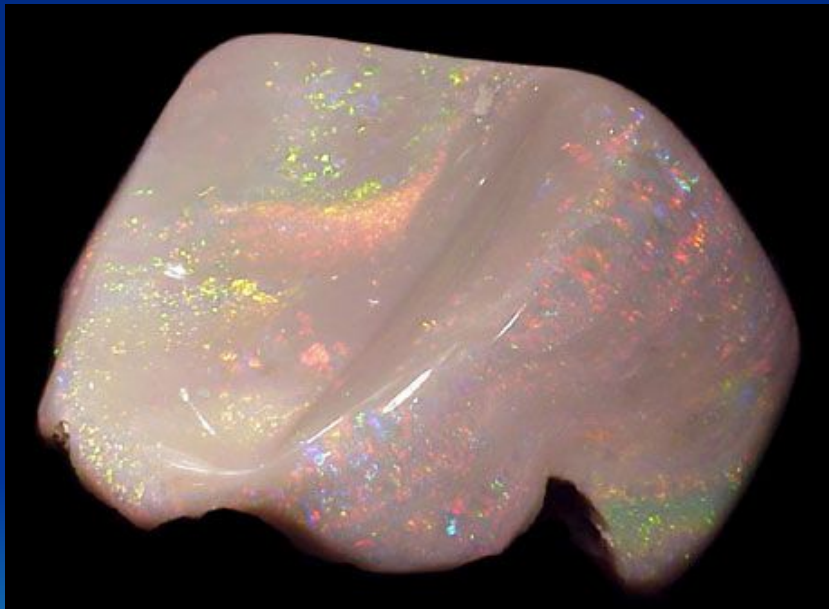


Берилл + Mn



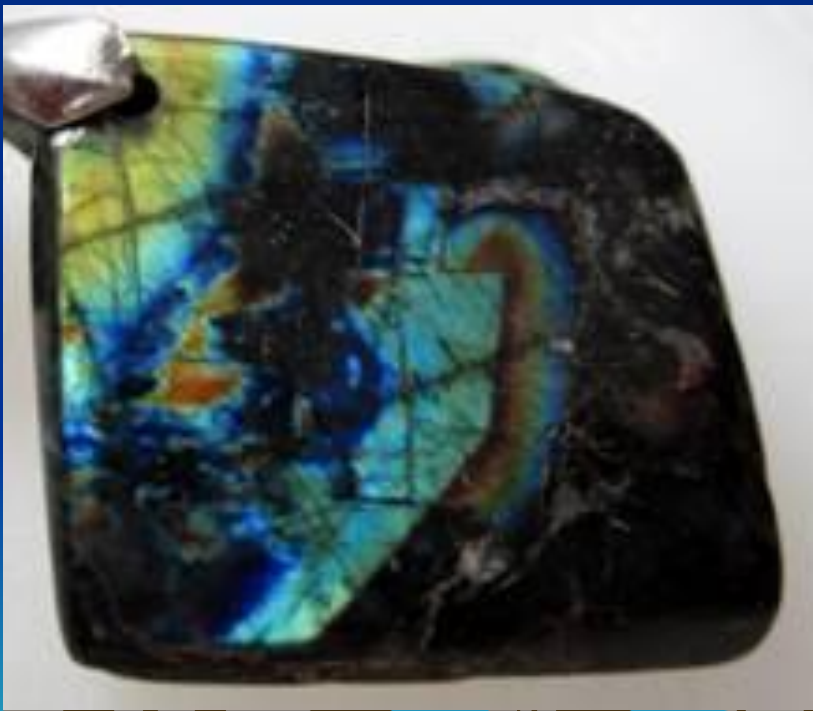
Псевдохроматическая окраска минералов

опалисценция опала



Разновидности псевдохроматической окраски

побежалость борнита



ирризация лабрадора



- **Блеск** – способность минералов с различной интенсивностью отражать падающий на них свет

По убыванию интенсивности различают следующие виды блеска:

- Металлический
- Полуметаллический
- Алмазный
- Перламутровый
- Шелковистый
- Жирный
- Смоляной
- Восковой

Металлический –
напоминает блеск
полированного металла
(серебро, золото,
сульфиды). Минералы,
обладающие
металлическим блеском
всегда непрозрачны



Полуметаллический блеск – более тусклый чем металлический, как у потускневших от времени металлов (гематит) или как у грифеля простого карандаша (графит). Минералы, обладающие полуметаллическим блеском также всегда непрозрачны



Алмазный – сильный блеск, обусловленный неоднократным отражением света от внутренних поверхностей прозрачных и полупрозрачных минералов (алмаз, сера, сфалерит, киноварь)



Стеклянный –

поверхность минерала
блестит как стекло.

Стеклянным блеском
обладает

большинство (около
70%) прозрачных и
полупрозрачных

минералов. Например,
кварц, топаз, гипс и др



Перламутровый –

минерал блестит и переливается как поверхность перламутра или жемчуга.

Наблюдается у прозрачных и просвечивающих минералов, имеющих тонкое пластинчатое строение или обладающих весьма совершенной спайностью. Примеры: слюды, тальк, гипс



Шелковистый – обусловлен волокнистым строением минерала, поэтому минерал блестит и переливается, как шелк или моток шелковых нитей (гипс-селенит, асбест, иногда малахит)



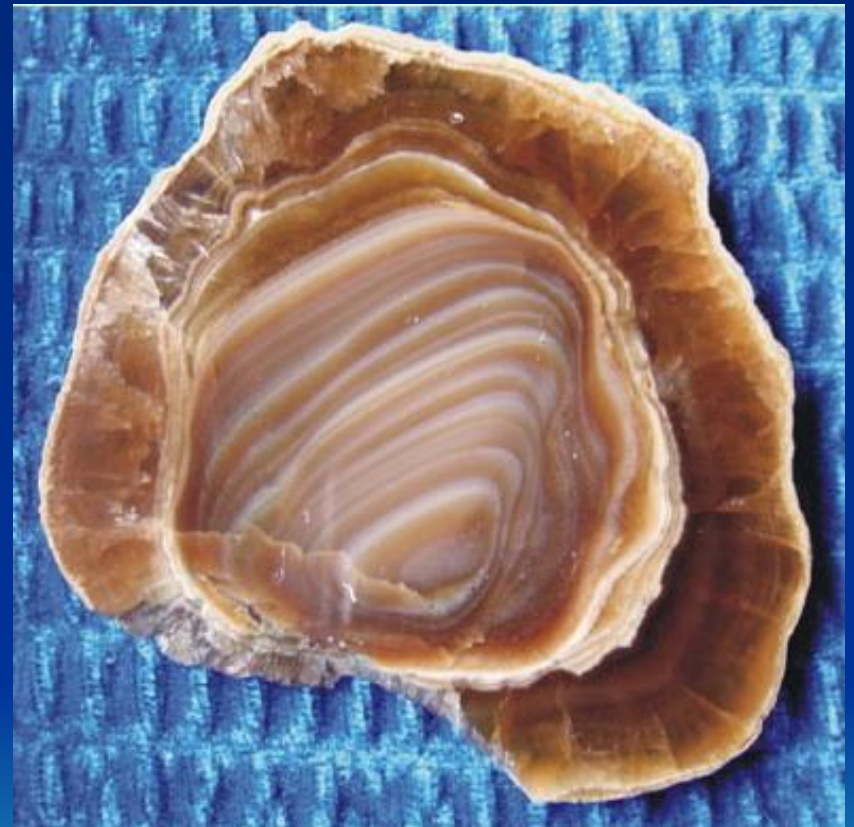
Жирный – поверхность минерала кажется смазанной жиром или покрытой маслянистой пленкой (нефелин, каолин). Возникает тогда, когда поверхности минерала покрыта мельчайшими неровностями. В результате при рассеянии получается эффект «жирной поверхности»



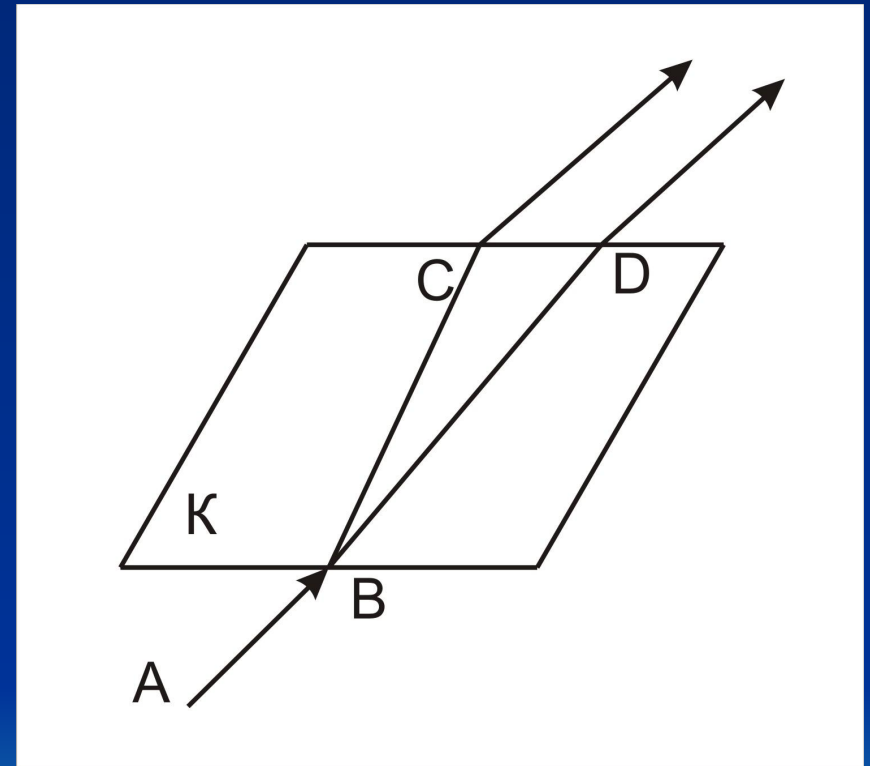
Смоляной – блеск, напоминающий блеск застывшей смолы или гудрона (обсидиан, янтарь). Аналог жирного блеска для минералов с темной окраской



Восковой –
полуматовый блеск,
напоминающий блеск
пчелиного воска,
характерный для
минералов,
равномерно
рассеивающих свет
(халцедон, серпентин)



- **Двупреломление** – разложение в анизотропных средах светового луча, входящего в кристалл на два преломленных поляризованных луча со взаимно перпендикулярными световыми колебаниями



Раздвоение надписи, рассматриваемой через кристалл исландского шпата



2. Основы кристаллохимии

Кристаллохимия изучает связь между атомным строением (структурой) кристаллов и их химическими, физическими и геометрическими свойствами.

Атомные и ионные радиусы

Ионы в структуре минералов можно условно рассматривать как сферы различного размера. Формирование внутренней структуры растущих кристаллов минерала зависит от размера ионов, слагающий данный минерал.

Положительно заряженные ионы называются **катионами**, а отрицательно заряженные – **анионами**

Относительные размеры ионов, слагающие наиболее распространенные минералы

Катионы		Анионы	
Si^{4+}	0,27	O^{2-}	1,40
Al^{3+}	0,53		
Mg^{2+}	0,72	Cl^-	1,81
Fe^{2+}	0,78		
Na^+	0,99	S^{2-}	1,84
Ca^{2+}	1,00		
K^+	1,38		

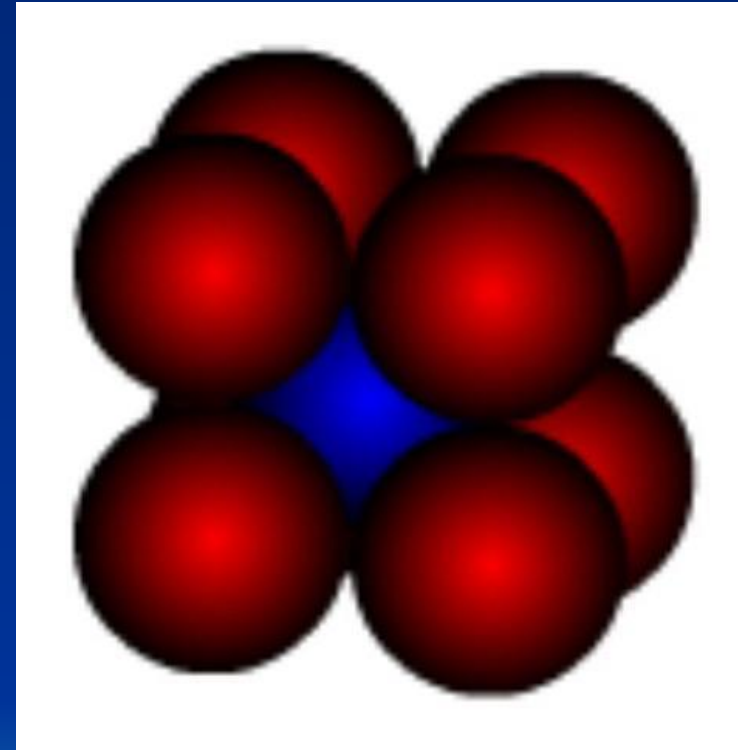
Атомные и ионные радиусы

– это минимальное расстояние, на которое центр сферы данного атома (иона) может приблизиться к поверхности соседних атомов (ионов)

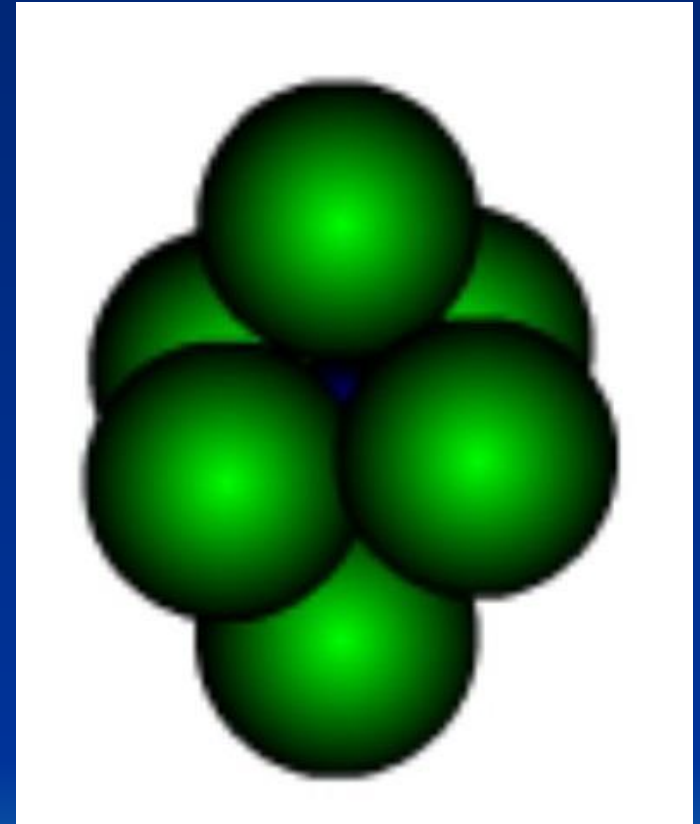
Величина радиуса зависит от ряда причин:

1. заряд иона;
2. поляризационная способность атома или иона;
3. термодинамические условия (температура, давление).

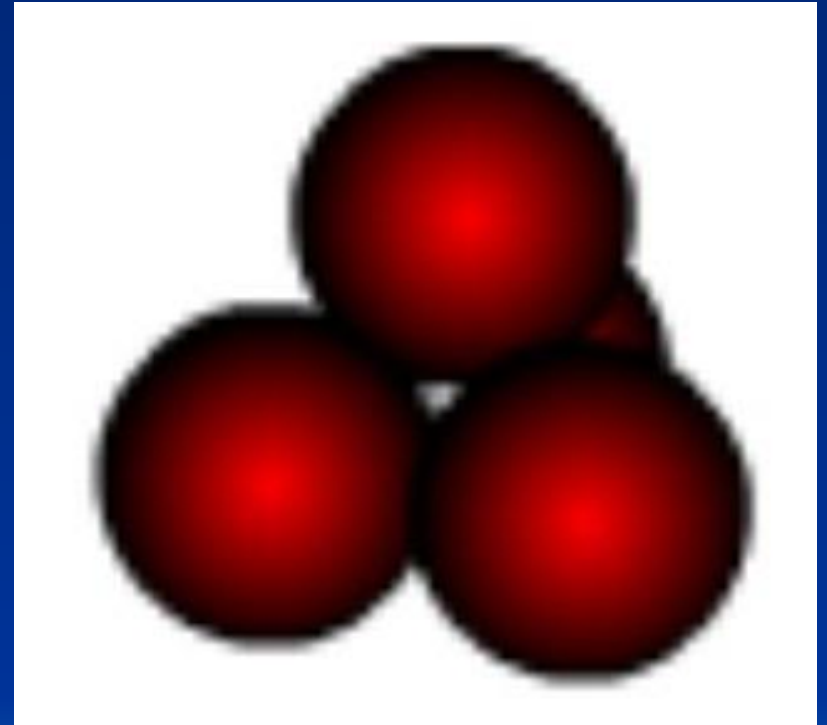
Во время роста кристаллов ионы, слагающие минерал, стремятся заполнить пространство наиболее экономичным образом, то есть расположиться как можно ближе друг к другу. Если катионы и анионы имеют одинаковый ионный радиус, они образуют **кубическую** структуру



В минерале галите
(NaCl) атомы хлора и
натрия отличаются по
ионному радиусу и
образуют
октаэдрическую
структуру

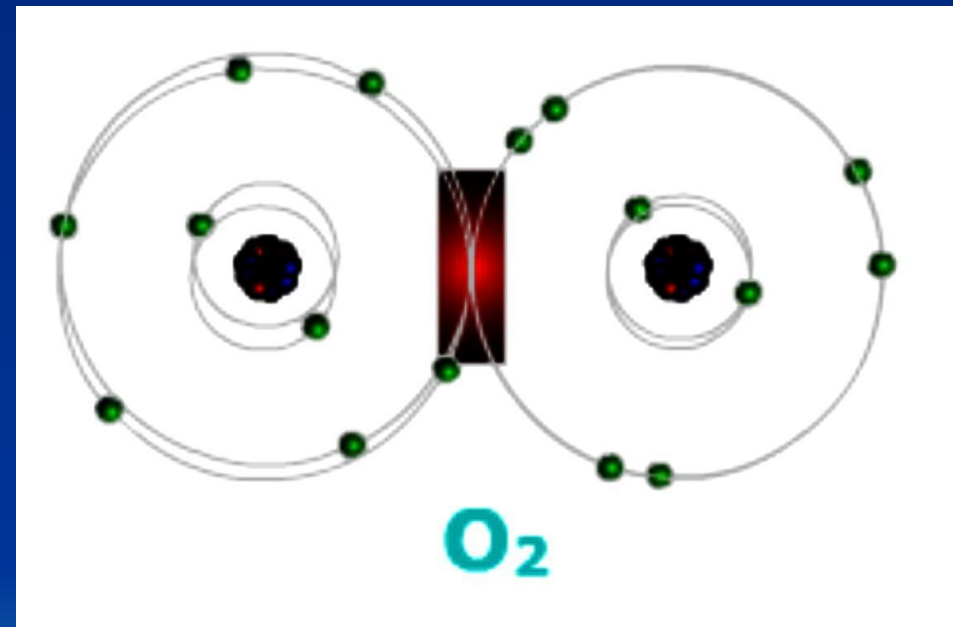


Когда размеры ионов сильно отличаются по размеру, они образуют *тетраэдрическую* структуру



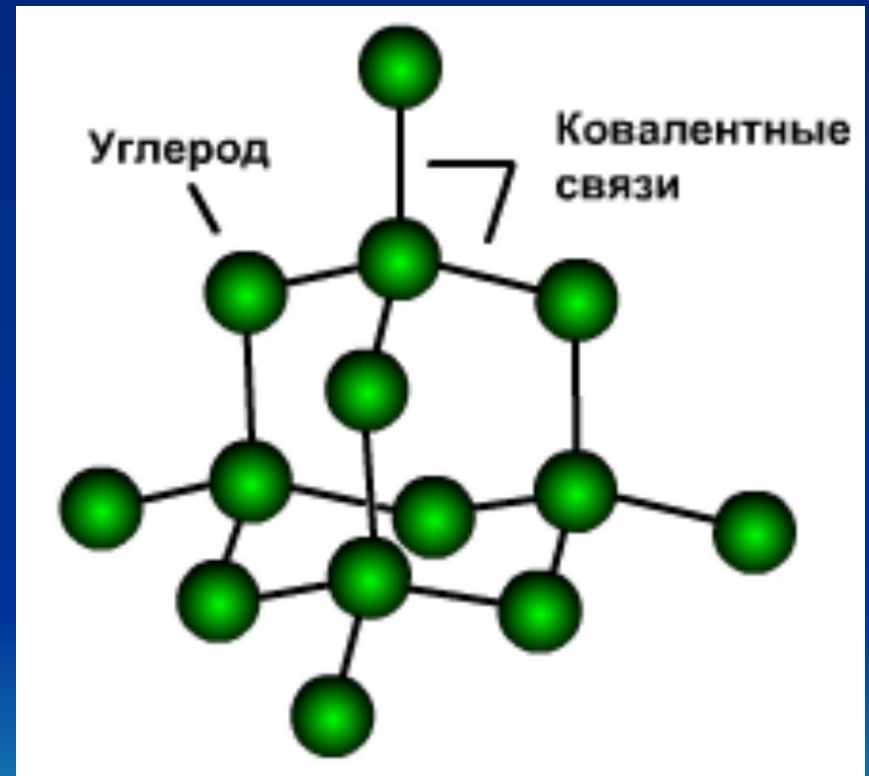
Типы химических связей между атомами

Ковалентная связь – осуществляется в атомных и частично в ионных кристаллических постройках с помощью спаренных (обобществленных) электронов: два внешних электрона с противоположными спинами принадлежат одновременно двум атомам



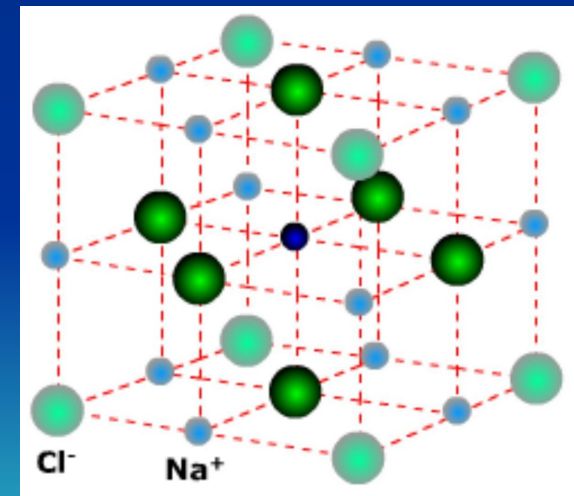
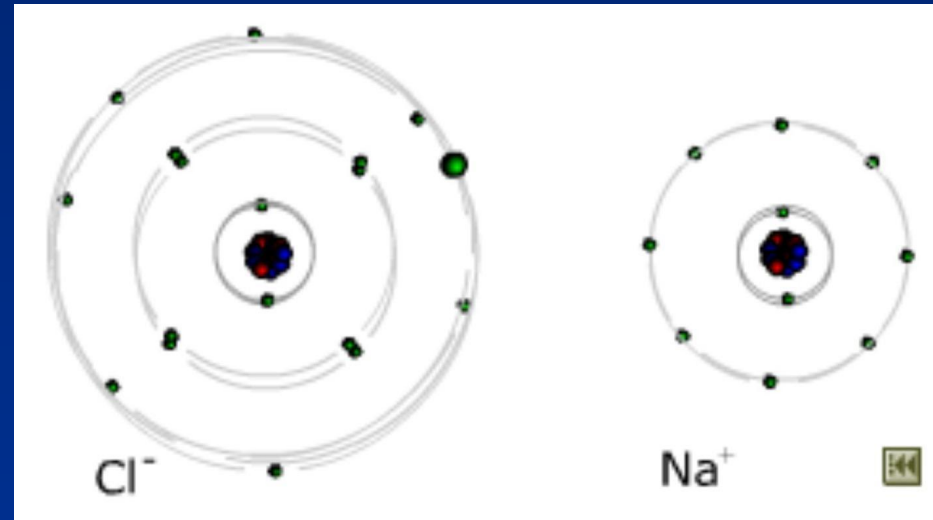
Ковалентная связь между атомами углерода в алмазе

Алмаз состоит только из атомов углерода (C). Каждый атом углерода образует ковалентные связи с четырьмя другими атомами углерода. Ковалентные связи между атомами углерода очень прочные – алмаз является самым твердым минералом в природе

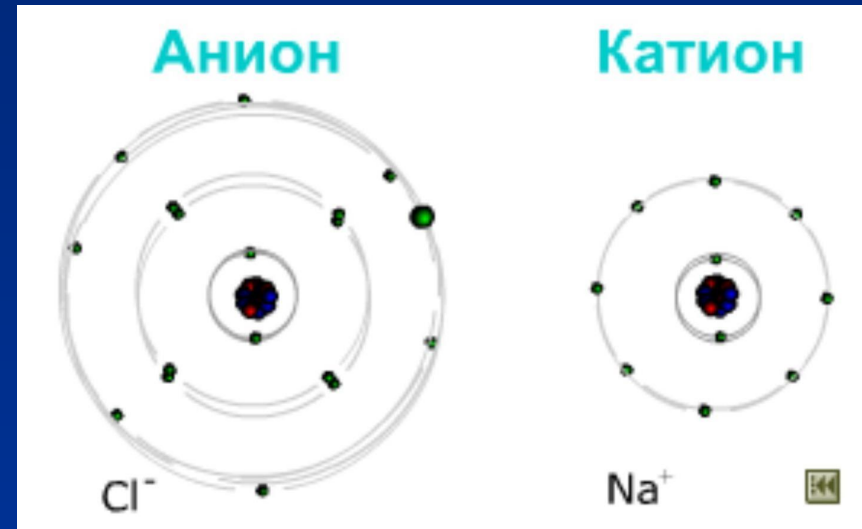


Ионная связь

– характеризуется тем, что силы связи обусловлены электростатическим притяжением противоположно заряженных ионов, каждый из которых окружен максимальным количеством ионов противоположного заряда. Эта связь возникает потому, что атомы стремятся приобрести наиболее устойчивую внешнюю оболочку с полным числом электронов во внешнем слое

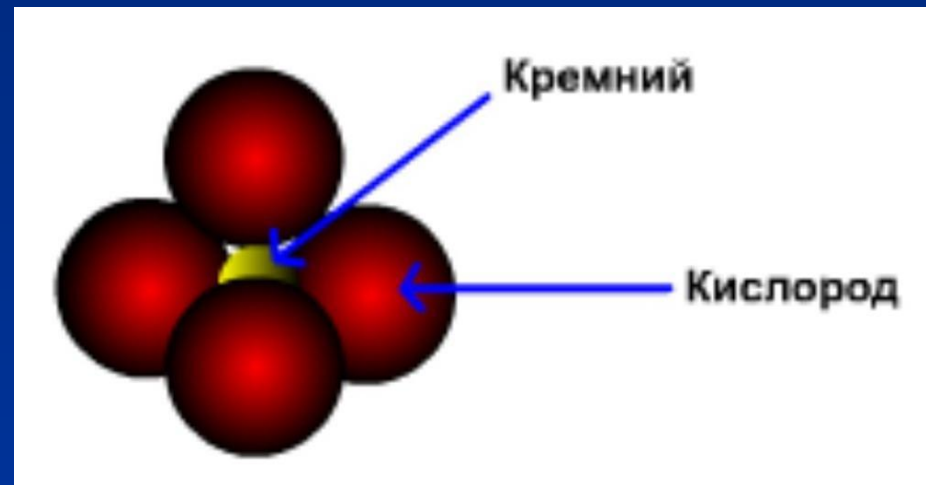


Ионные связи достаточно прочные, но не такие прочные как ковалентные.
Ионные и ковалентные связи – наиболее важные типы химических связей между атомами в минералах.



Промежуточная связь — большинство химических связей в минералах является комбинацией ковалентных и ионных связей. Атом кислорода в кремнекислородном тетраэдре SiO_4 «пытается» отнять один электрон у атома кремния. Часть времени «захваченный» электрон по-прежнему проводит на электронной оболочке атома кремния. Поэтому связь между Si и O является на 50% ионной, а на 50% ковалентной

Химические связи в кремнекислородном тетраэдре SiO_4



Другие типы химических связей

Металлическая связь

характерна для атомов металлов, которые имеют тенденцию легко расставаться с электронами внешней оболочки.

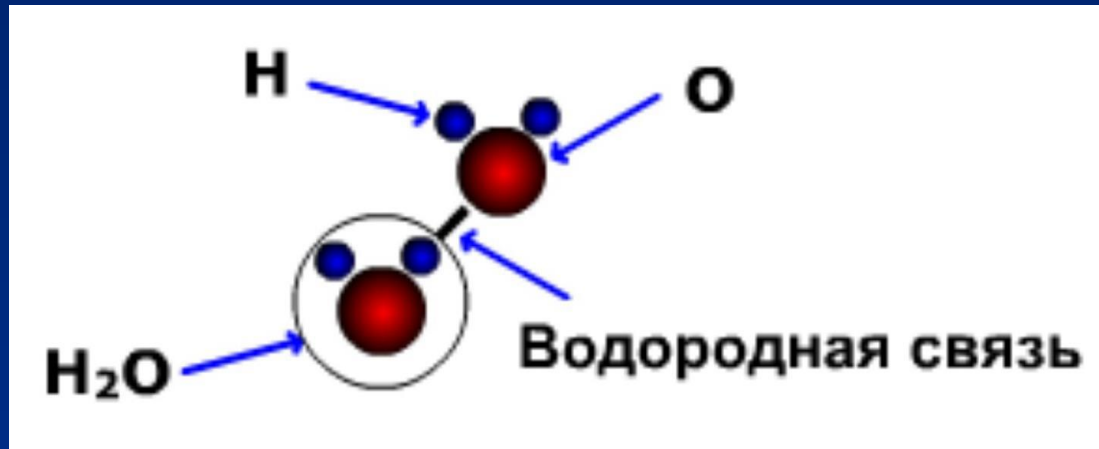
Свободные электроны становятся общими для всех ионов в структуре металла. Минералы с металлическими связями являются хорошими проводниками и имеют металлический блеск



Ван-дер Ваальсовы связи

– это слабые химические связи, которые возникают между электрически нейтральными частицами. Минералы, в которых атомы связаны Ван-дер Ваальсовыми связями, обычно отличаются низкой твердостью





Водородные связи это слабые связи, возникающие в некоторых соединениях, где есть атомы водорода. Молекулы, внутри которых атомы связаны прочной ковалентной связью, могут образовывать с другими молекулами воды водородные связи. Водородные связи образуются потому, что внутренние связи в молекуле воды не являются на 100% ковалентными, общие электроны более тяготеют к ядру атома кислорода, чем к ядрам атомов водорода. Поэтому вокруг ядер атомов водорода образуется слабый положительный заряд, а вокруг ядра кислорода – отрицательный. Положительно заряженная часть одной молекулы воды притягивается к отрицательно заряженной части другой молекулы – между ними возникает водородная связь.

3. Понятия изоморфизма и полиморфизма

Понятия изоморфизма и полиморфизма впервые было введено в научную терминологию немецким химиком

Эйльхайдом Митчерлихом в 1919-1921 гг.

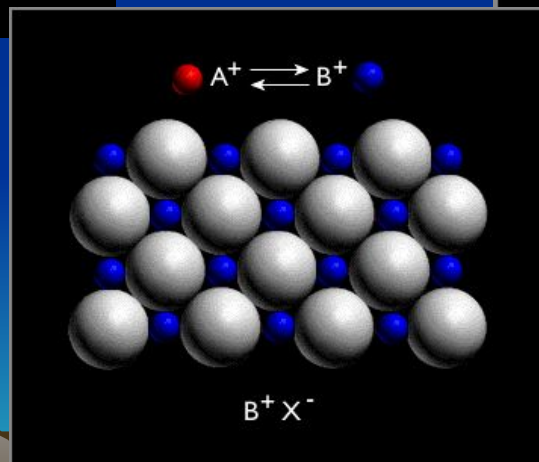
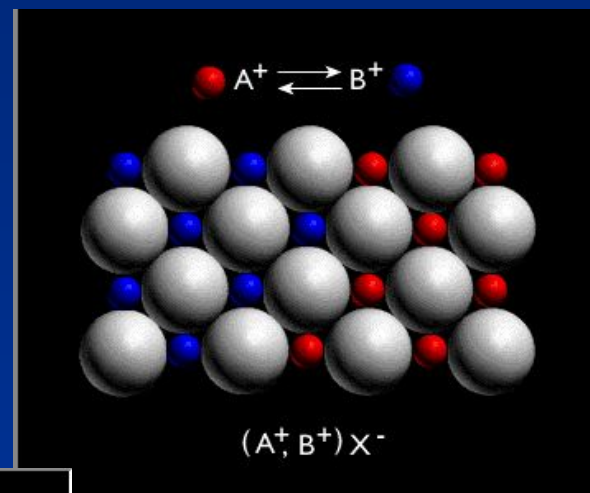
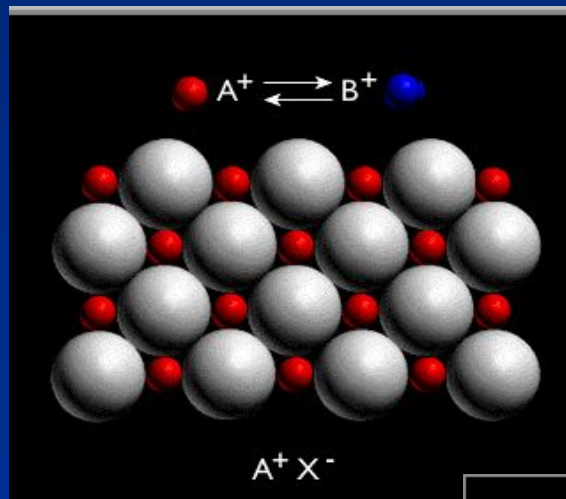


- **Изоморфизм** (от греч. «изос» — равный, «морфэ» — форма) - явление взаимного замещения атомов, ионов или их групп в кристаллических решетках минералов без изменения их строения.
Результатом процесса изоморфного замещения являются *изоморфные смеси (смешанные кристаллы, твердые растворы, кристаллы переменного состава)*.

Виды изоморфизма:

1. Совершенный (неограниченный) изоморфизм – это явление полного без ограничений замещения, т.е. наблюдается полный переход от одного крайнего члена изоморфного ряда к другому (группа плагиоклазов $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ - $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$)

Пример совершенного (неограниченного) изоморфизма



2. *Ограниченный (неполный)*

изоморфизм – когда крайние члены изоморфного ряда не могут образовывать между собой непрерывного перехода и состав изоморфной смеси достигает определенного предельного уровня для каждого из крайних членов в определенных соотношениях (кальцит Ca, MgCO_3)

Причины проявления изоморфизма

Внутренние причины, обусловленные строением атомов

1. Близость ионных радиусов
2. Близость свойств атомов:
 - валентности
 - строения
 - внешней электронной оболочк,
 - потенциалов ионизации
 - сродства к электрону
3. Характер возникающего соединения и его строение
 - тип химических связей
 - структура решетки

Внешние причины:

1. Термодинамическая обстановка
(температура, давление)
2. Смена окислительно – восстановительных
условий.

Значение изоморфизма для изучения природных процессов

1. Осуществляет миграцию элементов в земной коре
2. Индикатор P-T условий геологических процессов

- **Полиморфизм** (от греч. «поли» — много, «морфэ» — форма) - свойство соединений и простых веществ в зависимости от внешних условий (T , P , x — концентрация растворов) кристаллизоваться в различных структурных типах

- **Полиморфные превращения** – переходы из одной кристаллической формы в другую. Устойчивые в тех или иных термодинамических условиях кристаллические формы вещества называются **полиморфными модификациями**

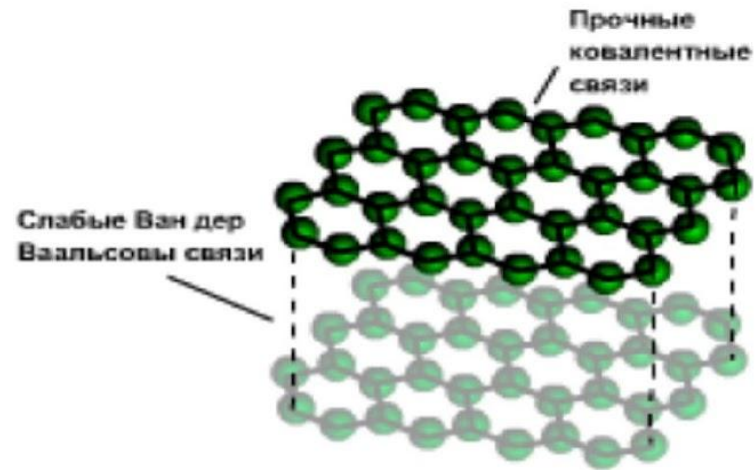
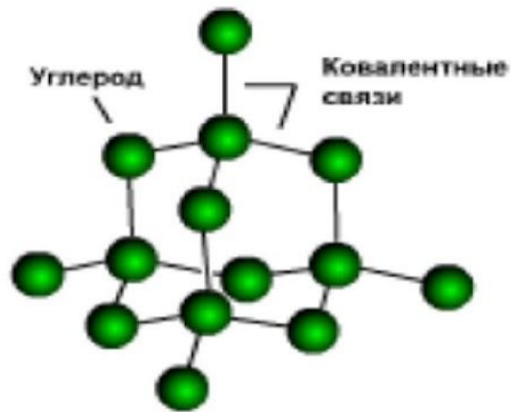
3. Понятия изоморфизма и полиморфизма



Алмаз



Графит



Спасибо за внимание!