

ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

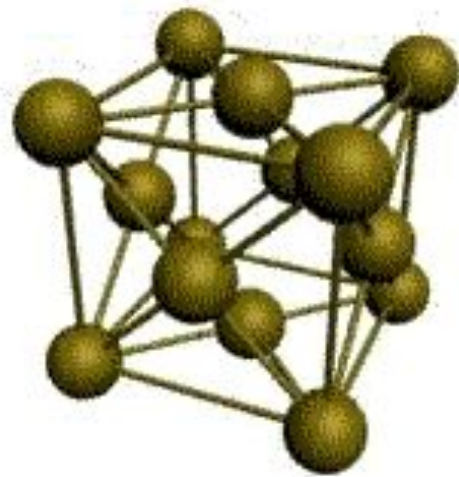
Наука о кристаллах, их структуре, возникновении и свойствах.

Разделы:

- физическая,**
- геометрическая,**
- кристаллогенез,**
- кристаллохимия.**

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

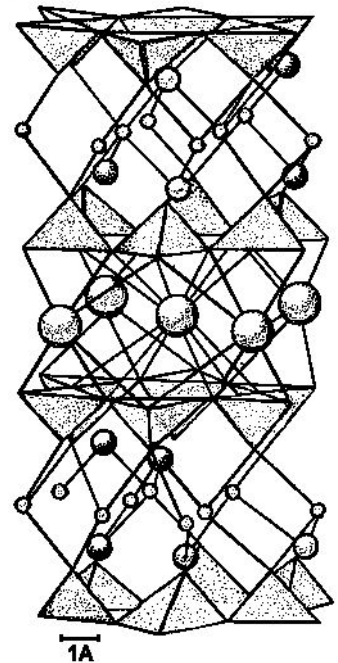
Конституция минерала – единство кристаллической структуры и химического состава.



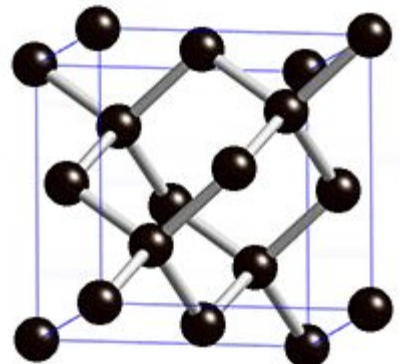
Аи



Мусковит – $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$



Пирит – FeS_2



Свойства кристаллических веществ

Пространственная, или кристаллическая, решетка:

- узлы (отдельные точки, центры тяжести атомов и ионов),
- ряды (совокупность узлов, лежащих на одной прямой),
- плоские сетки (плоскости, проходящие через любые 3 узла).

Особенность кристаллических структур – закономерная повторяемость в пространстве узлов, рядов и плоских сеток.

Свойства кристаллических веществ:

- а) однородность строения (одинаковость взаимного расположения атомов во всех частях его объема);
- б) анизотропия (неодинаковость св-в в разных направлениях),
- в) симметричность,
- г) способность самоограняться

**14 типов кристаллических решеток (О. Бравэ)
и 230 законов расположения частиц (Е.С.Федоров)**

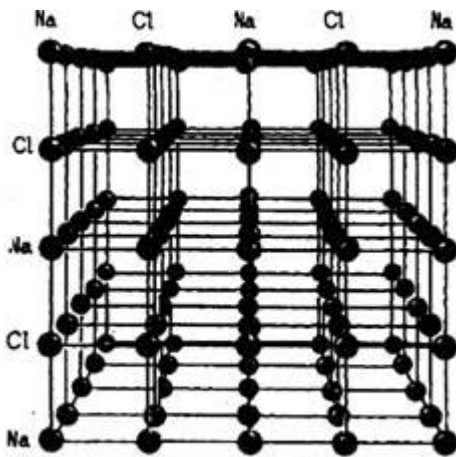
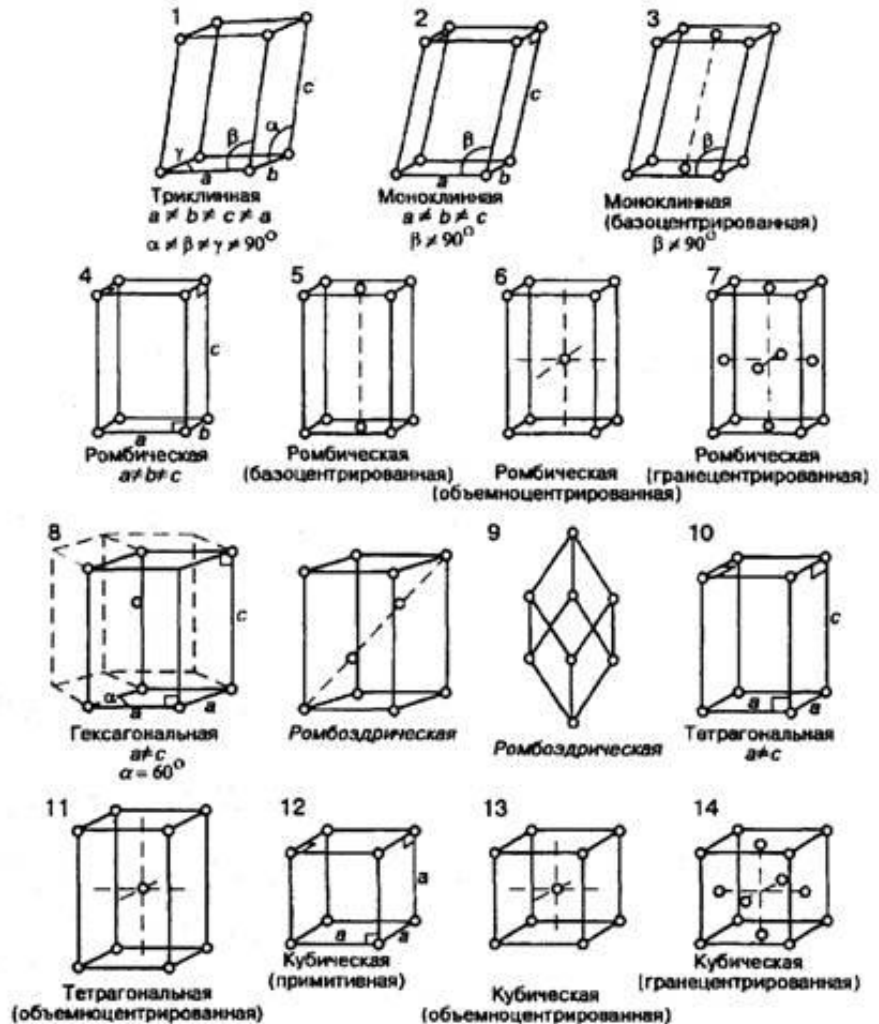


Рис. 1. Кристаллическая решетка галита

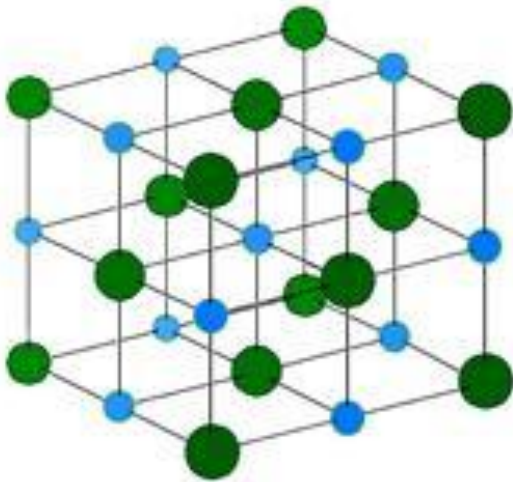


Химическая связь в минералах

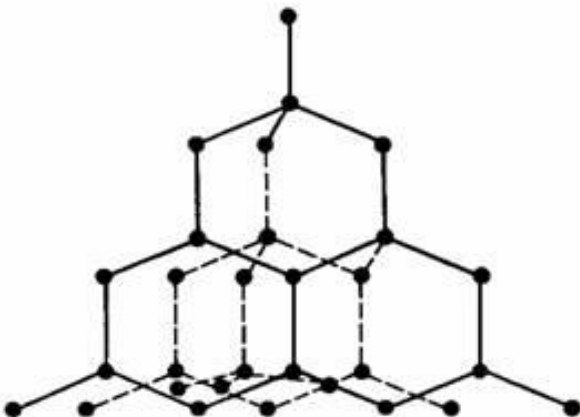
Кристаллическое поле – общее кристаллическое пространство взаимодействующих атомов

Типы химической связи

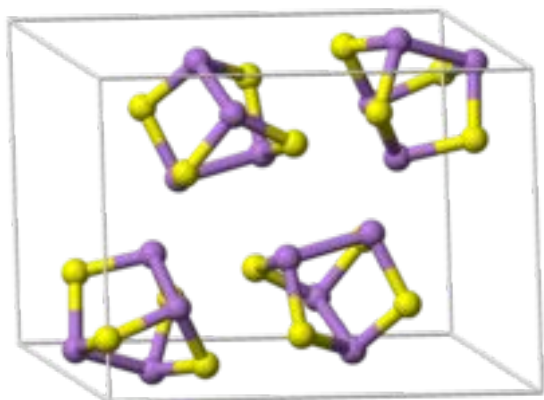
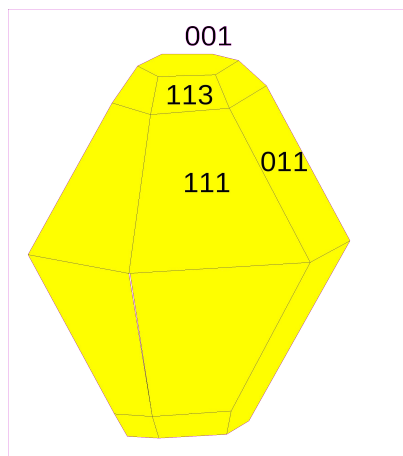
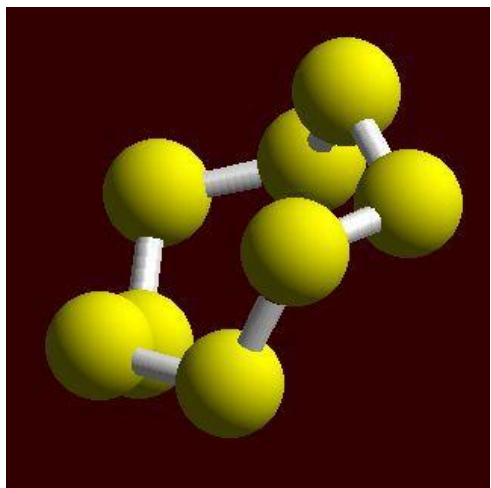
Ионная – электростатическое притяжение между ионами: **галенит, PbS**



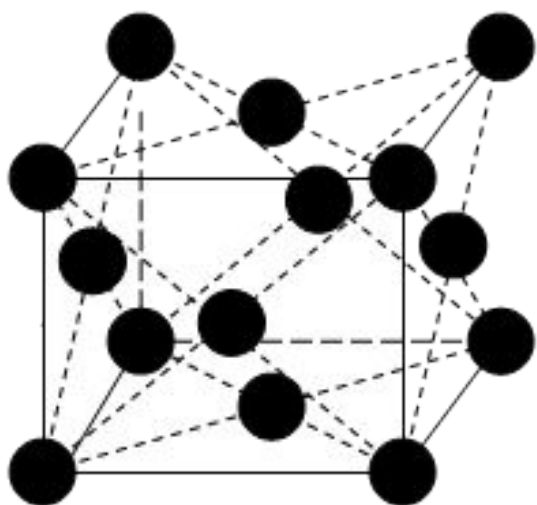
Ковалентная – обобществление внешних электронов у электронейтральных атомов: **алмаз, C**



Вандерваальсова (остаточная) связь:
дальнее взаимодействие электронейтральных частей
Сера – S, реалгар – AsS

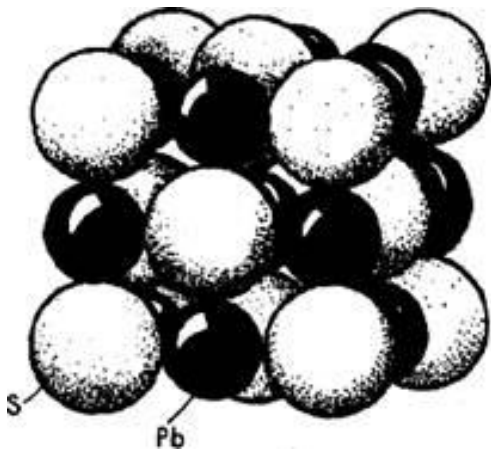


Металлическая («электронный газ») – Си, Аи



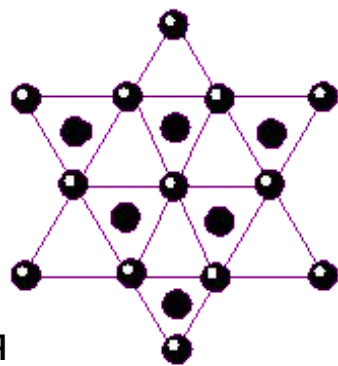
Плотнейшая упаковка

- 1) форма атомов и ионов сферическая,
- 2) весь объем кристалла – из плотно соприкасающихся атомов и ионов

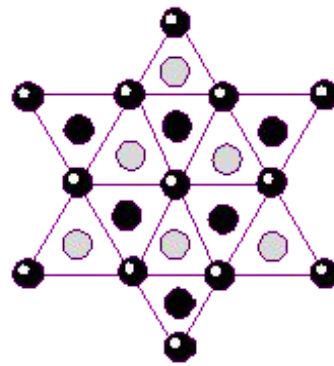


Галенит - PbS

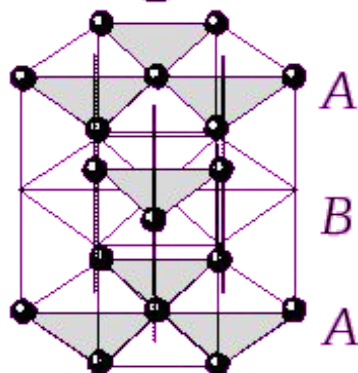
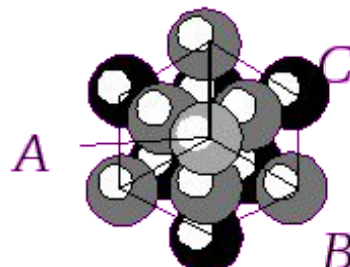
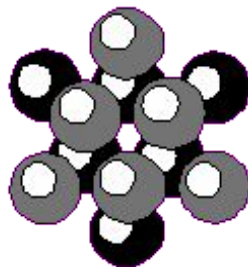
Плотнейшие упаковки

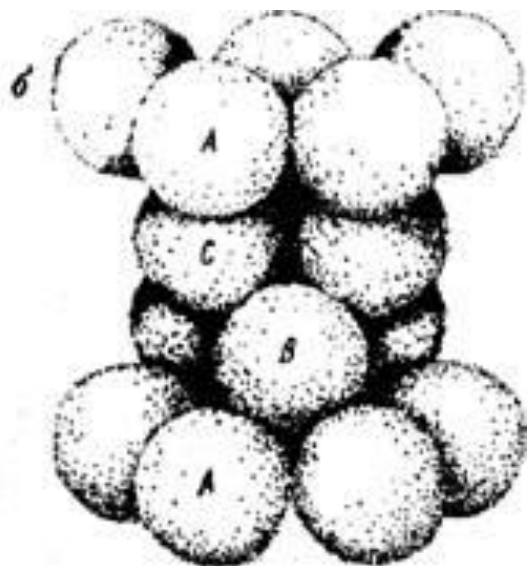
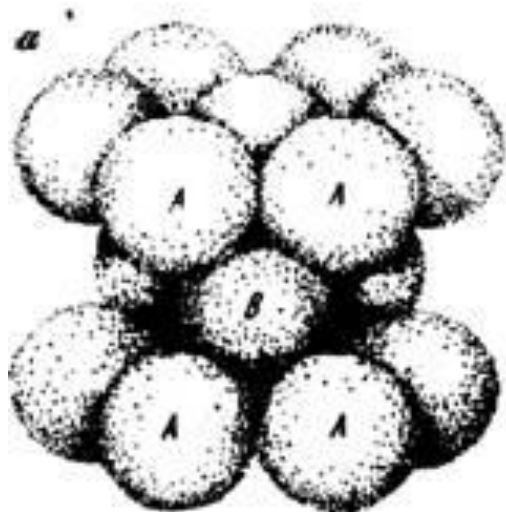


Двухслойная
(гексагональ-
ная)

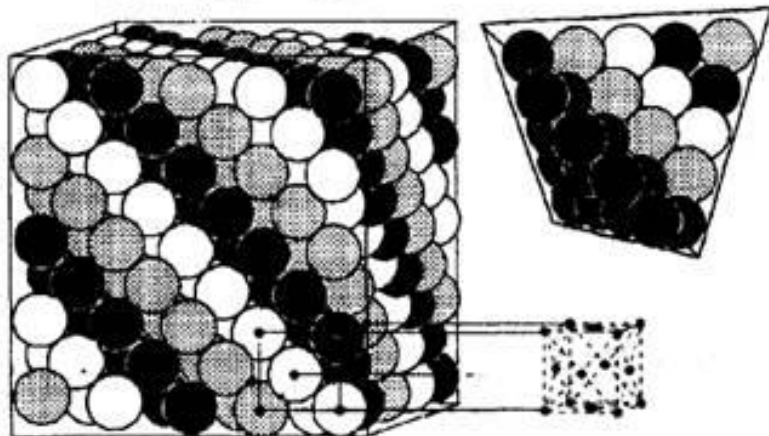
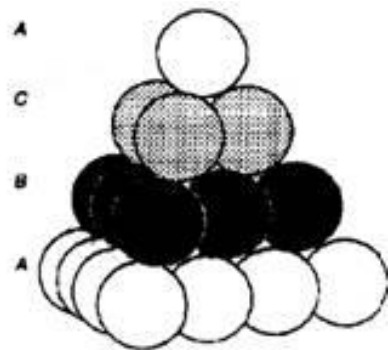
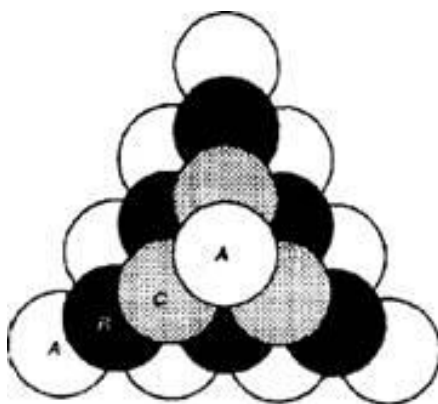
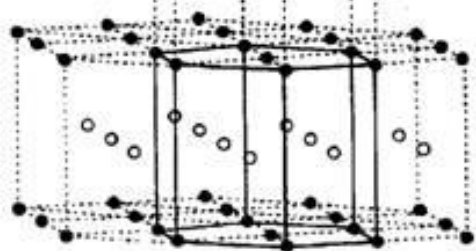
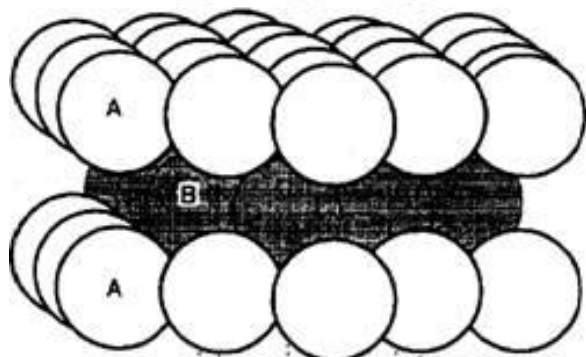
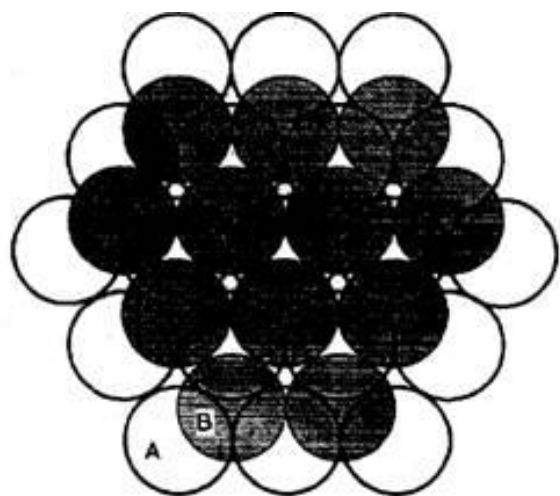


Трехслойная
(кубическая)



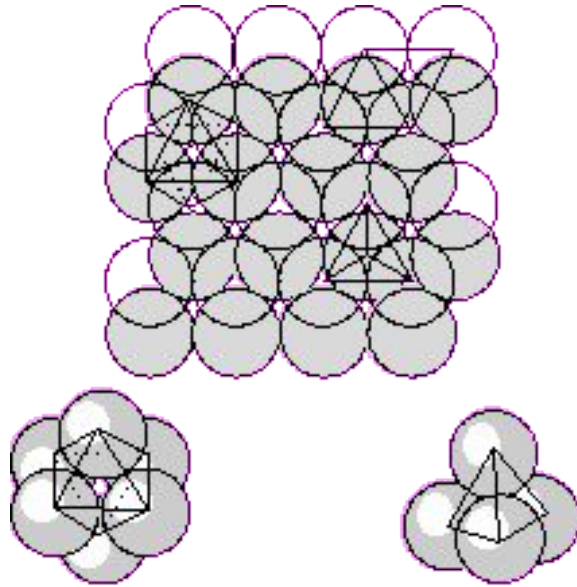


Соответствие между моделями двухслойной (гексагональной) и трехслойной (кубической) плотнейшими упаковками и кристаллическими решетками тех же симметрий



Пустоты между шарами (26% объема)

Типы: тетраэдрические и октаэдрические.

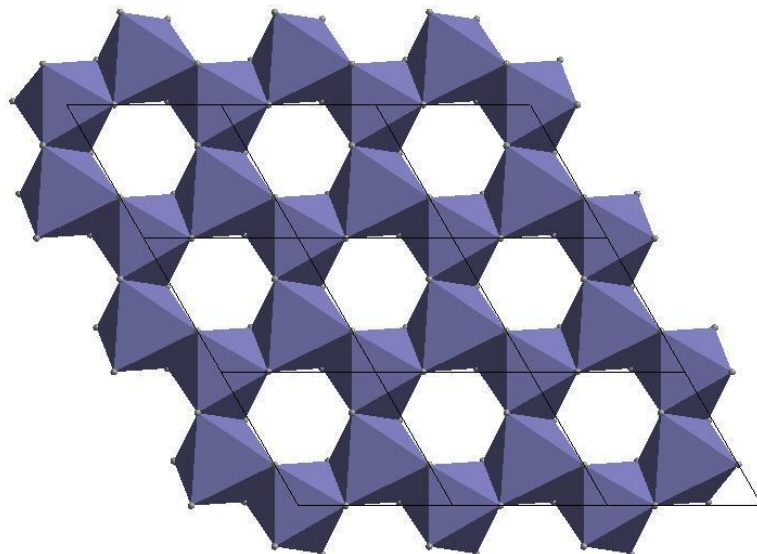


Факторы многообразия структур минералов:

- 1) тип упаковки,
- 2) размер и валентность основных атомов,
- 3) набор атомов, заполняющих пустоты,
- 4) узор заселения пустот.

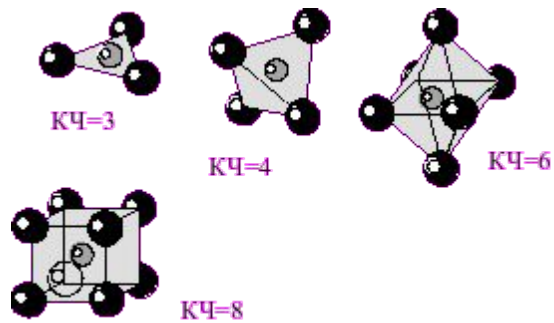
Минералов с плотнейшей упаковкой мало:

корунд Al_2O_3 , оливин, гранаты. Принцип.

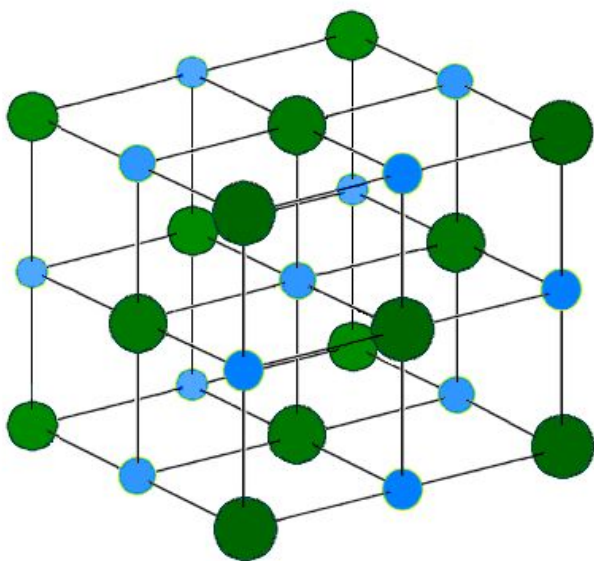


КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА АТОМОВ

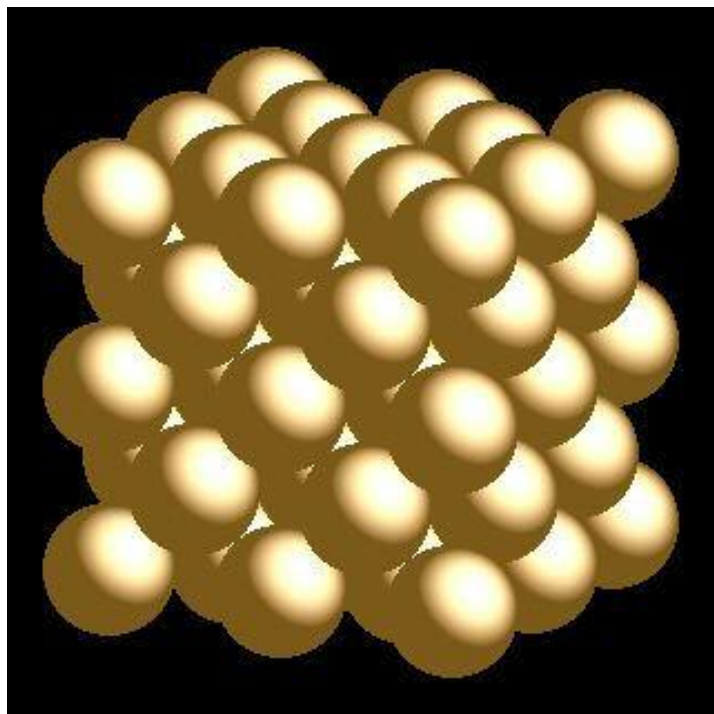
Число ближайших соседних атомов в структуре минерала.


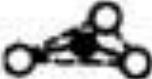



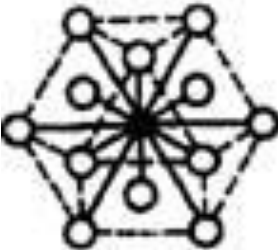


Галит (NaCl): у атомов натрия и хлора – 6



Самородное золото (Au) – 12.



Координационное число		R_k / R_a
	2	0
	3	0,15
	4	0,22
	6	0,41
	8	0,73
	12	1

Координационные числа и полиэдры, отношения радиусов катионов и анионов

РАДИУСЫ АТОМОВ И ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ

Радиусы *периодической системы* элементов – к *гипотетическому* атомарному или ионному *газу*.

В реальных кристаллах – *не измерены*, а эксперимен-тально (рентгеновским и др. методами) – лишь *межузельные расстояния*: между центрами Si и O в SiO₂ – 0,161 нм.

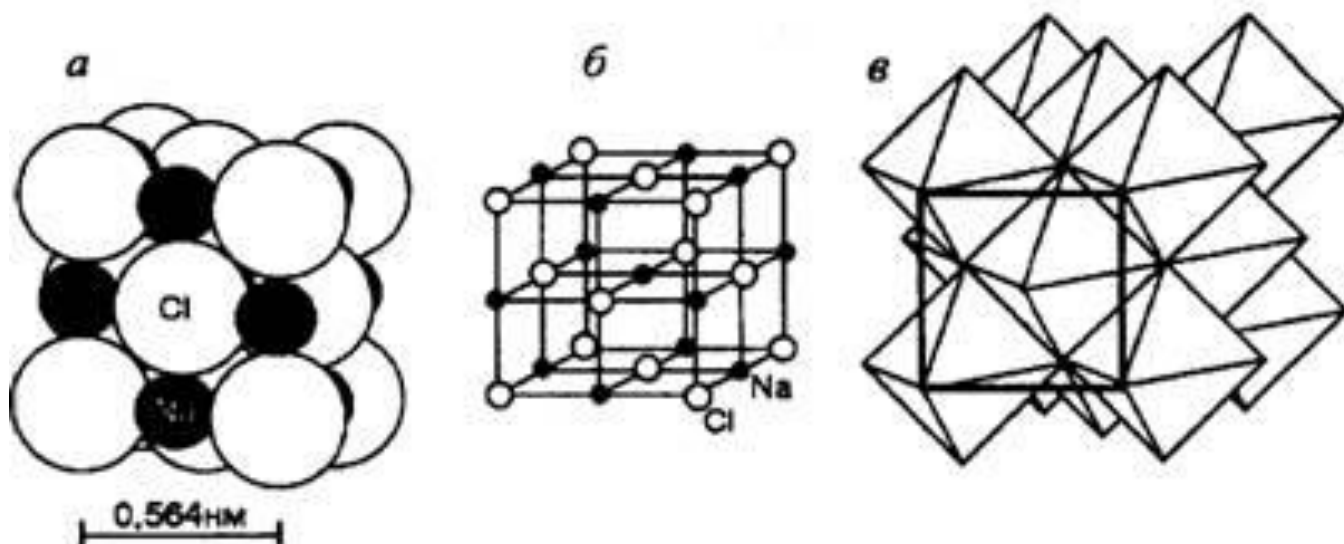
В 1923 г. Д. А. Вазашерна вычислил радиусы анионов F – 0,133, O – 0,132 нм. В. М. Гольдшмидт – принцип аддитивности (суммир. радиусов) – (в нм): Si – 0,039, Al – 0,057, Fe (II) – 0,082, Fe (III) – 0,067, Ca – 0,106, Na – 0,098, Mg – 0,078, Ti (IV) – 0,064.

Заряд иона								
2-	1-	0	1+	2+	3+	4+	5+	6+
		He	Li ○	Be ○	B ○	C ○	N ○	
○ O	○ F	Ne	Na ○	Mg ○	Al ○	Si ○	P ○	S ○
○ S	○ Cl	Ar	K ○	Ca ○	Sc ○	Ti ○	V ○	Cr ○
			Cu ○	Zn ○	Ga ○	Ge ○	As ○	Se ○
○ Se	○ Br	Kr	Rb ○	Sr ○	Y ○	Zr ○	Nb ○	Mo ○
			Ag ○	Cd ○	In ○	Sn ○	Sb ○	Te ○
○ Te	○ I	Xe	Cs ○	Ba ○	La ○	Ce ○		
			Au ○	Hg ○	Tl ○	Pb ○	Bi ○	

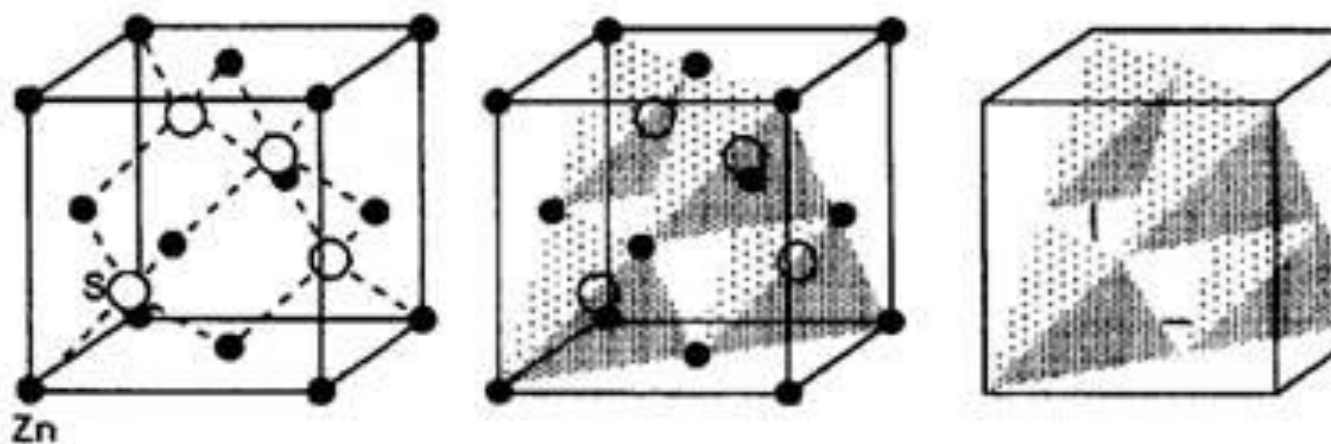
Относительные размеры ионов в кристаллах,
по В. М. Гольдшмидту

А. С. Поваренных: ион Fe³⁺ в сульфидах – 0,111 нм, во фторидах – 0,086 нм, в оксидах – 0,094 нм. Na – от 0,109 до 0,131 нм.

СПОСОБЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ



Структура галита в шариковом изображении, в виде сфер и полиэдров



Изображение структуры сфалерита ZnS

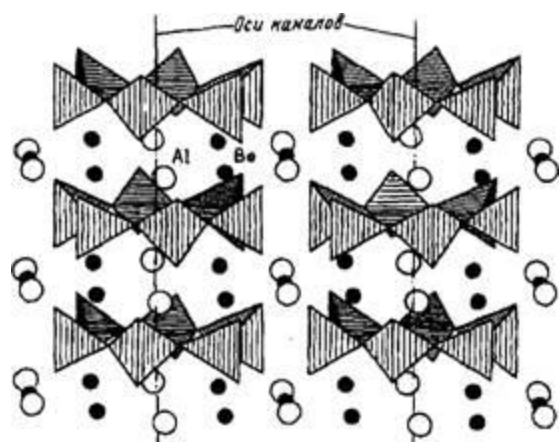


Рис. 174. Структура берилла.



Берилл $Al_2[Be_3(Si_6O_{18})]$ (воробьевит, аквамарин и гелиодор)

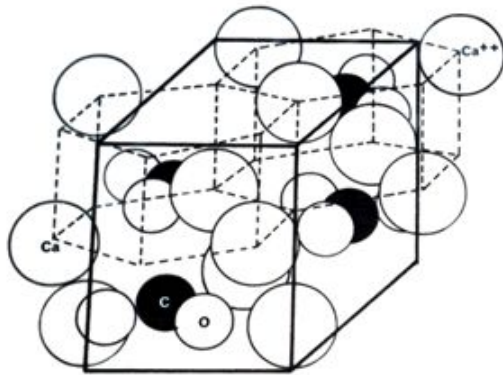
Полиморфизм

Вещества одного состава, но разной структуры:

- *полиморфные модификации* (физика и химия),
- *разные минералы* (минералогия).

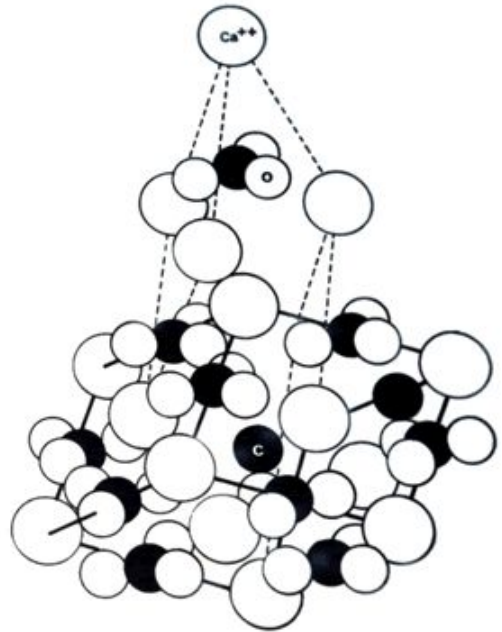
CaCO₃: кальцит и арагонит

CALCITE



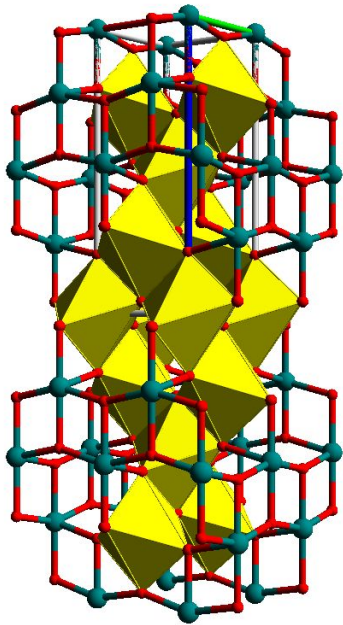
— Unite cell
- - - Pseudo-hexagonal prism

ARAGONITE

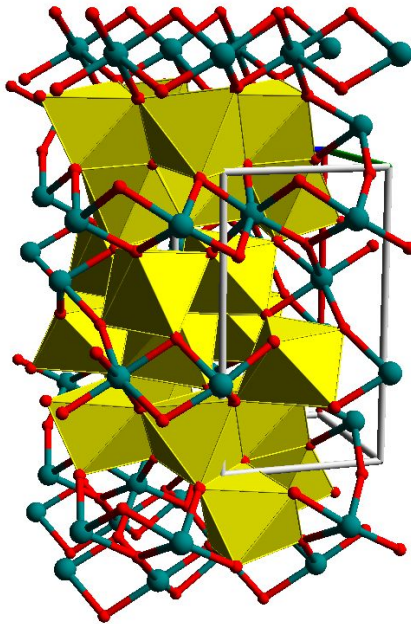


TiO₂

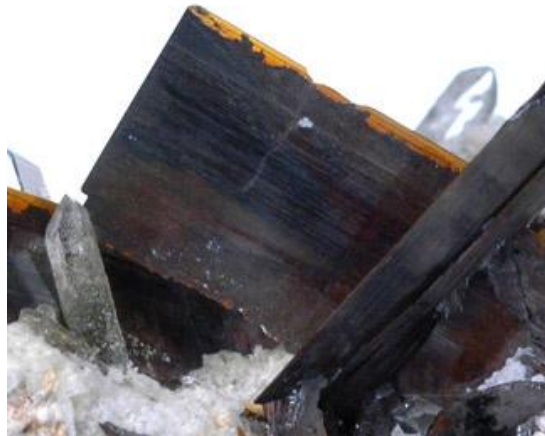
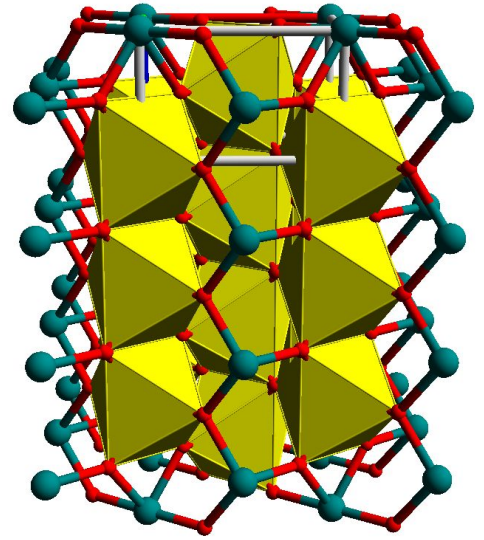
Ана́таз



Бру́кит



Ру́тил

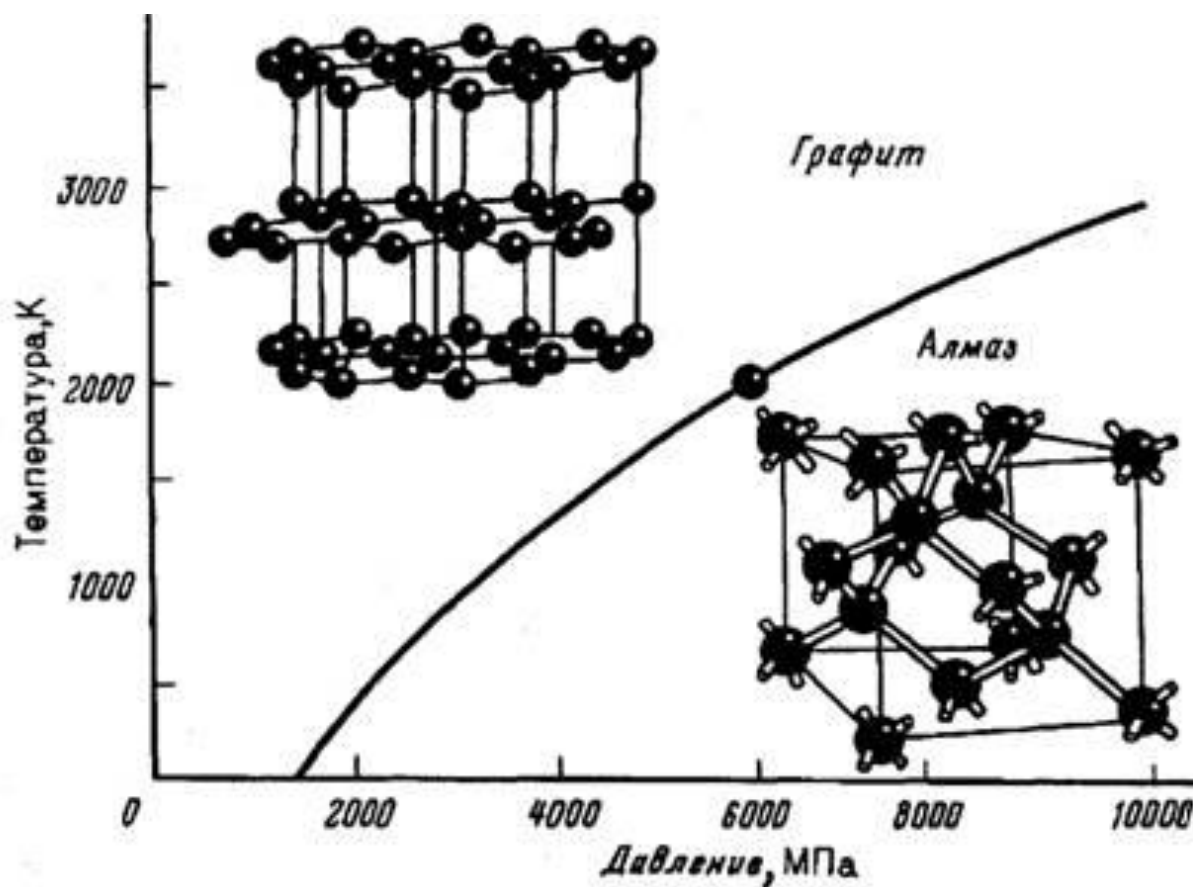


Устойчивость модификаций – в определенных пределах t° и P . Переход – через энергетический барьер.



Структуры графита и алмаза,
устойчивости

поля их



ИЗОМОРФИЗМ

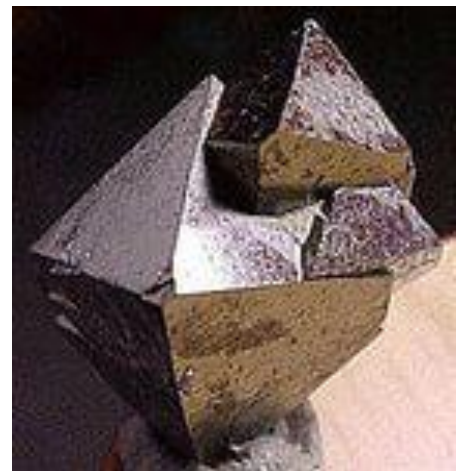
Изоструктурные соединения
 Fe_2O_3 (гематит) и Al_2O_3 (корунд),



SnO_2 (касситерит), MnO_2 (пирролюзит) и TiO_2 (рутил)

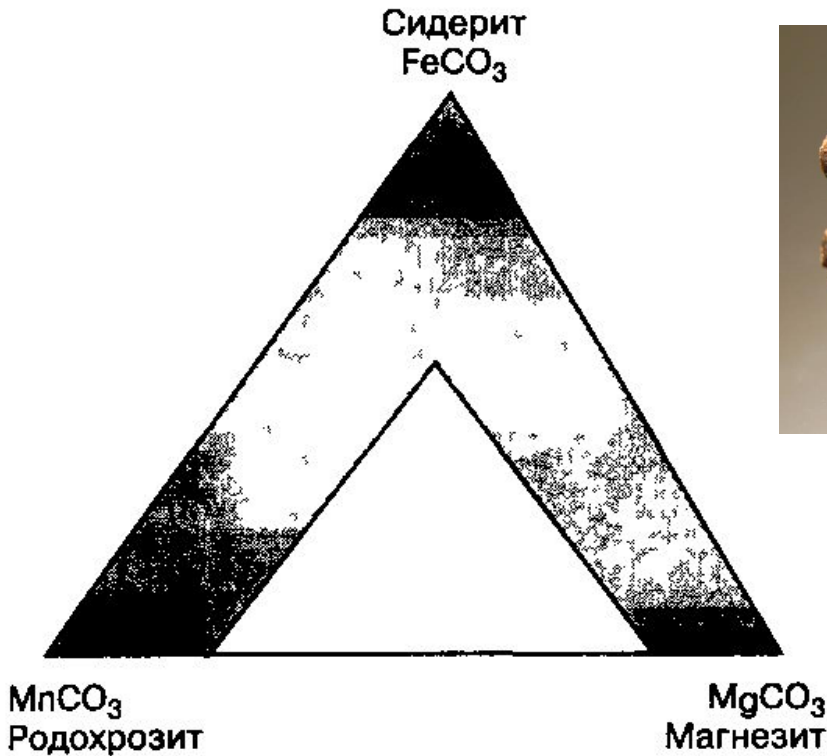


Шпинель MgAl_2O_4 и магнетит Fe_3O_4



Твердые растворы

Явления *замещения атомов*, соответствующих по заряду и размеру – *непрерывное изменение* химического *состава* изоструктурных минералов. Без изменения решётки.



Сидерит – магнезит: правильно – $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{CO}_3$.

Условия изоморфизма:

- близость радиусов атомов: $\text{Mg}^{2+} - 0,078$ нм, $\text{Fe}^{2+} - 0,082$ нм, $\text{Mn}^{2+} - 0,08$ нм;
- сходство химических свойств элементов;
- сохранение электронейтральности структуры минерала (двухвалентны).

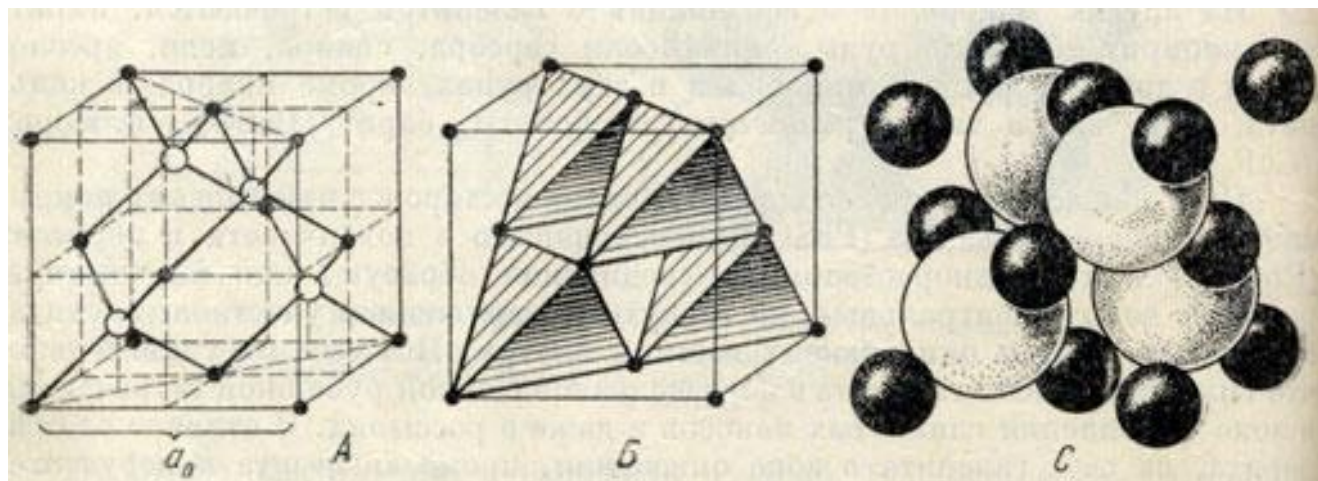
Типы изоморфизма

По характеру сохранения *электронейтральности кристаллической решетки* (тип компенсации валентностей):

а) *изовалентный* – замена ионов одинаковой валентности: Mg^{2+} на Fe^{2+} в магнезите;

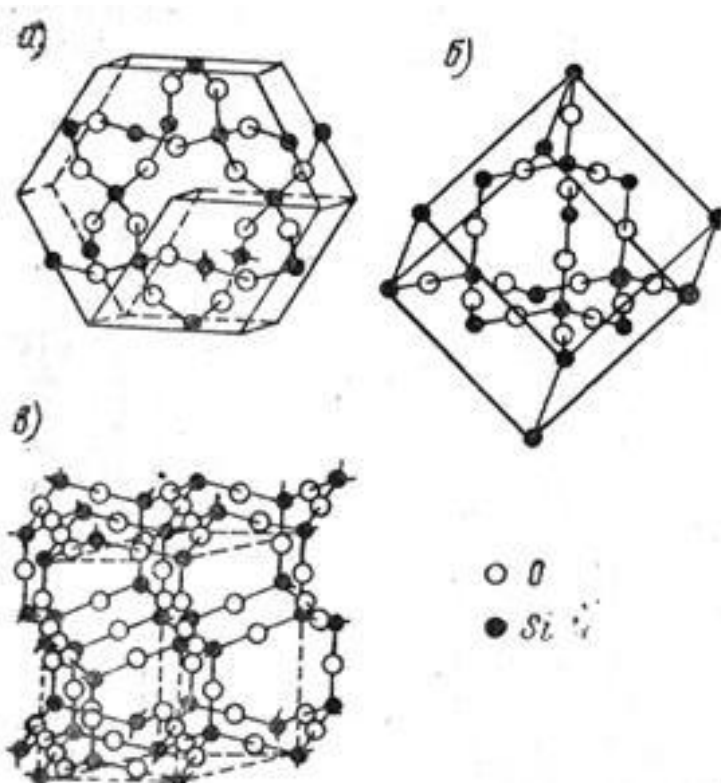
б) *гетеровалентный* – замена ионов разной валентности:
- *дефектная структура* минералов (твердые растворы вычитания).

Химическая примесь *индия* (In^{3+}) в *сфалерите* ZnS . Ионы Zn^{2+} (радиус 0,082 нм) в трех узлах кристаллической решетки «уступают» место двум ионам In^{3+} (радиус 0,093 нм) и одной вакансии (красный).



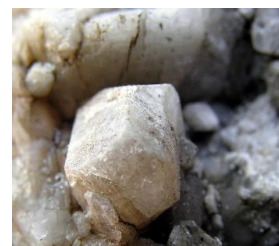
- твердые растворы внедрения.

В аметисте (SiO_2) Fe^{3+} (радиус 0,067 нм) – позиции Si^{4+} (радиус 0,039 нм). Для компенсации валентностей в меж-узельные пространства внедряются катионы щелочей H^+ .



- твердые растворы замещения.

Плагиоклазы. Схема: $\text{Na}^+(0,098)\text{Si}^{4+}(0,039)$ – на $\text{Ca}^{2+}(0,106)\text{Al}^{3+}(0,057)$. Количество атомов неизменно – электронейтральность решетки.



Области существования высокотемпературных твердых р-ров в по