

## Лекция 4

### КРИСТАЛЛОФИЗИКА, КРИСТАЛЛОХИМИЯ

План лекции:

Основы кристаллофизики механические  
свойства кристаллов оптические  
свойства кристаллов

Основы кристаллохимии атомные и  
ионные радиусы типы связей в  
структурах минералов

Понятия изоморфизма и полиморфизма

#### 1. Основы кристаллофизики

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

**Физические свойства** представлены механическими, оптическими, электрическими и пр. свойствами кристаллов. Обусловлены основными свойствами кристаллического вещества; однородностью, анизотропией, способностью к самоограничению, а также постоянством фазовых превращений.

##### 1.1. Механические свойства кристаллов

**К механическим свойствам** кристаллов относятся свойства, связанные с такими механическими воздействиями на них, как удар, сжатие, растяжение и прочее - (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.

**Плоскости спайности** ориентированы параллельно действительным или возможным граням кристаллов. Это свойство всецело зависит от внутреннего строения минералов и проявляется в тех направлениях, в которых силы сцепления между материальными частицами кристаллических решеток наименьшие.

В зависимости от степени совершенства выделяют несколько видов спайности:

**Весьма совершенная** — минерал легко расщепляется на отдельные тонкие пластинки или листочки, расколоть его в другом направлении очень трудно (слюды, гипс, тальк, хлорит).

**Совершенная** — минерал сравнительно легко раскалывается преимущественно по плоскостям спайности, причем отбитые кусочки часто напоминают отдельные кристаллы (кальцит, галенит, галит, флюорит).

**Средняя** — при раскалывании образуются как плоскости спайности, так и неровные изломы по случайным направлениям (пироксены, полевые шпаты).

**Несовершенная** — минералы раскалываются по произвольным направлениям с образованием неровных поверхностей излома, отдельные плоскости спайности обнаруживаются с трудом (самородная сера, пирит, апатит, оливин).

У некоторых минералов при раскалывании образуются только неровные поверхности, в этом случае говорят о весьма несовершенной спайности или отсутствии ее (кварц).

Спайность может проявляться в одном, двух, трех, редко более направлениях. Для более детальной характеристики ее указывают направление, в котором проходит спайность, например по ромбоэдру — у кальцита, по кубу — у галита и галенита, по октаэдру — у флюорита.

Спайность с уверенностью можно определить только в сравнительно крупнозернистых минеральных агрегатах.

Плоскости спайности важно уметь отличать от граней кристаллов: первые обычно обладают более сильным блеском, образуют ряд параллельных друг другу плоскостей и в отличие от граней кристаллов на них не наблюдается штриховки.

Таким образом, спайность может наблюдаться по одному (слюды), двум (полевые шпаты), трем (кальцит, галит), четырем (флюорит) и шести (сфалерит) направлениям. Степень совершенства спайности зависит от строения кристаллической решетки каждого минерала, так как разрыв по некоторым плоскостям (плоским сеткам) этой решетки из-за более слабых связей происходит гораздо легче, чем по другим направлениям. В случае одинаковых сил сцепления между частицами кристалла, спайность отсутствует (кварц).

**Излом** – способность минералов раскалываться не по плоскостям спайности, а по сложной неровной поверхности. Различают следующие виды излома:

**Раковистый** – похожий на внутреннюю поверхность раковины (кварц, халцедон, обсидиан). Характерен для кристаллов, у которых отсутствует спайность. С раковистым изломом кремня человек познакомился в каменном веке, т.к. именно этот тип излома дает такие острые режущие края.

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

**Крючковатый** – поверхность излома как бы покрыта мелкими крючочками (самородная медь, серебро и другие ковкие металлы)

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

**Ровный** – свойственен очень мелкозернистым агрегатам, например, яшмам.

**Ступенчатый** – возникает у минералов с хорошей спайностью или отдельностью.

**Отдельность** – свойство некоторых минералов раскалываться с образованием параллельных, хотя чаще всего не совсем ровных плоскостей, не обусловленных строением кристаллической решетки, которое иногда принимают за спайность. Чаще всего отдельность возникает из-за зонального распределения включений или из-за полисинтетического двойникования. В отличие от спайности отдельность – свойство лишь некоторых отдельных экземпляров данного минерала, а не минерального вида в целом. Главным отличием отдельности от спайности является то, что получившиеся выколки невозможно расщеплять далее на более мелкие обломки с ровными параллельными сколами.

**Удельный вес (плотность)** – соответствует массе минерала в граммах, заключенной в одном кубическом сантиметре его объема и является важным диагностическим признаком, так как колеблется в широких пределах – от 1,5 (бура, мирабилит) до 19-21 (золото и самородная платина). Важно научиться хотя бы приблизительно определять удельный вес минералов, взвешивая кусок минерала на ладони, чтобы различать минералы легкие (уд.вес

менее 2,5 – гипс, галит), средние (уд.вес 2,5-4 - кварц, полевые шпаты, амфиболы, пироксены), тяжелые (уд.вес 4-6 – пирит и большинство сульфидов, магнетит, гематит) и очень тяжелые (уд.вес больше 6 – барит, галенит).

Некоторыми свойствами обладают только какие-то определенные минералы (магнитность, вкус, запах и т.д.).

**Магнитность** – способность минерала действовать на магнитную стрелку компаса (сильно отклоняя ее) или притягиваться магнитом. Магнитных минералов немного, поэтому магнитность является очень важным диагностическим признаком, нередко позволяющим сразу установить название минерала. Примеры магнитных минералов: магнетит, пирротин, ферроплатина, самородное железо.

Испытание на магнитность производится путем поднесения минерала к концам свободно вращающейся магнитной стрелки компаса, которую магнитные минералы отклоняют. Из изучаемых минералов сильными магнитными свойствами обладает магнетит.

Реакция с разбавленной соляной кислотой используется для диагностики минералов класса карбонатов (солей угольной кислоты) и сопровождается выделением пузырьков углекислого газа. Интенсивность протекания реакции не одинакова для различных минералов, что и служит основой для их распознавания. Кальцит бурно реагирует с кислотой в куске (вскипает), доломит вступает в реакцию только в порошке, а магнезит реагирует лишь с подогретой соляной кислотой.

**Растворимость** в воде (вкус). Большинство минералов являются трудно растворимыми соединениями, и лишь минералы группы солей (хлориды натрия и калия) легко растворяются в воде и их достаточно легко определить на вкус. Соленым вкусом обладает поваренная соль (галит), а горько-соленым — сильвин.

**Гигроскопичность** — это свойство минералов увлажняться, поглощая водяные пары. При этом легко растворимые минералы (карналлит, сильвин, галит) как бы расплываются, и поверхность их агрегатов приобретает характерный сглаженный характер. Нерастворимые тонкодисперсные минералы (каолинит, глауконит) становятся более пластичными и прилипают к влажным предметам (пальцам, языку).

**Радиоактивность.** Радиоактивные элементы (группа урана-тория) обладают не вполне устойчивыми ядрами атомов. Радиоактивность минералов определяется по производимой ими ионизации воздуха, с помощью различных систем счетчиков.

**Люминесценция** (свечение минералов) может происходить под влиянием различных факторов: при нагревании (например, у флюорита), при облучении ультрафиолетовыми, катодными и другими лучами. Под влиянием облучения минералы в темноте начинают светиться и кажутся окрашенными в те или иные цвета (например, шеелит).

**Запах**, издаваемый некоторыми минералами при ударе или разломе, указывает на присутствие тех или иных элементов в руде (например, запах мышьяка, сероводорода, глинистые запахи).

**Твердость** – устойчивость минерала к царапанию. Является одним из главных и надежных диагностических признаков минералов. По твердости все минералы условно разделяются на 10 групп, в соответствии с предложенной австрийским минералогом Фридрихом Моосом шкалой твердости. Набор условных эталонов твердости, состоящий из 10 минералов, в его честь получил название шкала Мооса. Минералы в ней подобраны таким образом, что каждый последующий минерал в ней оставляет царапину на предыдущем. Причем получается углубленная царапина, не исчезающая при легком стирании пальцем. Минерал-эталон, который оставляет на другом царапину, считается

более твёрдым. Если минерал оставляет на другом минерале черту (пишет), то он является более мягким. Относительная твёрдость выражается условными единицами твёрдости от 1 до 10, соответствующими номеру эталонного минерала шкалы Мооса (от самого мягкого до самого твёрдого).

Шкала твердости Мооса	Твердость	Минерал шкалы Мооса	Бытовая шкала
1	Тальк	Карандаш мягкий	
2	Гипс	Ноготь	
3	Кальцит	Медная монета	
4	Флюорит	Стальная проволока	
5	Апатит	Простое оконное стекло	
6	Полевой шпат (ортоклаз)	Лезвие стального ножа	
7	Кварц	Напильник	
8	Топаз		
9	Корунд		
10	Алмаз		

## 1.2. Оптические свойства минералов

**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.

Многие минералы, кажущиеся в больших кристаллах непрозрачными, просвечивают (или полупрозрачны) в тонких сколах. В тончайших срезах (толщиной в десятые и сотые доли миллиметра) подавляющее большинство минералов оказываются прозрачными, но есть и такие минералы, которые непрозрачны даже в тонких срезах - это все минералы с металлическим и большинство минералов с полуметаллическим блеском.

**Цвет** – наиболее легко определяемый визуально признак. Окраска является настолько характерным признаком минерала, что нередко не только позволяет однозначно определить его, но и дает представление о его химическом составе. Например, все водные соли меди имеют яркий зеленый или синий цвет. Но бывает, что один и тот же минерал может иметь различную окраску в зависимости от примесей или дефектов строения его кристаллической решетки. Например, флюорит может быть окрашен в зеленый, фиолетовый, бурый, желтый цвета различных оттенков, а изредка бывает бесцветным. Турмалин бывает зеленым, розовым, бурым, синим, черным. Весьма разнообразна окраска кварца (белая, желтая, фиолетовая, черная и т.д). Окраска некоторых минералов может быть неоднородной даже в одном кристалле - зональной (полихромные турмалины и флюориты), каемчатой (кварц и аметист), секториальной (двухцветные топазы). Поэтому цветом минералов, как диагностическим признаком, следует пользоваться с осторожностью, учитывая как природное разнообразие окрасок некоторых минералов, так и другие, более постоянные их физические свойства, обусловленные их химическим составом и структурой.

Типы окраски минералов:

**идиохроматический** (от греч. «идиос» – собственный) – минерал имеет отчетливо выраженный собственный цвет; **аллохроматический** (от греч. «аллос» - чужой) – минерал окрашен примесями; **псевдохроматический** – «ложная окраска». Иногда тонкий поверхностный слой минерала имеет дополнительную окраску. Это явление называется побежалостью. Появление побежалости связано с образованием очень тонких пленок других минералов на поверхности, в связи с чем наблюдаются явления интерференции падающего и отраженного света – у халькопирита и борнита поверхность часто переливается синим, зеленым, красным и розовато-фиолетовым цветом. Кроме того, в некоторых прозрачных и полупрозрачных минералах (например, в плагиоклазах – лабрадоре, олигоклазе) иногда наблюдается «игра цветов», получившая название ирризации и обусловленная интерференцией падающего цвета в связи с отражением его от внутренних поверхностей трещин спайности. В некоторых минералах при повороте наблюдаются идущие из глубины кристаллов «вспышки» желтого, красного или голубого света - опалесценция (благородный опал).

Таким образом, окраска является важным диагностическим признаком только для тех минералов, окраска которых не зависит от примесей (то есть обладающих идиохроматическим типом окраски).

**Цвет черты** (цвет минерала в порошке) - более постоянный и надежный по сравнению с окраской самого минерала диагностический признак. Цвет черты в ряде случаев полностью совпадает с цветом минерала в образце. Например, у серы и аурипигмента окраска и цвет порошка светло-желтые, у магнетита – черные, у малахита – зеленые и т. д. Но очень многие минералы в мелкораздробленном состоянии имеют цвет, значительно отличающийся от его цвета в образце. Так пирит соломенно-желтый, а в тонкораздробленном состоянии – черный, а у гематита цвет стально-серый или черный, а черта красная,

Для определения цвета минерала в порошке достаточно с легким нажимом несколько раз провести минералом по поверхности специальной пластинки из неглазированного фарфора (т.н. бисквиту) и оценить цвет получившейся черты. Черта должна быть достаточно широкой (не менее 1-2 мм шириной). Большинство светлоокрашенных и прозрачных минералов имеет белую черту, а минералы с высокой твердостью (более 6-6,5) вообще не оставляют окрашенного следа, а оставляют царапину на фарфоровой пластинке. Поэтому говорить, к примеру, о цвете черты алмаза бессмысленно.

**Блеск.** Большинство минералов с различной интенсивностью отражают падающий на них свет, то есть обладают блеском. Только немногие из них имеют матовую поверхность. Характер блеска зависит от того, насколько сильно поверхность минерала отражает падающий свет, каково соотношение отражения, поглощения и пропускания света минералом, как именно отражаемый свет рассеивается.

По убыванию интенсивности различают следующие виды блеска:

**металлический** – напоминает блеск полированного металла (сталь, серебро, золото). Вы уже знаете, что минералы с металлическим блеском всегда непрозрачны. **полуметаллический** – подобен металлическому, но более тусклый, 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 (но значительно слабее, чем у минералов с алмазным блеском). 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. Свет одновременно отражается от множества поверхностей внутри минерала, в результате чего возникают перламутровые «переливы». 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). 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, морион). Аналог жирного блеска для минералов с темной окраской.

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

Наконец, если минерал представлен тонкодисперсными, землистыми массами, то он не блестит, т.е. является матовым (мел, каолин, охры). Это происходит потому, что весь свет при отражении рассеивается совершенно равномерно, в результате блеска в обычном смысле слова нет.

**Двупреломление** - разложение в анизотропных средах светового луча, входящего в кристалл на два преломленных поляризованных луча со взаимно перпендикулярными световыми колебаниями. При двупреломлении происходит раздвоение надписи, рассматриваемой через кристалл исландского шпата.

## 2. Основы кристаллохимии

Кристаллохимия изучает связь между атомным строением (структурой) кристаллов и их химическим, физическим и геометрическим свойствами. Базируется на данных экспериментального определения структуры кристаллов различными методами (рентгеноструктурный, электронография, нейтронография), которые позволяют установить геометрические характеристики структуры атомов и межатомные расстояния. Эти сведения лежат в основе всех геологических дисциплин, имеющих дело с изучением вещественного состава земной коры (минералогия, петрография, учение о полезных ископаемых, геохимия). Выявляя количественные связи между физическими, химическими и генетическими характеристиками минералов и их кристаллическим строением, кристаллохимия дает теоретические основания для классификации минералов и установления возможностей для концентрации в них различных примесных атомов.

### 2.1. Атомные и ионные радиусы.

Условно ионы в структуре минералов можно рассматривать как сферы различного размера. Ионы с противоположными зарядами образуют связи. Формирование внутренней

структуры растущих кристаллов минерала зависит от размера ионов, слагающий данный минерал.

Положительно заряженные катионы имеют меньший радиус, а отрицательно заряженные анионы – больший радиус, чем радиус атома (положительно заряженный ион несёт меньшее количество электронов по сравнению с атомом и тем более отрицательно заряженным анионом).

Во время роста кристаллов ионы, слагающие минерал, стремятся заполнить пространство наиболее экономичным образом, то есть расположиться как можно ближе друг к другу. В природе наблюдается чётко выраженная тенденция к появлению структур, построенных по принципу плотнейшей анионной упаковки, в которой катионы заполняют пустоты в соответствии со своим размером, поскольку такие системы энергетически наиболее выгодны и, следовательно, устойчивы.

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:

заряд иона: положительно заряженные катионы имеют меньший радиус, а отрицательно заряженные анионы – больший радиус, чем радиус атома (положительно заряженный ион несёт меньшее количество электронов по сравнению с атомом и тем более отрицательно заряженным анионом); поляризационная способность атома или иона, т.е. способность атома под

влиянием внешнего электрического поля изменять свою конфигурацию; термодинамические условия (температура, давление). Радиус иона тем больше, чем выше температура и меньше давление.

Если катионы и анионы имеют одинаковый ионный радиус, они образуют кубическую структуру. В минерале галите ( $\text{NaCl}$ ) атомы хлора и натрия отличаются по ионному радиусу и образуют октаэдрическую структуру. Когда размеры ионов сильно отличаются по размеру, они образуют тетраэдрическую структуру.

## 2.2. Типы химических связей.

Химические связи между атомами возникают, когда электроны одного атома взаимодействуют с электронами и ядром другого атома. Можно сказать, что атомы как бы стремятся заполнить свои внешние электронные оболочки.

Наиболее важные типы химических связей между атомами в минералах – ковалентные и ионные связи.

А. Ковалентный тип связи осуществляется в атомных и частично в ионных кристаллических постройках с помощью спаренных (обобществленных) электронов: два внешних электрона с противоположными спинами принадлежат одновременно двум атомам.

Пример - 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.

В. Ионный тип связи 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.

Ионная связь наиболее характерна для неорганических соединений.

Пример - атому хлора требуется один электрон, чтобы достроить свою внешнюю электронную оболочку. Атом натрия, наоборот, имеет один «лишний» электрон (на его внешней оболочке только один электрон, и необходимо еще 7, чтобы ее достроить). Если атом Cl сближается с атомом Na, он может «отобрать» у Na один электрон. При этом, атом хлора приобретает отрицательный электрический заряд ( $\text{Cl}^-$ ), а атом натрия, потеряв одну частицу с отрицательным зарядом, становится положительным ( $\text{Na}^+$ ). Ионы натрия и хлора, имеющие противоположные по знаку заряды, притягиваются друг к другу и между ними в минерале галите ( $\text{NaCl}$ ) возникает ионная химическая связь.

Ионные связи достаточно прочные, но не такие прочные как ковалентные связи.

С. Промежуточный тип связи. Большинство химических связей в минералах является комбинацией ковалентных и ионных связей.

Пример - связь между атомами кремния (Si) и кислорода (O) в кремнекислородном тетраэдре. Атом кислорода «пытается» отнять один электрон у атома кремния. Однако этот электрон переходит к атому кислорода не полностью. 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.

Д. Металлический тип связи характерен 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.

Е. 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.

Пример - графит состоит из атомов углерода (C), которые образуют плоскостные структуры с прочными ковалентными связями. Однако, индивидуальные плоские слои атомов углерода связаны между собой слабыми Ван-дер Ваальсовыми связями. Благодаря этому, графит очень мягкий минерал.

Ф. 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

Важная особенность кристаллических веществ заключается в развитии в них явлений полиморфизма и изоморфизма, которые впервые ввел в научную терминологию немецкий химик Эйльхайд Митчерлих в 1919-1921 гг.

Под изоморфизмом (от греч. «изос» — равный, «морфэ» — форма) понимается 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).

В зависимости от количественных соотношений замещающих друг друга компонентов различают

Полный, или совершенный, изоморфизм, это явление полного без ограничений замещения, т.е. наблюдается полный переход от одного крайнего члена изоморфного ряда к другому

Неполный, или несовершенный, изоморфизм, когда смесимость возможна только в определенных соотношениях.

Среди минералов примером полного изоморфизма является группа плагиоклазов, представляющая собой непрерывный изоморфный ряд, крайними членами которого являются натриевая составляющая — альбит  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  и кальциевая — анортит  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ . Случаи неполного изоморфизма гораздо более многочисленны, например в кальците ( $\text{CaCO}_3$ ) только до 22% кальция может замещаться магнием. Изоморфные примеси содержат очень многие минералы, поэтому их химические формулы достаточно сложны. В формулах минералов компоненты, изоморфно замещающие друг друга, пишутся через запятую.

#### Причины проявления изоморфизма

##### 1. Внутренние причины, обусловленные строением атомов:

Близость ионных радиусов

Близость свойств атомов: валентности, строения внешней электронной оболочки, потенциалов ионизации, сродства к электрону.

Характер возникающего соединения и его строение: тип химических связей, структура решетки.

## 2. Внешние причины:

Термодинамическая обстановка (температура, давление)

Смена окислительно - восстановительных условий.

Значение изоморфизма для изучения природных процессов:

1. Осуществляет миграцию элементов в земной коре.

2. Индикатор Р-Т условий геологических процессов.

Полиморфизмом (от греч. «поли» — много, «морф» — форма) называется свойство соединений и простых веществ в зависимости от внешних условий кристаллизоваться в различных структурных типах. Разности данного кристаллического вещества, устойчивые в определенных физико-химических условиях, называются его полиморфными модификациями.

Поскольку природные условия минералообразования очень многообразны, полиморфизм достаточно широко распространен среди минералов. Классическим примером являются полиморфные модификации углерода — алмаз и графит.

Алмаз обычно возникает в условиях больших глубин (порядка 150 км) и высоких давлений и имеет прочную кубическую решетку. При этих условиях более плотная упаковка алмаза является более экономичной. На меньших глубинах и при низких давлениях углерод кристаллизуется в виде графита, обладающего слоистой, более «рыхлой» гексагональной решеткой. И, как следствие, оба эти минерала, имеющие один и тот же состав, обладают совершенно различными свойствами.

Другими примерами могут служить полиморфные модификации  $\text{FeS}_2$  — пирит (кубический) и марказит (ромбический);  $\text{CaCO}_3$  — кальцит (тригональный) и арагонит (ромбический) и др.

## ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

План лекции:

Предмет кристаллографии, ее методы.

Симметрия кристаллов.

Понятие о сингониях и простых формах кристаллов.

## 1. Предмет кристаллографии

**Кристаллография** - (от кристаллы и греч. grapho — пишу, описываю), это наука об атомно-молекулярном строении, симметрии, физических свойствах, образовании и росте кристаллов, а также их связи с окружающей средой.

Кристаллография зародилась в древности в связи с наблюдениями над природными кристаллами, имеющими естественную форму правильных многогранников. Как самостоятельная наука существует с середины XVIII в.

В зависимости от расположения элементарных частиц в твердых веществах различают следующие их состояния:

**Аморфность** (по греч. «аморфоз» – бесформенный) состояние твердого вещества с беспорядочным расположением частиц в пространстве (молекул, атомов, ионов). Аморфные вещества можно рассматривать как переохлажденные жидкости с сильно пониженной подвижностью материальных частиц, их составляющих.

**Кристалличность** - состояние твердого вещества с закономерно расположенными частицами по геометрическим законам.

Все кристаллические вещества обладают рядом свойств, являющихся следствием их закономерного внутреннего строения:

Однородность выражается в том, что любые сколь угодно малые частицы одного и того же кристаллического вещества обладают одинаковыми свойствами (по параллельным направлениям).

**Анизотропностью** («анисос» – неровный, «тропос» – направление) называется различие свойств (неравносвойственность) кристаллов в разных направлениях (в отличие от аморфных тел, которые всегда изотропны).

Способность **самоограняться** - это свойство вещества принимать в условиях свободного роста форму правильных многогранников — кристаллов.

Минимальная внутренняя энергия. Вследствие своей максимальной упорядоченности кристаллическое состояние вещества характеризуется минимальной внутренней энергией и является термодинамически равновесным состоянием при данных параметрах - давлении, температуре, составе и др.

**Статичность** – сохранение строгой структуры кристаллической формы при определенных условиях.

Кристаллография является наукой, всесторонне изучающей кристаллическое вещество, т.е. предметом кристаллографии являются кристаллы.

**Кристаллами** (от греч. «кристаллос» — лед) называют твердые тела, имеющие естественную форму многогранника. Прежде всего, на кристалле можно увидеть совершенно плоские поверхности, которые как зеркала отражают свет, отсвечивают голубыми, зелеными, желтыми и красными огнями. Эти поверхности называются гранями кристаллов. Линии, по которым грани пересекаются друг с другом, являются ребрами, а точки пересечения нескольких ребер - вершинами кристаллов. Кристаллы – основная форма существования твердых тел до 95 % всех твердых тел литосферы составляют кристаллы.

Все кристаллические вещества в отличие от аморфных обладают закономерным внутренним строением, выражающимся в наличии у них кристаллических решеток — однородных бесконечных векториальных построений, в которых материальные точки (атомы, молекулы, ионы и их группы) занимают строго определенные, геометрически закономерные места в пространстве. Места расположения материальных точек называют узлами

кристаллической решетки. Совокупность узлов, лежащих на одной прямой и периодически повторяющихся через равные промежутки, формирует ряд, а совокупность рядов, расположенных в одной плоскости, — плоскую сетку кристаллической решетки.

Кристаллические решетки очень многообразны по своей структуре, которая зависит от слагающих их материальных частиц, их размеров, характера связей друг с другом, ближайшего окружения.

Разделы современной кристаллографии:

- геометрическая кристаллография - совокупность методов описания кристаллов и закономерности их ограничения.
- структурная кристаллография занимается исследованиями дифракции рентгеновских лучей в кристаллах.
- физическая кристаллография изучает зависимость между физическими свойствами кристаллов (спайность, пластическая деформация, излом, твердость, хрупкость, электрические свойства и т.д.) и их внутренним строением.
- генетическая кристаллография изучает образование кристаллов, механизмы их зарождения и роста.
- кристаллохимия изучает законы взаимного расположения атомов в кристаллах и химические связи между ними, а также явления изоморфизма и полиморфизма.
- кристаллофизика исследует механические, оптические, электрические и магнитные свойства кристаллов, что смыкает ее с физикой твёрдого тела.

Результаты кристаллографических исследований широко используются в физике, минералогии, химии, мол. биологии и др.).

## 2. Симметрия кристаллов

**Симметрия** (от греч. «соразмерность») - закономерная повторяемость одинаковых частей. Она чрезвычайно широко распространена в природе, но нигде она не проявляется так ярко, как в мире кристаллов. Симметрия в них отражается во внешней правильной форме многогранников.

Имея в руках кристалл, нельзя не обратить внимание на то, что он содержит по несколько равных между собой граней. Поэтому при повороте кристалла вокруг некоторых воображаемых осей на определенный угол, многогранник будет совмещаться с самим собой.

По отношению к кристаллам **симметрия** — это закономерная повторяемость в пространстве одинаковых граней, ребер и углов фигуры, которая может совмещаться сама с собой в результате одного или нескольких отражений. Для описания симметрии пользуются воображаемыми образами — точками, прямыми, плоскостями, называемыми элементами симметрии.

**Ось симметрии** (L) — прямая линия, при вращении вокруг которой повторяются равные части фигуры, то есть она самосовмещается. Число совмещений при повороте на  $360^\circ$  определяет порядок оси симметрии (n). В кристаллографии известны оси 2, 3, 4 и 6го порядков. Например, если кубик вращать вокруг линии, проходящей через центры противоположных граней, то при повороте на  $360^\circ$  произойдет 4 таких совмещения. Эта линия является осью симметрии кристалла четвертого порядка. Через каждые две противоположные вершины куба проходят оси третьего порядка, так как фигура при повороте вокруг них на  $360^\circ$  совмещается сама с собой 3 раза. Через середины противоположных ребер куба проходят оси симметрии второго порядка.

В реальных кристаллах имеются оси симметрии первого L1, второго L2, третьего L3, четвертого L4 и шестого L6 порядков - это основной закон кристаллографии. Осей пятого и выше шестого порядков в кристаллах не бывает.

**Центр симметрии (C)** — точка внутри кристалла, в которой пересекаются и делятся пополам все линии, соединяющие соответственные точки на его поверхности. Для куба центром симметрии будет точка, лежащая на пересечении его диагоналей. Всякий кристалл, у которого для каждой грани есть равная и параллельная грань, обладает центром симметрии. В кристалле может быть только один центр симметрии, а в низкосимметричных фигурах он отсутствует вовсе.

**Плоскость симметрии (P)** — это воображаемая плоскость, которая делит фигуру на две симметрично равные части, расположенные друг относительно друга как предмет и его зеркальное отражение

**Оси, плоскости и центр симметрии** обнаруживаются в кристаллах в различных сочетаниях. Набор всех элементов симметрии, присущих тому или иному многограннику, определяет вид симметрии. Все многообразие сочетаний элементов симметрии в кристаллах определяется 32 видами симметрии. Формула вида симметрии состоит из последовательно записанных всех элементов симметрии взятого кристалла от высшего порядка к низшему: оси, плоскости, центр. Перед каждым элементом симметрии указывается их количество. Так формула куба 3L4; 4L3; 6L2; 9PC означает, что куб имеет 3 оси четвертого порядка, 4 оси третьего порядка, 6 осей второго порядка, 9 плоскостей и центр симметрии.

### 3. Понятие о сингонии

**Сингонией** кристалла называется совокупность видов симметрии, связанных общим признаком. Выделено семь сингоний, объединенных в три категории:

Сингонии низшей категории характеризуются отсутствием осей высшего порядка): триклинная, моноклинная, ромбическая. В кристаллах триклинной сингонии элементы симметрии отсутствуют, либо имеется только центр. В кристаллах моноклинной сингонии количество осей второго порядка или плоскостей не должно быть больше одной. В ромбической сингонии может быть несколько плоскостей или осей второго порядка.

Сингонии средней категории характеризуются наличием одной оси симметрии высшего порядка: тригональная, тетрагональная, гексагональная. Для тригональной сингонии обязательна 1 ось третьего порядка, для тетрагональной - 1 ось четвертого порядка, для гексагональной - 1 ось шестого порядка и.

Сингония высшей категории характеризуется наличием осей симметрии высшего порядка: кубическая, для нее характерно на - 4 оси третьего порядка

Вывод 32 видов симметрии явился надежной основой для создания учения о внешней форме кристаллов. Основным понятием этого учения является простая форма кристаллов. 32 видам симметрии соответствуют 47 простых форм.

Простой формой называется многогранник, который может быть получен из одной грани, размноженной с помощью элементов симметрии. Для понимания названий простых форм полезно знать греческие наименования простых чисел и нескольких слов: моно - один, ди - 2, три - 3, тетра - 4, пента -5, гекса - 6, окта - 8, дека -10, додека -12; эдра - грань, гон - угол, пинакс - пластина, скалена - косой, морфо - форма.

Кристаллы тригональной, тетрагональной и гексагональной сингонии имеют соответственно одну из осей L3, L4, L6. Поперечные сечения таких кристаллов будут

представлять собой правильный треугольник - тригон, квадрат - тетрагон или правильный шестиугольник - гексагон. Часто стороны этих фигур как бы удвоены. В результате сечения кристаллов получают названия дитригон, дитетрагон или дигексагон. Слово «ромбический» в названиях простых форм означает, что поперечные сечения фигур представляют собой ромбы.

Для сингоний низшей категории, где нет осей выше второго порядка, возможны **только 7 простых форм**:

**Моноэдр** – простая форма из одной грани;

**Диэдр** - две равных пересекающиеся грани;

**Пинакоид** – две параллельные грани;

**Ромбическая призма** - фигура из 4 пересекающихся граней, каждая из которых параллельна противоположной;

**Ромбический тетраэдр** - фигура из 4 пересекающихся граней, каждая из которых имеет вид неправильного треугольника;

**Ромбическая пирамида** - фигура из 4 треугольных граней, пересекающихся в одной вершине;

**Ромбическая дипирамида** - фигура из 8 пересекающихся граней, напоминающая 2 пирамиды, приставленные друг к другу основаниями.

В тригональной, тетрагональной и гексагональной сингониях простые формы представлены призмами, пирамидами, дипирамидами, трапецözдрами, тетраэдром, ромбоэдром и скаленоэдрами.

**Призмы** представляют собой фигуры из прямоугольных пересекающихся граней, ребра которых параллельны друг другу и оси высокого порядка.

**Пирамиды** - многогранники из треугольных пересекающихся граней, ребра которых сходятся в одной вершине.

**Дипирамиды** представляют собой простые формы как бы состоящие из двух пирамид, сложенных друг с другом основаниями.

**Трапецözдры** отличаются от дипирамид тем, что нижняя пирамида находится не точно под верхней, а смещена на неопределенный угол. Грани продолжены до взаимного пересечения и имеют форму четырехугольников с неравными сторонами.

**Тригональный ромбоэдр** - фигура из 6 пересекающихся граней, в первом приближении представляющая собой куб, вытянутый или сплюснутый вдоль одной из диагоналей. Грани имеют форму ромбов. Каждая верхняя грань расположена между двумя нижними.

**Тригональный скаленоэдр** представляет собой ромбоэдр с удвоенными гранями.

**Тетрагональный тетраэдр** - фигура из 4 пересекающихся граней, имеющих форму равнобедренных треугольников.

**Тетрагональный скаленоэдр** представляет собой тетраэдр с удвоенными гранями.

В кубической сингонии имеется еще 15 простых форм. Ранее перечисленные здесь отсутствуют:

**Куб или гексаэдр** - фигура образованная 6 пересекающимися взаимно перпендикулярными квадратными гранями.

**Тетрагексаэдр** представляет собой куб, на каждой грани которого расположена низкая пирамида. В результате каждая грань куба оказалась поделенной на 4 треугольных грани.

**Кубический тетраэдр** - фигура из 4 пересекающихся тригонов.

**Тригонритетраэдр** - тетраэдр, каждая грань которого разделена на 3 треугольные грани.

**Тетрагонритетраэдр** - тетраэдр, каждая грань которого разделена на 3 четырехугольные грани.

**Пентагонритетраэдр** - тетраэдр, каждая грань которого поделена на 3 пятиугольника.

**Октаэдр** - фигура, напоминающая своей формой тетрагональную дипирамиду, но грани представлены равносторонними треугольниками. Так же, как и в случае с тетраэдром, грани октаэдра могут быть разбиты на 3 или 6 более мелких граней. В результате возникают простые формы, в названиях которых перед словом октаэдр сначала указывается форма мелких граней, а затем их количество на каждой грани октаэдра. Соответственно получим тригонтриоктаэдр, тетрагонтриоктаэдр, пентагонтриоктаэдр и гексагонтриоктаэдр.

**Ромбододекаэдр** - двенадцатигранник с гранями в виде ромбов.

**Пентагондододекаэдр** - двенадцатигранник с гранями в форме пятиугольников.

**Дидододекаэдр** - двадцатичетырехгранник, образованный путем деления каждой грани пентагондододекаэдра на 2 более мелкие четырехугольные грани.

Все простые формы принято разделять на **открытые** и **закрытые**. **Открытые** простые формы не ограничивают пространства, они незамкнутые. К ним относятся моноэдры, диэдры, пинакоиды, призмы и пирамиды. **Закрытые** простые формы ограничивают пространство, они замкнутые. К ним относятся дипирамиды, тетраэдры, трапецоэдры, скаленоэдры и другие.

Если в кристалле все грани имеют одинаковую форму и размеры, то кристаллический многогранник представляет собой одну простую форму.

Нередко в кристалле наблюдается несколько разновидностей граней. В этих случаях многогранники представляют собой комбинации из ряда простых форм. Грани каждого вида в комбинации не связаны элементами симметрии и, следовательно, могут быть различными по очертаниям и размерам.

Для выявления простых форм в комбинации следует найти число сортов граней или число простых форм. Грани каждого вида необходимо мысленно продолжить до взаимного пересечения и дать названия полученной простой формы в их комбинации.

- 1 Абдулин А.А. Геология и минеральные ресурсы Казахстана. Алматы: Гылым, 2004.
- 2 Геологическое строение Казахстана / Бекжанов Г.Р., Кошкин В.Я., Никитченко И.И. и др. - Алматы: Академия минеральных ресурсов Республики Казахстан, 2005.
- 3 Полезные ископаемые Казахстана: Объяснительная записка к Карте полезных ископаемых Казахстана масштаба 1:1 000 000 / Никитченко И.И. – Кокшетау, 2006.
- 4 Геология и минералогия Казахстана. Алматы: «Казгео», 2008.
- 5 Геонауки в Казахстане. Алматы: «Казгео», 2008.
- 6 Бекжанов Г.Р., Фишман И.Л. Прогнозные ресурсы и управление недропользованием в Казахстане. Алматы, 2012.
- 7 Бакенов М.М. Оновы рудно-формационного анализа. Алматы, 2011.
- 8 Бакенов М.М., Отарбаев К. Геология полезных ископаемых Казахстана, Алматы, 2012.
- 9 Бакенов М.М. Нетрадиционные и новые виды полезных ископаемых Казахстана, Алматы, 2008.
- 10 Рельеф Казахстана (пояснительная записка к Геоморфологической карте Казахстана масштаба 1: 1 500 000). В 2 – х частях. – Алма – Ата: Гылым, 2011.
- 11 Бакенов М.М. Нерудные полезные ископаемые Казахстана, Алматы, 2009.

Ассоциированный профессор  
кафедры ГРМПИ: доктор PhD, к.т.н.

Маусымбаева Алия Думановна

Образовательная программа 7М07202 «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых»

12 Бакенов М.М. Месторождения золота Казахстана, Алматы, 2008.

13 Сырьевая база алюминиевой промышленности Казахстана. Алматы: Академия минеральных ресурсов РК, 2006.

14 Сырьевая база черной металлургии Казахстана (железо, марганец, хром). Караганда



Ассоциированный профессор кафедры ГРМПИ: доктор PhD, к.т.н.

**Маусымбаева Алия Думановна**

Образовательная программа 7M07202 «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых»