

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»  
(ФИЦ КНЦ РАН)

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ**

По дисциплине Б1.В.02 Минералогия и кристаллохимия  
указывается цикл (раздел) ОП, к которому относится дисциплина, название дисциплины

Для направления подготовки (специальности) 05.04.01 Геология  
код и наименование направления подготовки (специальности)

Направленность программы (профиль) Прикладная геохимия, минералогия и петрология  
наименование профиля /специализаций/образовательной программы

Квалификация выпускника, уровень подготовки магистр  
(указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО)

**Апатиты**

**2020**

## Лист согласования

1 Разработчик:

доцент  
должность

УАиМ

  
\_\_\_\_\_

Л.М. Лялина  
И.О. Фамилия

ст. препод.  
должность

УАиМ


  
\_\_\_\_\_

М.Ю. Сидоров  
И.О. Фамилия

2. Методические указания рассмотрены и одобрены на заседании учебно-методической комиссии управления аспирантуры и магистратуры 29 июня 2020 года, протокол № 02.

Председатель УМК УАиМ

29.06.2020  
дата

  
\_\_\_\_\_

Л.Д. Кириллова  
И.О.Фамилия

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Методические указания составлены в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта по образовательной программе высшего образования – программе магистратуры по направлению подготовки 05.04.01 Геология, утвержденного приказом Минобрнауки России от 28.08.2015 г. № 912.

### ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

**Цель дисциплины:** освоение студентами знаний о закономерностях атомного строения кристаллических веществ. Эти знания являются основой для всестороннего изучения природных минералов и их синтетических аналогов; для понимания закономерностей связи физических и химических свойств с кристаллической структурой минералов, процессов и условий образования/преобразования кристаллического вещества.

#### **Задачи дисциплины:**

- дать теоретические основы кристаллического строения вещества;
- ознакомить с современными представлениями о законах симметрии кристаллической решетки; типах химической связи в кристаллах; факторах, определяющих структуру кристаллов; структурном разнообразии кристаллических веществ; полиморфизме и изоморфизме; взаимосвязи между структурой и физическими и химическими свойствами минералов.
- заложить знания о кристаллохимической систематике минералов и кристаллохимии важнейших классов минералов.

В результате освоения программы дисциплины «Минералогия и кристаллохимия» студенты направления 05.04.01 Геология должны

#### ***Знать:***

- важнейшие характеристики кристаллического вещества (симметрия, свойства атомов и химическая связь); способы (методы) геометрического описания кристаллической структуры; основы теории плотнейшей упаковки частиц в структурах и наиболее значимые типы упаковок;
- сущность явлений изоморфизма и полиморфизма и их закономерности;
- современные кристаллохимические систематики минералов;
- особенности кристаллохимии важнейших классов минералов, конкретных пороодообразующих и рудных минералов.

#### ***Уметь:***

- опираясь на знания по кристаллохимии прослеживать взаимосвязь между кристаллической структурой и физическими и химическими свойствами соединения;
- описывать явления изоморфизма и полиморфизма на кристаллохимической основе и формулировать выводы об особенностях процессов минералообразования;
- по моделям и описаниям кристаллических структур минералов определять их основные геометрические и кристаллохимические характеристики.

***Владеть:*** навыками научно-исследовательской работы, основными теоретическими представлениями о кристаллическом строении веществ и их свойствах, умением применять теоретические знания к анализу, оценке и интерпретации наблюдений и экспериментальных данных.

## Планируемые результаты обучения в рамках данной дисциплины

Процесс изучения дисциплины (модуля) «**Минералогия и кристаллохимия**» направлен на формирование элементов компетенций в соответствии с ФГОС ВО 05.04.01 Геология (уровень магистратуры). Результаты формирования компетенций и обучения представлены в таблице.

**Таблица 2 – Результаты обучения**

| № п/п | Код компетенции  | Компоненты компетенции, степень их реализации  | Результаты обучения   |
|-------|--|--|---|
| 1.    | ОК – 3. Готовность к саморазвитию, самореализации, использованию творческого потенциала.   | Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины, компетенция реализуется полностью   | <p><b>Знать:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- основные понятия, цели, задачи минералогии и кристаллохимии.</li> </ul> <p><b>Уметь:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- формулировать цели и определять пути их достижения;</li> <li>- находить информацию в различных источниках.</li> </ul> <p><b>Владеть:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- методами сбора информации, ее обработки и анализа.</li> </ul>   |
| 2.    | ОПК – 1. Способность самостоятельно приобретать, осмысливать, структурировать и использовать в профессиональной деятельности новые знания и умения, развивать свои инновационные способности.                            | Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины, и компетенция реализуется полностью | <p><b>Знать:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- основные проблемы и задачи минералогии и кристаллохимии.</li> </ul> <p><b>Уметь:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- самостоятельно анализировать и систематизировать новые знания;</li> <li>- структурировать и использовать новые знания;</li> <li>- развивать инновационные способности.</li> </ul> <p><b>Владеть:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- методами адаптации новых знаний в профессиональной деятельности.</li> </ul> |
| 3.    | ПК – 1. Способность формировать диагностические решения профессиональных задач путем интеграции фундаментальных разделов геологических наук и специализированных знаний, полученных при освоении программы магистратуры. | Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины, и компетенция реализуется полностью | <p><b>Знать:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- базовые понятия фундаментальных разделов минералогии и кристаллохимии.</li> </ul> <p><b>Уметь:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- формировать диагностические решения профессиональных задач путем интеграции фундаментальных разделов минералогии и кристаллохимии.</li> </ul> <p><b>Владеть:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- методами интеграции фундаментальных разделов минералогии и кристаллохимии.</li> </ul>             |

**Перечень дисциплин, усвоение которых необходимо обучающимся для изучения данной дисциплины.**

1. Общая геология.
2. Минералогия.
3. Кристаллография.
4. Систематическая минералогия.
5. Петрология.

**Таблица - Перечень практических работ**

| № п/п            | Наименование практических работ   | Количество часов | Наименование темы по табл. 4 |
|------------------|---|------------------|------------------------------|
| <b>1 семестр</b> |   |                  |                              |
| 1.               | Определение радиуса атомов в простых веществах с металлической и ковалентной связью, ионные радиусы. (Тест)                   | 2                | 1, 2,                        |
| 2.               | Понятие координационное число, координационный полиэдр, применение основных правил Полинга. (Тест, решение типовых задач)     | 2                | 1, 2, 3                      |
| 3.               | Основные типы изоморфизма и полиморфных превращений кристаллических веществ. (Тест)   | 2                | 3                            |
| 4.               | Виды плотнейших упаковок атомов (ПШУ), определение слойности ПШУ. (Решение типовых задач)                                     | 2                | 4                            |
| 5.               | Мотивы заполнения пустот в ПШУ. (Решение типовых задач)   | 2                | 4                            |
| 6.               | Способы изображения геометрического образа кристаллического вещества. (Тест)  | 2                | 1, 2, 4                      |
| 7.               | Определение типа решетки Браве по изображенной проекции (Решение типовых заданий)   | 2                | 6                            |
| 8.               | Изображение проекции на горизонтальную плоскость разных типов решеток Браве. (Тест)   | 2                | 6                            |
| 9.               | Определение типа формулы соединения и числа формульных единиц (Z) по модели структуры. (Тест, решение типовых задач)          | 2                | 1, 2, 4                      |
| 10.              | Определение мотива кристаллической структуры минерала (соединения) по его кристаллохимической формуле (Решение типовых задач) | 2                | 1, 2, 4                      |
| 11.              | Словесное описание структуры по шариковой или полиэдрической модели простых веществ. (Тест)                                   | 2                | 1, 4, 5                      |
| 12.              | Словесное описание структуры по шариковой или полиэдрической модели двойных соединений. (Тест).                               | 2                | 1, 4, 5                      |
| 13.              | Словесное описание структуры по шариковой или полиэдрической модели сложных соединений (Тест)                                 | 2                | 1, 4, 5                      |
| 14.              | Изображение кристаллической структуры в плане по её   | 2                | 4,5,6                        |

|                    |  |             |           |
|--------------------|--|-------------|-----------|
|                    | словесному описанию (простые вещества). (Тест)   |             |           |
| 15.                | Изображение кристаллической структуры в плане по её словесному описанию (сложные соединения). (Тест)                     | 2           | 4,5,6     |
| 16.                | Описание кристаллической структуры минерала. (Контрольная работа)  | 2           | 1-15      |
|                    | Итого за семестр   | 32,0        |           |
| <b>2 семестр</b>   |  |             |           |
| 17.                | Кристаллохимия минералов класса элементы: металлы. (Тест)  | 2           | 1         |
| 18.                | Кристаллохимия минералов класса элементы: неметаллы. (Тест)  | 2           |           |
| 19.                | Кристаллохимия минералов класса сульфиды и их аналоги. (Тест)  | 2           | 2         |
| 20.                | Кристаллохимия минералов класса сульфосоли. (Тест)   | 2           |           |
| 21.                | Кристаллохимия минералов класса галогенидов. (Тест)  | 2           | 2         |
| 22.                | Кристаллохимия минералов класса оксидов (простые оксиды) (Тест)  | 2           | 3         |
| 23.                | Кристаллохимия минералов класса оксидов (сложные оксиды) (Тест)  | 2           |           |
| 24.                | Кристаллохимия минералов класса оксидов (гидроксиды). (Тест)   | 2           |           |
| 25.                | Кристаллохимия минералов подкласса островных силикатов. (Тест)   | 2           | 4         |
| 26.                | Кристаллохимия минералов подкласса кольцевых силикатов. (Тест)   | 2           | 4         |
| 27.                | Кристаллохимия минералов подкласса цепочечных силикатов (пироксены и пироксеноиды) (Тест)                                | 2           | 5         |
| 28.                | Кристаллохимия минералов подкласса цепочечных силикатов (амфиболы) (Тест)  | 2           | 5         |
| 29.                | Кристаллохимия минералов подкласса слоистых силикатов (Тест)   | 2           | 6         |
| 30.                | Кристаллохимия минералов подкласса каркасных силикатов (Тест)  | 2           | 7         |
| 31.                | Кристаллохимия минералов с тетраэдрическими и иными анионными группами: классы сульфаты, фосфаты, карбонаты и др. (Тест) | 2           | 8         |
| 32.                | Контрольная работа: «Кристаллохимия силикатов»   | 2           | 4,5,6,7,8 |
|                    | Итого за семестр   | 32,0        |           |
| <b>Всего часов</b> |  | <b>64,0</b> |           |

## Рекомендации к выполнению практических работ

Методические указания предназначены студентам в качестве пособия по курсу «Минералогия и кристаллография». Важную роль в усвоении материала лекций играют задачи и упражнения, решаемые студентами на практических занятиях, контрольных работах, домашних заданиях, и в подготовке к экзаменам. Методические указания рассчитаны на два семестра и содержат наиболее близкие к содержанию курса задачи и упражнения по кристаллографии и кристаллохимии, отобранные из литературы.

В начале каждого раздела приведены основные теоретические сведения рассматриваемых тем. В конце раздела приведены задачи и упражнения, даны примеры решений основных типов задач. Эти практические упражнения помогут разобраться в материале лекций и семинаров, достичь более глубокого его понимания и усвоения, а стандартные описания структур познакомят с элементами кристаллохимического анализа. Все задачи и упражнения разбиты по разделам, которые соответствуют темам учебного курса.

### Семестр 1

#### ***Тема 4 «Плотнейшие упаковки частиц в кристаллических структурах. Координационные числа и координационные многогранники».***

Плотнейшие упаковки равных шаров (ПШУ) имеют большое значение для кристаллохимии, поскольку они являются производными для многих важнейших структурных типов минералов. Все ПШУ построены из гексагональных плотноупакованных слоев, которые накладываются друг на друга так, что каждый шар касается трех шаров соседнего слоя (рис. 1). Число слоев, приходящихся на период ПШУ, перпендикулярный слою, называют слойностью упаковки -  $n$ . Наиболее простые и важные ПШУ – двухслойная гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ, рис. 4,а) и трехслойная кубическая плотнейшая упаковка (КПУ, рис.4б).

*Коэффициент упаковки* любой из ПШУ составляет:  $k = \pi / 3\sqrt{2} \approx 0,74048$ .

Во всех ПШУ присутствуют пустоты двух типов (рис. 5): окруженные 4 шарами (**тетраэдрические**) и 6 шарами (**октаэдрические**). На один шар ПШУ приходится две тетраэдрические пустоты и одна октаэдрическая. ПШУ – часто используемый способ наглядного описания простейших структур инертных газов, металлов и неорганических соединений. Например, в структуре Mg реализуется ГПУ, а в структуре NaCl – КПУ атомов Cl, где атомы Na занимают все октаэдрические пустоты.

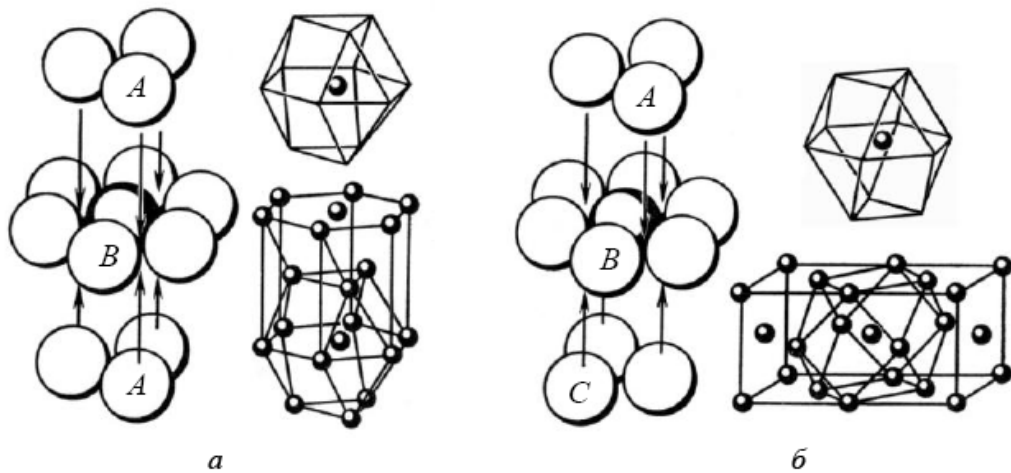


Рис. 8. Плотнейшие упаковки шаров: *a* – гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ) *ABAB...* и ее КП – гексагональный кубооктаэдр; *б* – кубическая плотнейшая упаковка (КПУ) *ABCABC...* и ее КП – архимедов кубооктаэдр.

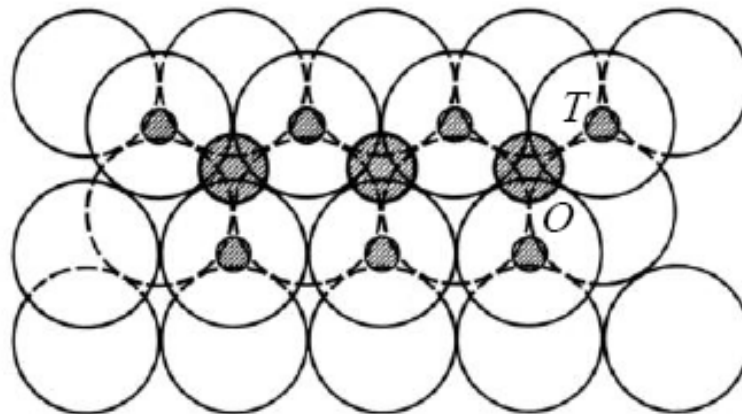


Рис. 8. Наложение двух слоев ПШУ с возникновением тетраэдрических (*T*) и октаэдрических (*O*) пустот.

Все ПШУ с  $n \geq 4$  являются комбинациями ГПУ и КПУ, например, четырехслойная – *ABAC...* Есть и другое обозначение: каждому слою, расположенному между одинаковыми слоями, присваивают букву «г», а между разными – букву «к». Тогда ГПУ и КПУ получают символы *ggg...* и *kkk...* соответственно, а четырехслойная упаковка – символ *kgkg*. Истинный период упаковки всегда соблюдается в трехбуквенной нотации, а в двухбуквенной он может быть либо равен истинному, либо в 2 или 3 раза меньше.

В любой ПШУ каждый шар имеет  $KЧ = 12$  и координационные полиэдры в виде кубооктаэдра (слой «к») или его гексагонального аналога (слой «г»). Во всех ПШУ на один шар приходится две *T*-пустоты и одна *O*-пустота, одинакова и плотность упаковки  $k = \pi / 3\sqrt{2} \approx 0,74048$ .

Все другие шаровые укладки уступают ПШУ по своему значению, так как меньше распространены в кристаллических структурах. Наибольшую значимость среди них имеет ОЦК с  $KЧ = 8 + 6$  и  $k = \pi\sqrt{3} / 8 \approx 0,6802$ , которая реализуется в структуре  $\alpha$ -железа. Дополнительная информация об ОЦК дана в табл. 3.



Таблица 5. Характеристики важнейших шаровых упаковок

| Характеристика                    | ГПУ   | КПУ (ГЦК)   | ОЦК                              |
|-----------------------------------|---|---|----------------------------------|
| Пр. гр.                           | $R\bar{6}_3/mmc$  | $Fm\bar{3}m$  | $Im\bar{3}m$                     |
| Параметры ячейки                  | $a = 2r_{ш},$<br>$c = 4r_{ш}\sqrt{2/3}$                   | $a = 2\sqrt{2}r_{ш}$                                      | $4r_{ш}/\sqrt{3}$                |
| Шаров в ячейке                    | 2   | 4   | 2                                |
| Плотность укладки                 | $\pi / 3\sqrt{2} \approx 0,7405$                          | $\pi / 3\sqrt{2} \approx 0,7405$                          | $\pi\sqrt{3} / 8 \approx 0,6802$ |
| Координаты шаров                  | 2/3, 1/3, 1/4;<br>1/3, 2/3, 3/4                           | 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0;<br>1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0         | 0, 0, 0;<br>1/2, 1/2, 1/2        |
| КЧ                                | 12  | 12  | 8                                |
| Координационный полиэдр           | Гексагональный кубооктаэдр                                | Архимедов кубооктаэдр                                     | Куб                              |
| Число пустот на один шар          | 1 <i>O</i> -пустота и 2 <i>T</i> -пустоты                 | 1 <i>O</i> -пустота и 2 <i>T</i> -пустоты                 | 6 <i>T</i> -пустот (искаженных)  |
| Радиусы пустот (в долях $r_{ш}$ ) | 0,225 ( <i>T</i> -пустота),<br>0,414 ( <i>O</i> -пустота) | 0,225 ( <i>T</i> -пустота),<br>0,414 ( <i>O</i> -пустота) | 0,291                            |
| Обозначения                       | <i>АВАВ...</i><br><i>gggg...</i>                          | <i>АВСАВС...</i><br><i>kkkk...</i>                        | —                                |

Примечание. ГПУ – гексагональная плотнейшая упаковка, КПУ (ГЦК)– кубическая плотнейшая упаковка (гранцентрированная кубическая), ОЦК – объемноцентрированная кубическая

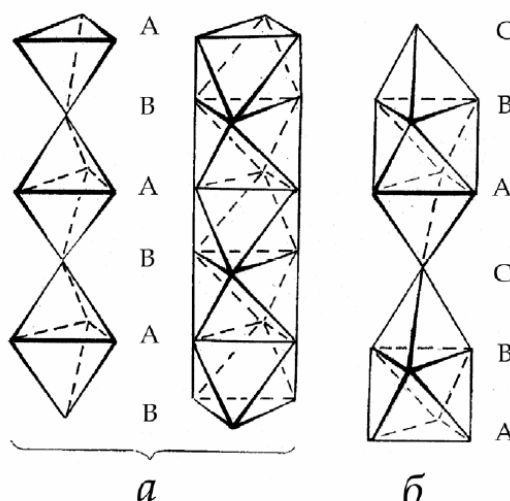


Рис.10. Схема расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот вдоль осей 3-го порядка в гексагональной (а) и кубической (б) плотнейших упаковках

Для описания атомного строения кристалла в кристаллохимии прибегают к приему разбиения полной картины на отдельные фрагменты. Наибольшую роль при таком разбиении структуры придают непосредственному, ближайшему координационному окружению каждой из атомных частиц. Этот подход использует два основных понятия - **координационный полиэдр** и **координационное число**.

Координационный полиэдр (**КП**) получается, если соединять прямыми линиями центры атомов, составляющих ближайшее окружение некоторого данного атома. Координационным числом (**КЧ**) называется число ближайших

соседей данного атома. Если речь идет о КЧ иона, то имеется в виду число ближайших ионов другого знака.

В плотнейших шаровых упаковках встречаются КЧ-12 (КП - кубооктаэдр), 6 (октаэдр), 4 (тетраэдр), 3 (треугольник), 2 (гантель). В реальных кристаллических структурах, помимо этих распространенных КЧ и КП, встречаются и другие: 12 (икосаэдр), 8 (куб), 6 (тригональная призма), 4 (квадрат) и др. Так, ближайшее окружение атомов Са в структуре СаО и СаСО<sub>3</sub> октаэдрическое (КЧ=6), кубическое окружение (КЧ=8) характеризует координацию Са в флюорите СаF<sub>2</sub>, Са в перовските СаTiO<sub>3</sub> имеет КЧ=12 (кубооктаэдр), Са в гелените СаAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> имеет КЧ=8 и КП - тетрагональная Архимедова антипризма (скрученный куб), а в гранате гроссуляре СаAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> также КЧ = 8, но КП - додекаэдр. Ряд часто встречающихся КП приведен на рис.7.

Чаще всего встречающиеся в кристаллах КП имеют только треугольные и четырехугольные грани. Однако для структур интерметаллидов известны КП с шести- и восьмиугольными гранями. Правильные КП встречаются обычно в кристаллических структурах простых и бинарных веществ с высокой симметрией. Для сложных соединений с низкосимметричными структурами более характерны искаженные КП с различной степенью искажения, которое вызывается конкретными условиями взаимной упаковки разных атомных комплексов в кристалле.

Между КЧ разных атомов в гетероатомных кристаллах существуют простые связи. Для бинарного кристалла типа M<sub>k</sub>X<sub>l</sub> справедливо следующее соотношение:  $k \text{ КЧ}(M) = l \text{ КЧ}(X)$

Например, во флюорите СаF<sub>2</sub> КЧ(Са)=8, а КЧ(F)=4 (тетраэдр), в рутиле TiO<sub>2</sub> КЧ(Ti)=6 (искаженный октаэдр), а КЧ(O)=3 (искаженный треугольник), в корунде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КЧ(Al)=6 (октаэдр), а КЧ(O) =4 (тетраэдр) и т. д. Если в структуре имеется две или более позиций одного и того же атома, то можно говорить о среднем, которое может принимать и дробное значение. Например, в котунните PbCl<sub>2</sub> КЧ(Pb)=9, откуда следует, что КЧ(Cl)=4,5. Действительно, Cl в котунните занимает две различные позиции в отношении 1:1, одна из них имеет КЧ=4 (тетраэдр), другая – КЧ=5.

В более общем виде для кристалла с формулой  $M_k^p N_m^q \dots X_l^r$ , где верхние индексы обозначают КЧ, а нижние - стехиометрические коэффициенты, выполняется соотношение:  $pk + qm + \dots = rl$

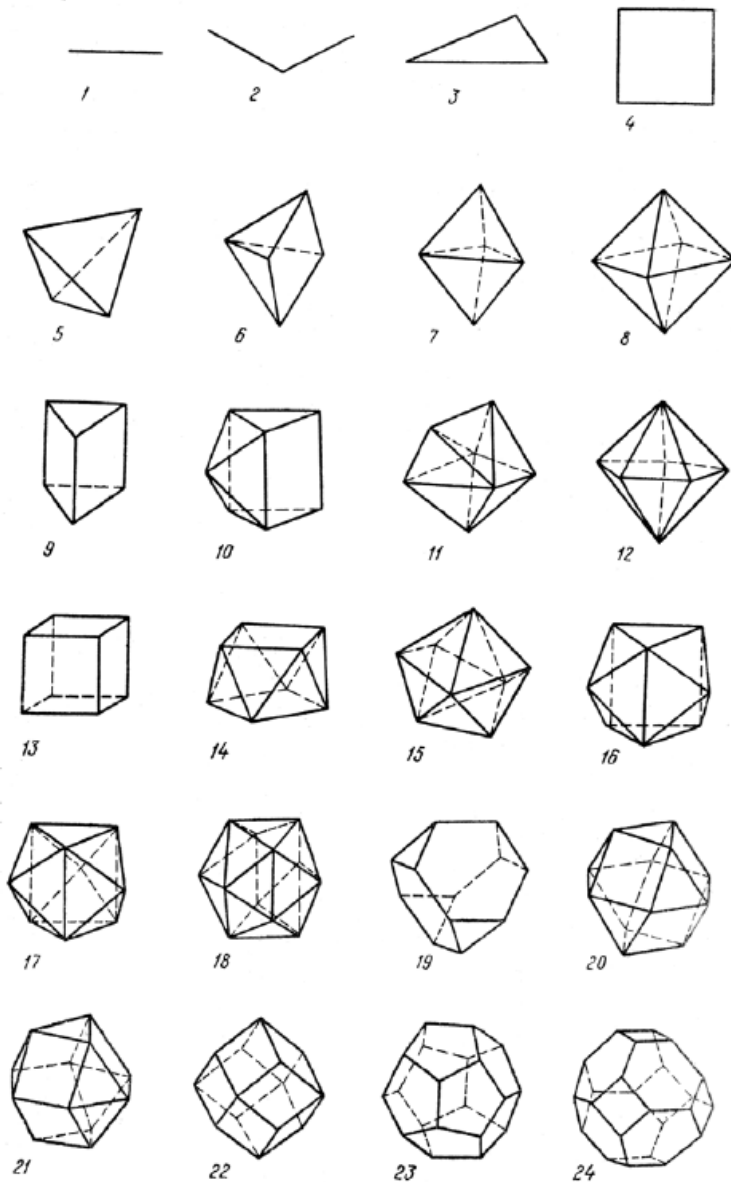


Рис. 11. Различные типы координационных полиэдров: 1 - гантель, КЧ=1; 2 - уголок, КЧ = 2; 3 - треугольник, КЧ=3; 4 - квадрат, КЧ = 4; 5 - тетраэдр, КЧ = 4; 6 - тетрагональная пирамида, КЧ=5; 7-тригональная бипирамида, КЧ=5; 8 - октаэдр, КЧ = 6; 9 - тригональная призма, КЧ = 6; 10 - одношапочная тригональная призма, КЧ = 7; 11 - семивершинник, КЧ = 7; 12 - пентагональная бипирамида, КЧ = 7; 13 - куб, КЧ = 8; 14 -квадратная антипризма (свернутый куб), КЧ = 8; 15 - тригональный додекаэдр, КЧ=8; 16 - двухшапочная призма, КЧ = 8; 17 - трехшапочная тригональная призма, КЧ = 9; 18-икосаэдр, КЧ=12; 19 - притупленный (лавесовский) тетраэдр, КЧ=12; 20 - кубооктаэдр, КЧ=12; 21 - гексагональный кубооктаэдр, КЧ=12; 22 - ромбододекаэдр, КЧ=14; 23 - пентагондодекаэдр, КЧ = 20; 24 - притупленный октаэдр, КЧ = 24.

### **Тема 3 «Основные типы изоморфизма и полиморфных превращений кристаллических веществ».**

**Изоморфизмом** называется взаимное замещение атомов (или их групп) разных химических элементов в эквивалентных позициях кристаллической структуры. Изоморфизм приводит к образованию *смешанных кристаллов*, состав которых в определенных пределах изменяется непрерывно и постепенно. У термина «смешанный кристалл» имеются еще два синонима, используемых чаще. Один из них — *изоморфная смесь* — встречается в основном в минералогической и геохимической литературе. Второй — *твердый раствор* замещения — широко употребляется в физической химии и физике твердого тела. Содержание указанных терминов совпадает не полностью. Так, понятия «изоморфизм» и «изоморфная смесь» включают в себя и те сложные случаи замещения, когда бывает трудно указать, какие именно компоненты образуют смешанный кристалл.

Изоморфизм делится на два типа: *изовалентный* и *гетеровалентный*. Наиболее легко реализуется изовалентный изоморфизм — замещение одних атомов другими происходит без изменения общего числа атомов в структуре. Например, в группе оливинов — фаялит  $\text{Fe}_2[\text{SiO}_2]$  и форстерит  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_2]$ , где  $2\text{Fe}^{2+}$  замещаются на  $2\text{Mg}^{2+}$ .

Гетеровалентный изоморфизм наблюдается в тех случаях, когда имеется возможность компенсации зарядов. Такая компенсация может осуществляться несколькими путями. *Сопряженная замена*. Например, в полевых шпатах — альбите  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  и анортите  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , где замещение  $\text{Na}^+$  на  $\text{Ca}^{2+}$  сопровождается заменой  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  точнее, группы  $[\text{SiO}_2]^{4-}$  на близкую по размерам группу  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ; или в другой паре — гематите  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и ильмените  $\text{FeTiO}_3$ , где  $2\text{Fe}^{3+}$  замещаются на  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ .

*Изоморфизм с заполнением пространства*. В этом случае компенсация зарядов достигается либо вхождением в вакантные позиции дополнительных атомов (групп атомов), либо удалением (вычитанием) отдельных атомов (или групп) с образованием вакансий. В первом случае баланс валентностей достигается за счет *атома-компенсатора* с дополнительной (большей или меньшей) валентностью, во втором — за счет удаления избыточных зарядов или привноса недостающих зарядов в те или иные позиции структуры. В качестве примера изоморфного замещения с компенсацией валентности с помощью дополнительного иона в вакантной позиции можно привести  $\text{CaF}_2$  и  $\text{LnF}_3$ , где замена  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Ln}^{3+}$  сопровождается вхождением в структуру иона  $\text{F}^-$ . Примером замещений с образованием в качестве компенсаторов валентности вакансий могут служить минералы из группы слоистых

силикатов: тальк  $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$  и пиррофиллит  $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ , где  $3Mg^{2+}$  замещаются на  $2Al^{3+}$  и одна позиция остается вакантной.

Суммируя все сказанное, можно более точно сформулировать определение явления изоморфизма: *изоморфизм — это взаимное замещение химических элементов в кристаллических структурах, т. е. образование смешанных кристаллов, обусловленное близостью объемных размеров структурных единиц и их химической природы.*

**Полиморфизмом** называется существование различных кристаллических структур одного и того же вещества при разных термодинамических условиях. Например, при высокой температуре ZnS стабилен в гексагональной структуре вюртцита, при низкой — в кубической сфалеритовой. Низкотемпературная форма HgS — тригональная киноварь.

Под полиморфным переходом понимают структурное превращение, происходящее при изменении интенсивных параметров состояния (температуры, давления, электрических или других силовых полей). Различные кристаллические фазы одного вещества называются *полиморфными модификациями*. Равновесно могут сосуществовать согласно правилу фаз не более трех полиморфных модификаций. Обычно же одна из фаз является термодинамически стабильной при данных условиях, остальные — метастабильные.

Полиморфная модификация имеет поле стабильности на фазовой диаграмме в  $P$ — $T$  координатах, и ее линии равновесия с другими модификациями или с расплавом и паром могут быть определены экспериментально или рассчитаны теоретически, если известны термодинамические свойства фаз, находящихся в равновесии. Полиморфные превращения можно классифицировать *по структурному признаку*, выделяя несколько типов превращений: переходы, в которых *не затронута первая координационная сфера* вокруг атомов, и *переходы с ее изменением*.

К примеру, при переходе от ромбической модификации серы к моноклинной, структуры, которых образованы восьмичленными кольцами из атомов S, изменяется лишь их взаимное расположение.

К этому же типу относятся и полиморфные превращения  $TiO_2$ . Во всех четырех известных модификациях этого соединения атомы Ti окружены по октаэдру шестью атомами кислорода, образующими в их структурах плотнейшие упаковки, половина октаэдрических пустот которых заполнена атомами Ti. Структуры модификаций  $TiO_2$  различаются слойностью плотнейших упаковок и мотивами заполнения октаэдрических пустот (рис. 6.94): в структуре рутила — гексагональная плотнейшая упаковка, анатаза — кубическая, брукита — четырехслойная; в четвертой, синтетической

модификации, так же как в рутиле, — гексагональная упаковка. Однако если в рутиле Ti-октаэдры выстроены в прямолинейные колонки, то в остальных они зигзагообразны (см. рис 13).

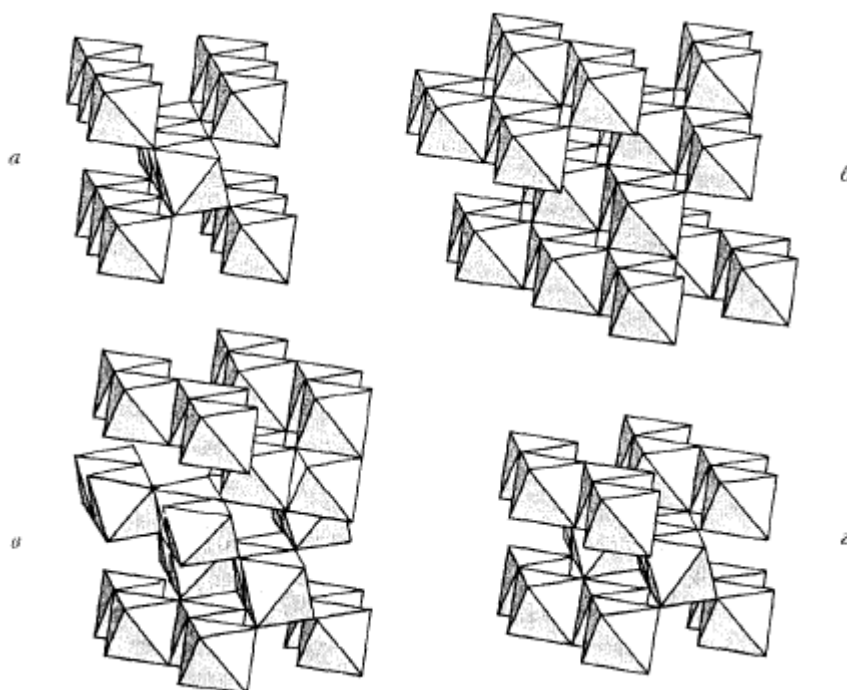


Рис. 13. Полиморфные модификации  $\text{TiO}_2$  : а — рутил, б — анатаз, в — брукит, г — синтетическая

*Примерные контрольные вопросы по теме:*

1. К каким типам полиморфных переходов относятся следующие структурные превращения: а-кварц – в-кварц – тридимит – кристобалит – стишовит?
2. Увеличивается или уменьшается симметрия при образовании сверхструктур?
3. В чем заключаются структурные причины повышения симметрии более высокотемпературных полиморфных модификаций?
4. Как влияет давление на структуры полиморфных модификаций?
5. Опишите возможные схемы гетеровалентных замещений без изменения общего числа атомов в элементарной ячейке.
6. Опишите два основных вида гетеровалентных замещений с изменением числа атомов в ячейке. Насколько принципиально они отличаются друг от друга?
7. Укажите основные эмпирические правила изоморфизма.
8. Кто должен легче входить в чужую кристаллическую структуру:  $\text{Na}^+$  в сильвин, или  $\text{K}^+$  в галит? Обоснуйте ответ.
10. В чем заключается эффект влияния микропримеси?

11. Какие два фактора обеспечивают типы диаграмм состояния изоморфной смеси?

#### Практическое задание 4

##### Виды плотнейших упаковок

*Примеры решения типовых задач по теме:*

**Задача 1.** Определить слойность плотнейшей упаковки шаров ...гжгк...

**Решение.** Произвольно обозначим первые два слоя упаковки разными буквами, например, *A* и *B* (в соседних слоях шары не могут лежать один над другим), тогда для третьего слоя придется использовать букву *C*, т.к. слой «к» должен иметь разных соседей, как в кубической (трехслойной) плотнейшей упаковке *ABCABC...* Рассуждая дальше, получим последовательность *ABCBAVCB...*, которая отвечает четырехслойной упаковке.

**Задача 2.** Определить формулу тройного соединения, где атомами *A* и *B* соответственно заняты четверть тетраэдрических и половина октаэдрических пустот плотнейшей упаковки, образованной атомами *C*.

**Решение.** Известно, что в любой плотнейшей упаковке шаров на один шар упаковки приходится две тетраэдрических и одна октаэдрическая пустота. Если в ячейке тройного соединения находятся *n* атомов *C*, то числа атомов *A* и *B* будут равны  $2n/4$  и  $n/2$  соответственно, откуда состав соединения (на ячейку) будет  $A_{2n/4}B_{n/2}C_n$ . Умножив стехиометрические коэффициенты на 2 и сократив на общий множитель *n*, получаем окончательную формулу  $ABC_2$ .

**Задача 3.** В структуре соединения  $A_mB_nO_p$  атомы кислорода окружают атомы *A* по тетраэдру, а атомы *B* – по октаэдру. Определить формулу соединения, если в ближайшей координационной сфере кислорода – один атом *A* и три атома *B*.

**Решение.** Вначале определим координационные числа (КЧ) по названным в условии задачи координационным полиэдрам: тетраэдру (КЧ = 4) и октаэдру (КЧ = 6). Теперь мы знаем окружение каждого атома и можем составить попарные соотношения между ними, которые выражают равенства чисел химических связей между этими атомами, посчитанные с обеих сторон (*локальные координационные балансы*). Так как атомы *A* окружены 4 атомами кислорода, а в окружение атома кислорода входит только один атом *A*, получаем:  $4m = 1p$ , откуда  $m = p/4$ . Для атомов *B* и *O* аналогично получится  $6n = 3p$  и далее находим  $n = p/2$ . Подставляя выражения для коэффициентов *m* и *n* в формулу, получаем  $A_{p/4}B_{p/2}O_p$ , а умножая на 4 и деля на *p*, имеем окончательный ответ:  $AB_2O_4$ .

**Задача 4.** В структуре соединения  $KMg(BO_3)$  атомы калия и магния окружены атомами кислорода октаэдрически, бора – по треугольнику, а окружение всех атомов кислорода одинаково. Какова координация атомов кислорода? Соблюдается ли в структуре второе правило Полинга?

**Решение.** Из условия задачи следует, что атомы калия, магния и бора имеют КЧ = 6, 6 и 3 соответственно. Теперь можно воспользоваться локальными координационными балансами, чтобы узнать, сколько катионов какого сорта

входит в окружение каждого атома кислорода. Обозначив числа атомов К, Mg и В вокруг атома кислорода как  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно, записываем три уравнения локальных координационных балансов, которые будут очень простыми:  $6x = 3y$ ,  $6y = 3z$ ,  $3z = 3x$ . Отсюда получаем, что координационная сфера атома кислорода состоит из  $2K+2Mg+1B$ . Для проверки выполнимости второго правила Полинга (сумма валентных усилий катионов, сходящихся на анионе, равна его заряду) сначала рассчитаем валентные усилия катионов, равные отношению их заряда и КЧ.

Тогда получаем, что  $s(K^+) = 1/6$ ,  $s(Mg^{2+}) = 2/6 = 1/3$  и  $s(B^{3+}) = 3/3 = 1$ . Суммируя валентные усилия катионов вокруг кислорода (с учетом их количества в его окружении), имеем:  $2 \cdot 1/6 + 2 \cdot 1/3 + 1 \cdot 1 = 2$ , т.е. второе правило Полинга выполняется точно.

#### *Задачи для самостоятельных и тестовых заданий*

**Задача 5.** Выделив ячейку Браве в кубической плотнейшей упаковке (КПУ) и гексагональной плотнейшей упаковке (ГПУ), показать, сколько октаэдрических и тетраэдрических пустот приходится на один шар плотнейшей упаковки. Записать координаты центров шаров и пустот обоих типов, выбрав начало координат в центре шара.

**Задача 6.** Выразить объемы ячеек Браве через радиусы равновеликих шаров, образующих плотные упаковки: а) ОЦК, б) ГЦК, в) ГПУ.

**Задача 7.** Показать, чему равна слойность плотнейшей упаковки, заданной последовательностью: 1) ...ккгг...; 2) ...гккк...

**Задача 8.** Одинаковы ли слойности следующих упаковок: 1) ...ггк... и ...ккг...; 2) ...гггк... и ...кккг...; 3) ...ггкк... и ...ккгк...?

**Задача 9.** Показать, что слойность упаковок ...ггкк... и ...гггккк... одинакова. Чему она равна?

**Задача 10.** Какие из следующих шестислойных ПШУ плотнейшая шаровая упаковка эквивалентны друг другу: 1)...АВАВАС...; 2)...АВСАСВ...; 3)...АВАСВС...; 4)...АВАВСВ...

**Задача 11.** Определить, сколько различных упаковок описывают символы: ...АВАВАС..., ...АВСАСАВ..., ...АВСАСВС..., ...АВАВСАВ..., ...АВСАВСВ...

**Задача 12.** Обосновать, почему в плотноупакованной структуре с КПУ могут быть заняты все  $T$ -пустоты, а в ГПУ – только половина.

**Задача 13.** Определить формулу герцинита, если в его структуре атомы кислорода образуют КПУ, в которой атомы Al занимают  $1/2$   $O$ -пустот, а атомы Fe –  $1/12$   $T$ -пустот.

**Задача 14.** В структуре хлорида калия и олова ионы  $K^+$  и  $Cl^-$  совместно образуют КПУ, а катионы  $Sn^{4+}$  занимают  $1/8$   $O$ -пустот. Найти формулу хлорида.

**Задача 15.** В структуре вольфрамата бария атомы Ba и O образуют ГПУ, а «ионы»  $W^{6+}$  занимают  $1/6$   $O$ -пустот. Найти формулу соединения.

**Задача 16.** Определить формулу двойного оксида стронция и рения, если в его структуре атомы кислорода и часть атомов стронция образуют единую 8-слойную ПШУ, в которой «катионы»  $Re^{7+}$  и вторая часть атомов Sr занимают  $1/8$  и  $1/16$   $O$ -пустот соответственно.



**Задача 17.** В структуре оксофторида меди и железа атомы O и F образуют КПУ, ионы  $\text{Cu}^{2+}$  занимают 1/2 октаэдрических пустот, а ионы  $\text{Fe}^{3+}$  – 1/8 тетраэдрических. Определить формулу соединения.

**Задача 18.** В структуре оксофторида лития и ниобия атомы O и F совместно образуют ГПУ, в которой атомы  $\text{Li}^+$  занимает треть, а  $\text{Nb}^{5+}$  – 1/6 октаэдрических пустот. Найти формулу соединения.

**Задача 19.** В структуре искорита ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  занимают 3/5 O-пустот КПУ из атомов кислорода, а Si и половина ионов  $\text{Fe}^{3+}$  заполняют равное количество T-пустот. Определить формулу минерала.

**Задача 20.** В простом веществе КЧ атомов равно двум. Каким может быть геометрический характер структуры? Назвать известные структурные типы.

**Задача 19.** В структуре соединения с формулой  $\text{AX}_2$  КЧ атомов A равно двум. Определить геометрический характер структуры? Что можно сказать о типах химической связи?

**Задача 21.** КЧ атомов в структуре простого вещества равно 3. Каким может быть геометрический характер структуры? Назвать структурные типы.

**Задача 22.** Какой геометрический характер и какой тип связи можно предположить у кристалла простого вещества, если КЧ атомов равно 8, а КМ – куб?

**Задача 23.** Какой геометрический характер структуры можно предположить для кристаллов простого вещества, если КЧ атомов равно 12, а КМ – кубоктаэдр? Назвать структурные типы.

**Задача 24.** Определить индексы в формуле соединения  $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$ , в координационной структуре которого атомы A и B тетраэдрически координированы атомами X, которые в свою очередь тетраэдрически окружены 2A и 2B.

**Задача 25.** В структуре соединения  $\text{A}_m\text{B}_n\text{Cl}_p$  атомы хлора образуют вокруг атомов A тетрагональную призму, а вокруг атомов B – квадрат. Найти простейшую формулу, если атомы хлора связаны с четырьмя атомами A и одним B.

**Задача 26.** Определить формулы двойного оксида циркония-скандия и оксонитрида циркония, если они имеют структуру типа флюорита с вакансиями в 1/7 позиций анионов.

**Задача 27.** Двойной оксид магния и марганца(IV) имеет структуру типа NaCl с вакансиями в 1/8 катионных позиций, причем четверть атомов кислорода и все катионы сохраняют первоначальную координацию. Определить формулу и КЧ остальных атомов кислорода.

**Задача 28.** Нитрид-фторид магния имеет структуру типа NaCl с вакансиями в 1/4 позиций атомов магния, причем катионы сохраняют первоначальную координацию. Определить формулу и КЧ анионов, если  $KЧ(N) > KЧ(F)$ .

**Задача 29.** В гранате  $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$  все атомы Al окружены атомами кислорода по октаэдру, Ca – по тетрагональной антипризме. Какова координация атомов кислорода? Соблюдается ли второе правило Полинга?

**Задача 30.** В структуре топаза  $Al_2[SiO_4](F,OH)_2$  координация всех атомов Al одинакова ( $KЧ = 6$ ). Определить КЧ кислорода и добавочных анионов, если в этой структуре соблюдается второе правило Полинга. Сколько добавочных анионов входит в координационную сферу алюминия?

**Задача 31.** В структуре кольцевого силиката берилла атомы Al окружены атомами O по октаэдру, атомы Be – по тетраэдру. Координационное число всех концевых атомов кислорода одноэтажного шестичленного кольца равно 3. Определить формулу берилла.

**Задача 32.** В слоистой структуре серпентина  $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$  «активные» атомы кислорода кремнекислородной сетки вместе с группами OH создают одинаковое октаэдрическое окружение вокруг атомов Mg. Исходя из формулы минерала и второго правила Полинга, определить КЧ анионов.

### ***Тема «Симметрия структуры кристаллов, решетки Браве. Элементы симметрии кристаллических структур»,***

Структура любого кристаллического вещества может быть отнесена по своей трехмерной периодичности к одной из 14 геометрических схем (14 решеток Бравэ). Выбрать ячейку Бравэ означает определить тип решетки Бравэ структуры, т. е. указать сингонию и комплекс трансляций (способ центрировки) ячейки.

Пространственная решетка – своеобразный элемент симметрии, задающий и осуществляющий повторяемость эквивалентных точек кристаллического пространства в трех некопланарных направлениях

Стандартной ячейкой решетки является элементарная (примитивная) ячейка, построенная на трех кратчайших некопланарных трансляциях. Однако форма элементарной ячейки не всегда отражает главные элементы симметрии кристалла, т. е. его сингонию. Например, существуют ромбические кристаллы, элементарная ячейка которых косоугольная (моноклинная или даже триклинная). Чтобы обойти это, приходится допускать непримитивные ячейки, наложив на их выбор некоторые условия (условия Браве), дающие однозначное решение. Вот эти условия:

1) форма ячейки должна соответствовать сингонии кристалла (ребра ячейки параллельны особым направлениям);

2) число прямых углов между ребрами ячейки должно быть максимальным;

3) с учетом первых двух условий объем ячейки должен быть минимальным.

Этим условиям кроме 6 примитивных ячеек, характерных для каждой сингонии (с учетом тождественности форм тригональной и гексагональной ячеек), удовлетворяют еще 8 центрированных ячеек. В сумме это дает 14 ячеек, которые получили название **ячейки Браве**, а соответствующие им решетки – **решетки Браве**. Ячейки Браве, виды их центрировки и правила выбора осей даны на рис. 1 и в табл. 1 и 2. Форма и параметры каждой ячейки Браве строго соответствуют симметрии кристалла.

Нужно иметь в виду, что в научной литературе ячейки Браве часто просто называют «элементарными ячейками», что создает путаницу, так как эти термины совпадают только в случае примитивных ячеек Браве.

Таблица 1. Семь сингоний и четырнадцать ячеек Браве.

| Сингония                       | Ячейки Браве                             | Оси симметрии   | Параметры ячейки  |
|--------------------------------|--|---|---|
| Триклинная ( <i>a</i> )        | <i>P</i>                                 | Нет осей симметрии                                      | $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$  |
| Моноклинная ( <i>m</i> )       | <i>P, C</i>                              | Одна ось $C_2 \perp b$                                  | $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$  |
| Ромбическая ( <i>o</i> )       | <i>P, I, C</i><br>( <i>A</i> ), <i>F</i> | $C_2(\sigma_x) \perp C_2(\sigma_y) \perp C_2(\sigma_z)$ | $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   |
| Тетрагональная ( <i>t</i> )    | <i>P, I</i>                              | Одна ось $C_4 \parallel c$                              | $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  |
| Тригональная (Ромбоэдрическая) | <i>P, R</i><br>( <i>R</i> )              | Одна ось $C_3 \parallel c$                              | $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$<br>( $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ) |
| Гексагональная ( <i>h</i> )    | <i>P</i>                                 | Одна ось $C_6 \parallel c$                              | $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$   |
| Кубическая ( <i>c</i> )        | <i>P, I, F</i>                           | 4 оси $C_3$ вдоль объемных диагоналей куба              | $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   |

Таблица 2. Типы ячеек (параллелепипедов) Браве.

| Тип ячейки               | Число узлов | Координаты узлов  | Обозначение                      |
|--------------------------|-------------|---|----------------------------------|
| Примитивная              | 1           | 0 0 0   | <i>P</i>                         |
| Базо(боко)центрированная | 2           | 0 0 0; $1/2 \ 1/2 \ 0$ ( $0 \ 1/2 \ 1/2, 1/2 \ 0 \ 1/2$ ) | <i>C</i> ( <i>A</i> , <i>B</i> ) |
| Объемноцентрированная    | 2           | 0 0 0; $1/2 \ 1/2 \ 1/2$                                  | <i>I</i>                         |
| Ромбоэдрическая          | 3           | 0 0 0; $1/3 \ 2/3 \ 2/3; 2/3 \ 1/3 \ 1/3$                 | <i>R</i>                         |
| Гранеццентрированная     | 4           | 0 0 0; $0 \ 1/2 \ 1/2; 1/2 \ 0 \ 1/2; 1/2 \ 1/2 \ 0$      | <i>F</i>                         |

| Сингония       | Тип решетки        |                                 |                              |                            |   |
|----------------|--------------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------|---|
|                | примитивная<br>$P$ | базоцентрированная<br>$C(A, B)$ | объемноцентрированная<br>$I$ | гранецентрированная<br>$F$ | дважды объемноцентрированная (ромбоэдрическая)<br>$R$ |
| Тригональная   |                    |                                 |                              |                            |   |
| Моноклининая   |                    |                                 |                              |                            |   |
| Ромбическая    |                    |                                 |                              |                            |   |
| Тетрагональная |                    |                                 |                              |                            |   |
| Гексагональная |                    |                                 |                              |                            |   |
| Кубическая     |                    |                                 |                              |                            |   |

Рис. 1. Ячейки Браве (см. табл. 4 и 5)

Отдельно нужно сказать о ромбоэдрической ячейке Браве. Часто под ней подразумевается **примитивная ромбоэдрическая ячейка** (обозначается символом  $P$ ) с параметрами  $a_R = b_R = c_R$ ,  $\alpha_R = \beta_R = \gamma_R \neq 90^\circ$ . Однако более полно условиям Браве удовлетворяет гексагональная установка ромбоэдрической ячейки, содержащая два дополнительных узла решетки, делящих длинную объемную диагональ гексагональной ячейки на три равные части (**дважды центрированная гексагональная ячейка** с символом  $R$ ) и имеет параметры  $a_H = b_H \neq c_H$ ,  $\alpha_H = \beta_H = 90^\circ$ ,  $\gamma_H = 120^\circ$ . Связь между векторами обеих ячеек (рис. 2) дается соотношениями:  $\mathbf{a}_H = \mathbf{a}_R - \mathbf{b}_R$ ,  $\mathbf{b}_H = \mathbf{b}_R - \mathbf{c}_R$ ,  $\mathbf{c}_H = \mathbf{a}_R + \mathbf{b}_R + \mathbf{c}_R$ .

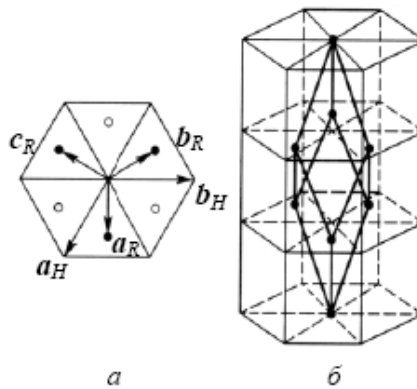


Рис. 2. Связь между примитивной ромбоэдрической и дважды центрированной гексагональной ячейками:  $a$  – план;  $b$  – аксонометрия

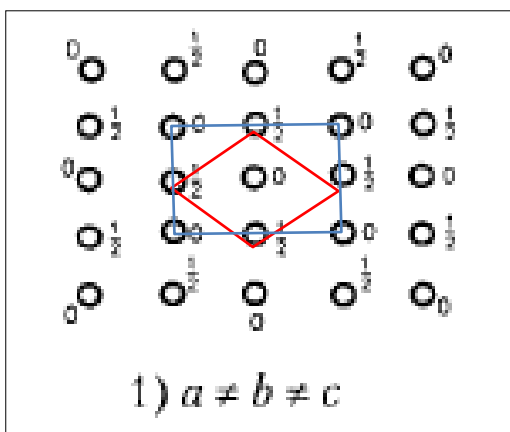
Структура любого кристаллического вещества может быть отнесена по своей трехмерной периодичности к одной из 14 геометрических схем (14 решеток Бравэ). Выбрать ячейку Бравэ означает определить тип решетки Бравэ структуры, т. е. указать сингонию и комплекс трансляций (способ центрировки) ячейки.

Отметим, что нельзя смешивать понятия «кристаллическая структура» и «кристаллическая решетка». Первый термин относится к реальной картине атомного строения кристалла, второй - к геометрическому образу, описывающему трехмерную периодичность в размещении атомов (или иных частиц) в кристаллическом пространстве. Различие между ними вытекает хотя бы из того, что существует огромное количество разнообразных кристаллических структур, которым соответствует всего лишь 14 решеток Бравэ. Необходимым следствием этого является то, что одна и та же ячейка Бравэ может описывать различные на первый взгляд кристаллические структуры.

## Практическое занятие 7, 8

### Тема «Определение типа решетки Браве по изображенной проекции»

**Задача 1.** Определить тип решетки Браве по изображенной проекции (рис. 3.1), учитывая приведенные соотношения параметров  $a, b$  и  $c$ . Ось  $Z$



всюду перпендикулярна плоскости чертежа; высоты узлов показаны в долях вертикальной трансляции  $T_c$  (нулевая высота не отмечается)

**Решение.** Параметры решетки:  $a \neq b \neq c$ , указывают на решетку низших категорий: триклинная, моноклинная или ромбическая. На рисунке присутствует дополнительный узел с координатами  $\frac{1}{2}$ , что приводит к центрировке объема или граней – непримитивной ячейке. Далее выделим решетку, согласно трем принципам Браве.

Получаем объемноцентрированную ромбическую  $I$ - решетку Браве.

**Задача 2.** Определить тип решетки Браве по изображенной проекции (рис. 3.1-12), учитывая приведенные соотношения параметров  $a, b$  и  $c$ . Ось  $Z$  всюду перпендикулярна плоскости чертежа; высоты узлов показаны в долях вертикальной трансляции  $T_c$  (нулевая высота не отмечается):

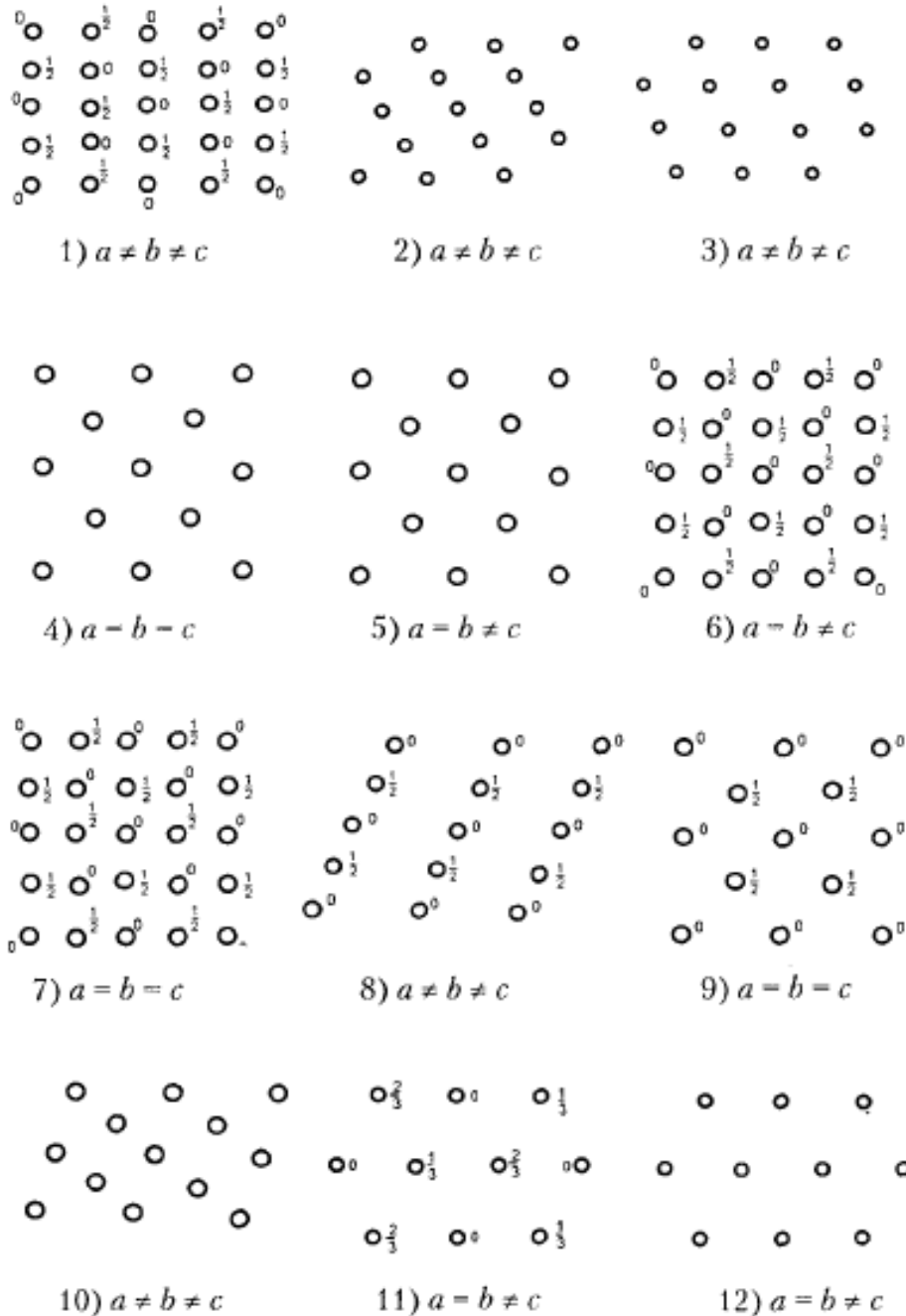


Рис.3. Горизонтальные проекции узлов решетки к задаче 1.

### ***Тема «Пространственные группы симметрии»***

Наличие 32 классов симметрии кристаллических многогранников показывает, что все многообразие, вся красота внешних форм кристалла подчиняется простым и строгим законам симметрии. Симметрия внутренней структуры кристаллов, расположения частиц (атомов, ионов, молекул) внутри кристаллов должна быть сложнее и богаче. Ведь внешняя форма кристаллов

ограничена, а кристаллическая решетка простирается бесконечно во все стороны пространства. Законы расположения частиц в кристаллах были установлены великим русским кристаллографом Е. С. Федоровым в 1891 г. Им было найдено 230 способов расположения частиц в пространственной решетке, 230 способов сочетания элементов симметрии друг с другом в кристаллических структурах — 230 пространственных групп симметрии. Пространственная группа представляет собой сочетание элементов симметрии, описывающее расположение частиц в кристаллах.

Законы симметрии дисконтинуума имеют свои особенности. Помимо описанных выше элементов симметрии (центр симметрии, плоскость симметрии, поворотные и инверсионные оси), в дискретной среде возможны и другие элементы симметрии, связанные с бесконечностью пространственной решетки и периодической повторяемостью в расположении частиц. Имеется и другое отличие. Если в кристаллических многогранниках элементы симметрии пересекаются в одной точке, то в пространственной решетке элементы симметрии периодически повторяются, то есть имеются серии взаимно параллельных осей, плоскостей и т.д. Рассмотрим новые виды симметрии, присущие только дисконтинууму. Их три: *трансляция, плоскость скользящего отражения и винтовая ось*.

*Трансляция* — это перенос всех частиц по параллельным направлениям в одну и ту же сторону на одинаковую величину. На рис. 4 показан симметричный бесконечный ряд фигурок (это могут быть какие-то группы атомов), расположение которых характеризуется единственным элементом симметрии — трансляцией, показанной стрелкой. Трансляция является простым элементом симметрии, присущим каждой пространственной решетке. Комбинация трансляции с плоскостью симметрии приводит к появлению плоскости скользящего отражения, сочетание трансляции с поворотной осью создает винтовую ось.

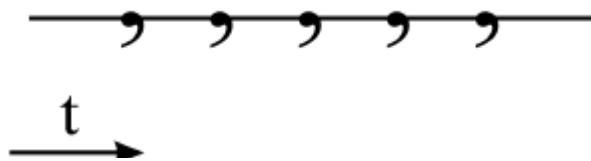


Рис. 4. Бесконечный ряд частиц с трансляцией  $t$

*Плоскость скользящего отражения* или *плоскость скольжения* — это такая плоскость, при отражении в которой как в зеркале с последующей трансляцией вдоль направления, лежащего в данной плоскости, на величину, равную половине периода идентичности для данного направления, совмещаются все точки тела. Под периодом идентичности, как и ранее, будем понимать расстояние между точками вдоль какого-то направления (например, периоды  $a$ ,  $b$ ,  $c$  в элементарной ячейке — это периоды идентичности вдоль координатных осей  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ). На рис. 5а показано расположение частиц, симметричных относительно плоскости симметрии, а на рис. 5б представлены частицы, расположенные симметрично относительно плоскости скольжения. На чертежах плоскость скольжения обозначается штриховой линией.

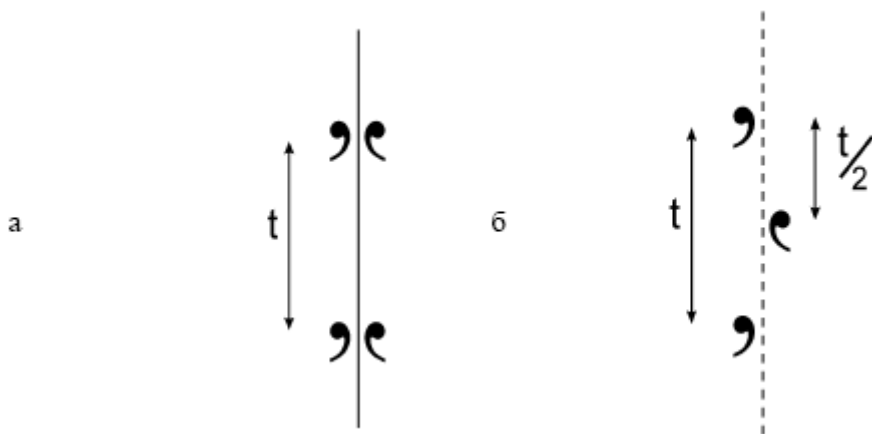


Рис. 5. Действие плоскости симметрии (а) и плоскости скольжения (б). В зависимости от вида трансляции различают пять типов плоскостей скольжения (табл. 3).

Таблица 3. Плоскости скользящего отражения.

| Обозначение плоскости скольжения | Направление трансляции                        | Величина трансляции   |
|----------------------------------|---|---|
| 1                                | 2   | 3   |
| a                                | $\bar{a}$ (вдоль [100])                       | $\frac{\bar{a}}{2}$   |
| b                                | $\bar{b}$ (вдоль [010])                       | $\frac{\bar{b}}{2}$   |
| c                                | $\bar{c}$ (вдоль [001])                       | $\frac{\bar{c}}{2}$   |
| n                                | Диагональ нецентрированной грани (типа <110>) | $\frac{\bar{a}+\bar{b}}{2}$ , или $\frac{\bar{a}+\bar{c}}{2}$ , или $\frac{\bar{b}+\bar{c}}{2}$ |
| d                                | Диагональ центрированной грани (типа <110>)   | $\frac{\bar{a}+\bar{b}}{4}$ , или $\frac{\bar{a}+\bar{c}}{4}$ , или $\frac{\bar{b}+\bar{c}}{4}$ |

*Винтовая ось* — это прямая, поворот вокруг которой на некоторый угол, соответствующий порядку оси, с последующей трансляцией вдоль оси на величину, кратную периоду идентичности  $t$ , совмещает точки тела. Обозначение винтовой оси в общем виде  $nS$ , где  $n$  характеризует порядок поворотной оси ( $n=1, 2, 3, 4, 6$ ),  $\frac{S}{n}t$  — величину трансляции вдоль оси. При этом  $S < n$ ,  $S$  — целое число, оно может принимать следующие значения  $S = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ .

Итак, для винтовой оси второго порядка трансляция составляет  $\frac{t}{2}$ , для винтовой оси третьего порядка наименьший перенос  $\frac{t}{3}$ .

Обозначение винтовой оси второго порядка будет  $2_1$ . Совмещение частиц произойдет после поворота вокруг оси на  $180^\circ$  с последующей трансляцией вдоль направления, параллельного оси, на  $\frac{t}{2}$ . Наименьший перенос для винтовой оси третьего порядка равен  $\frac{t}{3}$  — ось  $3_1$  (однако возможны оси с



переносом, кратным наименьшему. Поэтому возможна винтовая ось  $3_2$  с трансляцией  $\frac{2}{3}t$ . Оси  $3_1$  и  $3_2$  ( $\frac{2}{3}t$ ) ачают поворот вокруг оси на  $120^\circ$  по часовой стрелке с последующим переносом  $\frac{2}{3}t$ . Эти вин  $\frac{2}{3}t$  зые оси называются правыми. Если же поворот производить против часовой стрелки, то центовые оси симметрии называются левыми. При этом действие оси  $3_1$  правой тождественно действию оси  $3_2$  левой и  $3_2$  правой —  $3_1$  левой. Так же могут рассматриваться винтовые оси симметрии четвертого и шестого порядков: оси  $4_1$  и  $4_3$  оси  $6_1$  и  $6_5$ ,  $6_2$  и  $6_4$  могут быть правам и левыми. Действие осей  $2_1$ ,  $4_2$  и  $6_3$  не зависит от выбора направления вращения вокруг оси. Поэтому они являются нейтральными.

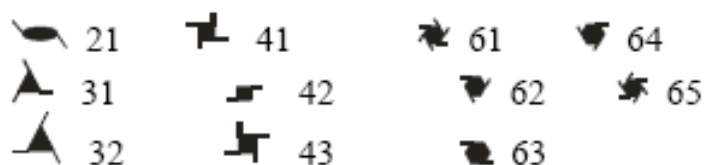


Рис. 6. Условные обозначения винтовых осей симметрии:

Операция трансляции четверной винтовой осью  $4_1$  показана на рис. 7. Видно, что для нее возможны трансляции  $T$ ,  $T/2$ ,  $3T/4$ , результаты которых показаны на правом рисунке точками. При этом поворот вокруг оси трансляции совершается по часовой стрелке. В первом случае осуществляется поворот вокруг оси на  $90^\circ$  и смещение на  $\frac{1}{4}$  трансляционного вектора, во втором — поворот на  $180^\circ$  со смещением, составляющим половину трансляции, и в третьем — поворот на  $270^\circ$  с трансляцией на  $\frac{3}{4}$  длины вектора  $\vec{T}$ .

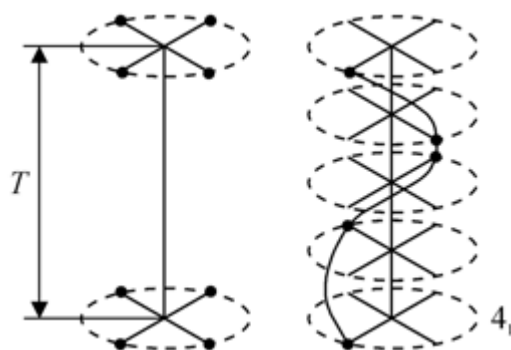


Рис. 7 Операции трансляции винтовой осью  $4_1$

Символ пространственной группы содержит полную информацию о симметрии кристаллической структуры. На первом-месте в символе пространственной группы ставится буква, характеризующая тип решетки Браве, то есть трансляционную симметрию:  $P$  — примитивная,  $C$  — базоцентрированная,  $I$  — объемноцентрированная,  $F$  — гранецентрированная. В ромбоэдрической сингонии на первом месте ставят букву  $R$ . Далее следуют одно, два или три числа или буквы, указывающие элементы симметрии в главных направлениях, аналогично тому, как это делается при составлении

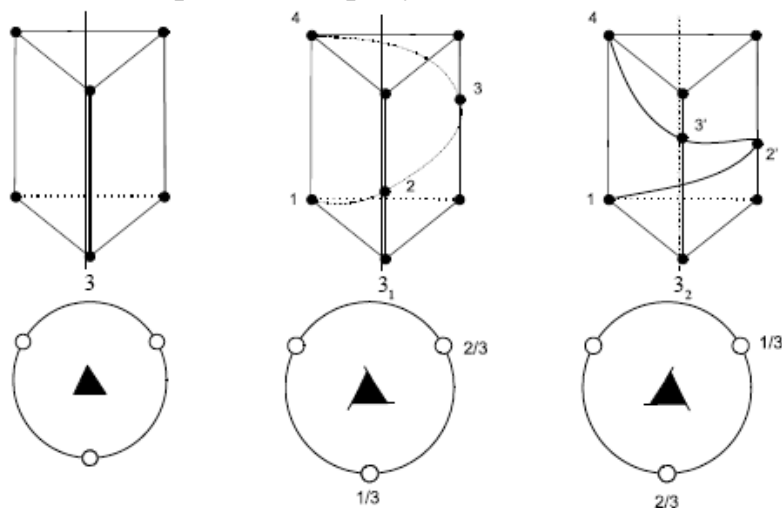
обозначения класса симметрии. Если в структуре в каком-нибудь из главных направлений одновременно располагаются и плоскости симметрии и оси симметрии, предпочтение отдается плоскостям симметрии, и в символ пространственной группы записываются плоскости симметрии. При наличии нескольких осей предпочтение отдается простым осям — поворотным и инверсионным, поскольку их симметрия является более высокой, чем симметрия винтовых осей. Имея символ пространственной группы, легко можно определить тип решетки Браве, сингонию ячейки, элементы симметрии в главных направлениях. Так, пространственная группа  $P4_2 / mnm$  характеризует примитивную ячейку Браве в тетрагональной сингонии (винтовая ось четвертого порядка  $4_2$  определяет тетрагональную сингонию). В главных направлениях расположены следующие элементы симметрии. С направлением  $[001]$  — оси  $Z$  совпадает винтовая ось  $4_2$ , которая перпендикулярна симметрии  $m$ . В направлениях  $[100]$  и  $[010]$  (оси  $X$  и  $Y$ ) расположена плоскость скользящего отражения типа  $n$ , в направлении  $[110]$  проходит плоскость симметрии  $m$ .

### Практическое задание 8

**Тема «Изображение проекции на горизонтальную плоскость разных типов решеток Браве»**

**Задача 1.** Изобразить на чертеже винтовую ось симметрии 2, 3, 4, и порядков.

**Пример решения** отображено на рисунке:



**Задача 2.** По заданным символам пространственных групп (табл.4) необходимо:

1. Определить элементы симметрии пространственной группы.
2. Проанализировать символ заданной пространственной группы.
3. Определить тип ячейки Браве.
4. Указать сингонию.
5. Определить элементы симметрии в главных направлениях.

Таблица 4. Варианты заданий

|              |            |            |              |              |        |          |
|--------------|------------|------------|--------------|--------------|--------|----------|
| 1            | 2          | 3          | 4            | 5            | 6      | 7        |
| $P2_1$       | $Pm3m$     | $C2/m$     | $Pna2_1$     | $P6_3/m$     | $Ia3d$ | $P2_1/m$ |
| 8            | 9          | 10         | 11           | 12           | 13     | 14       |
| $Pnma$       | $P6_3mc$   | $P4_2/mmc$ | $P2_12_12_1$ | $F\bar{4}3m$ | $Fd3m$ | $Ia3$    |
| 15           | 16         | 17         | 18           | 19           | 20     | 21       |
| $P\bar{6}m2$ | $I4/mcm$   | $I4_1/a$   | $I\bar{4}2d$ | $P2_1/c$     | $Pa3$  | $Pca2_1$ |
| 22           | 23         | 24         | 25           |              |        |          |
| $P6_3/mmc$   | $I4_1/amd$ | $F222$     | $Ibca$       |              |        |          |

### «Основные типы кристаллических структур. Словесное описание кристаллической структуры»

В зависимости от наличия и протяженности атомных группировок в структуре кристаллов выделяют пять типов геометрических мотивов:

1. Координационная – атомы распределены в пространстве равномерно;
2. Островная – есть группировки конечных размеров;
3. Цепочечная – цепи или ленты в одном направлении;
4. Слоистая – слои бесконечные в двух направлениях;
5. Каркасная – трехмерная ажурная конструкция.

Определение **структурного типа** только на первый взгляд кажется тривиальным; на самом деле оно вызывает немалые затруднения. Легче всего начать с понятия **изоструктурности**, которое относится к двум или группе кристаллических веществ, имеющих одинаковую пространственную группу, в которой атомами заняты одни и те же правильные системы точек с одинаковыми координатами. Например, такие химически различные вещества, как NaCl, KF, CaO, PbS, EuTe и другие, изоструктурны между собой и относятся к структурному типу NaCl, пр. гр.  $Fm3m$ . Таким образом, единственное различие кристаллических структур изоструктурных веществ заключается в разных значениях параметров элементарных ячеек.

С этой точки зрения **антиизоструктурными** оказываются вещества, в кристаллических структурах которых одни и те же правильные системы точек заняты противоположными по химическим функциям сортами атомов. Так, ThO<sub>2</sub> и Li<sub>2</sub>O имеют структуру типа флюорита CaF<sub>2</sub>, но в первом атомы

кислорода окружены четырьмя атомами тория, расположенными в вершинах тетраэдра (и шестью атомами кислорода в вершинах правильного октаэдра), а во втором они окружены восемью атомами лития, размещенными в вершинах куба. Другими словами, атомы кислорода в  $\text{Li}_2\text{O}$  занимают те же позиции, что атомы тория в  $\text{ThO}_2$ , а атомы лития - те же позиции, что атомы кислорода в  $\text{ThO}_2$ . Поэтому структуру типа  $\text{Li}_2\text{O}$  принято называть антифлюоритовой.

Затруднения при отнесении кристаллических структур к одному структурному типу возникают при рассмотрении множества структур с одной или несколькими степенями свободы, которыми могут быть координаты атомных положений  $x$ ,  $y$  и  $z$ , отношения осей элементарной ячейки или межосевые углы. В подобных структурах атомная координация или относительное расположение атомов может меняться или не меняться в зависимости от конкретных величин этих параметров. Так, в кубической структуре типа шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ) атомы кислорода занимают положение с координатами  $iii$ . Значение  $i$  меняется в реальных структурах от 0,36 до 0,40, что не приводит, однако, к изменению КЧ. Они не изменяются и при таких структурных искажениях, которые приводят к понижению симметрии структуры шпинели. Так, расщепление  $d$ -уровней переходных металлов со снятием их вырождения приводит к искажению КП (эффект Яна-Теллера) и тетрагонализации структуры шпинелей с  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  (например,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ - тетраэдрическое окружение меди сплюснутое, а никеля - вытянутое). Таким образом, многочисленные соединения разных классов (оксиды, включая дефектные типа  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , халькогениды, фториды) со шпинелеподобной структурой изотипны, т.е. принадлежат к структурному типу шпинели, хотя в строгом смысле они не изоструктурны.

С другой стороны, такие кристаллы различных структурных классов, как галит  $\text{NaCl}$  ( $Fm\bar{3}m$ ),  $\text{CaC}_2$  ( $I4/mmm$ ), пирит  $\text{FeS}_2$  ( $Pa\bar{3}$ ), кальцит  $\text{CaCO}_3$  ( $Pc$ ), можно описать как построенные на основе одного структурного типа -  $\text{NaCl}$ , если считать за одну частицу группировки  $\text{C}_2$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{CO}_3$ . Такие структуры называют иногда **гомеотипными**, подразумевая их близкое геометрическое сходство. Например, структуру кальцита можно вывести из структуры галита, деформируя последнюю вдоль одной из осей  $L_3$  (она и становится главной осью ромбоэдрических кристаллов кальцита) и заменяя атомы натрия атомами кальция, а атомы хлора - треугольными карбонат-ионами. Резкое различие кристаллографических форм этих кристаллов не мешает родству их атомного строения.

Таким образом, беря в расчет только топологические характеристики структуры (симметрию, наличие или отсутствие связей, взаимное расположение атомов), говорят о **структурном типе** кристалла. Под этим понимают *вид относительного взаимного расположения атомов в кристалле, который характеризуется:*

- 1) *определенной пространственной группой и формой ячейки Браве;*
- 2) *определенным набором ПСТ и интервалами координат атомов;*

3) *определенными КЧ, формой и взаимным расположением материальных частиц.*

Из структур простых веществ самыми важными считаются пять структурных типов: структуры меди,  $\alpha$ -железа, магния, алмаза и графита. Структуры различаются по типу их стехиометрической формулы. Среди структур бинарных, тройных и более сложных соединений можно выделить 12 главных типов: NaCl, CsCl, ZnS (сфалерит и вюрцит), никелин NiAs, флюорит CaF<sub>2</sub>, пирит FeS<sub>2</sub>, рутил TiO<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>, корунд -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, перовскит CaTiO<sub>3</sub>, шпинель MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Эти структурные типы и их производные описывают строение сотен и даже тысяч веществ.

### Практическое занятие 11, 12, 13

#### Тема «Словесное описание структуры по шариковой или полиэдрической модели простых веществ, двойных и сложных соединений»

*Исходным материалом* является набор кристаллических структур: Cu (Au, Ag, Pt), Mg,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Fe, C ( $\alpha$ -,  $\beta$ -графит, алмаз), модификации ZnS (сфалерит, вюрцит), CsCl, NaCl (галит) = MgO (периклаз) = PbS (галенит), NiAs (никелин) = FeS (пирротин), CaF<sub>2</sub>, (флюорит), Li<sub>2</sub>O, модификации TiO<sub>2</sub> (рутил, брукит, анатаз), модификации Ca CO<sub>3</sub> (кальцит, арагонит), модификации FeS<sub>2</sub> (пирит, марказит), MoS<sub>2</sub> (молибденит), CO<sub>2</sub>, модификации CdI<sub>2</sub> = Mg(OH)<sub>2</sub> (брусит), Cu<sub>2</sub>O (куприт), CaTiO<sub>3</sub>, (перовскит), (Mg, Fe)<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] (оливин), Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] (гранат), Zr[SiO<sub>4</sub>] (циркон), Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>](F, OH)<sub>2</sub> (топаз), Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] (берилл) и др.

При определении геометрического мотива структуры важно обратить внимание на два момента:

а) насколько равномерно атомы заполняют пространство. Если неравномерно, и участки скопления атомов перемежаются полостями, пустыми объемами, то существует некая закономерность распределения атомов относительно друг друга; такую закономерность называют мотивом структуры;

б) одинаковы расстояния между атомами или нет., если одинаковы ("каждый атом сосед следующему"), т.е. атомы координируют друг друга, такой мотив называют **координационным** (это как бы "мотив без мотива"). Если расстояния разные, нужно выделить группу атомов, приближенных друг к другу, геометрический характер такой группы даст название структурному мотиву. Прочие варианты мотивов (как бы "настоящие" мотивы): **островной** - когда в структуре имеются компактные изолированные со всех сторон группы атомов (типичный для соединений с простым радикалом - CO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, SiO<sub>4</sub> - радикал и образует такую группу); пример - сухой лед. **Цепочечный** - это мотив островов, связанных в одну линию без разрывов, т.е. бесконечный в одном направлении мотив (между цепочками атомы располагаются более разреженно). **Слоистый** мотив это структура "сендвича", когда плотно заполненные слои отодвинуты друг от друга (пример - графит). **Каркасный** мотив - бывшие "острова" соединились в цепочки, таким образом, что

образовалась сплошная сетка, ажурной конструкции (ее узнать нетрудно по наличию пустых объемов), можно сказать, что каркасная структура напоминает островную, только тут островами являются пустоты.

**Задача 1.** По модели структуры дать словесное описание кристаллической структуры кристалла согласно ниже приведенному плану:

1. *Выделить* в модели кристаллической структуры *ячейку Браве* (элементарную ячейку).

2. *Определить сингонию* и записать константы элементарной ячейки: параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и угловые характеристики  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

3. *Определить тип решетки Браве*: примитивный —  $P$ , боко- или базоцентрированный —  $A$ ,  $B$  или  $C$ , объемноцентрированный —  $I$ , гранецентрированный —  $F$  или ромбоэдрический (дважды объемноцентрированный) —  $R$ .

4. Сосчитать, *сколько атомов* различных типов *приходится на одну элементарную ячейку*. Определить (или подтвердить) тип формулы соединения.

5. Рассчитать *число формульных единиц  $Z$* .

6. Определить *координационные числа (КЧ)* атомов каждого сорта. Проверить формулу соединения по взаимной координации атомов.

7. Назвать *координационные многогранники (КМ)* — координационные полиэдры (КП).

8. Привести *словесное описание структуры*; если возможно, то описание дать в терминах *плотнейших упаковок* (указать слойность упаковки и мотив заполнения в ней тех или иных пустот).

9. Выделив координационные многогранники вокруг атомов, указать характер их сочленения.

10. По приведенному описанию нарисовать кристаллическую *структуру в плане*, выделив контуры элементарной ячейки и обозначив высоты (координаты  $z$ ) всех атомов.

## Практическое занятие 14, 15

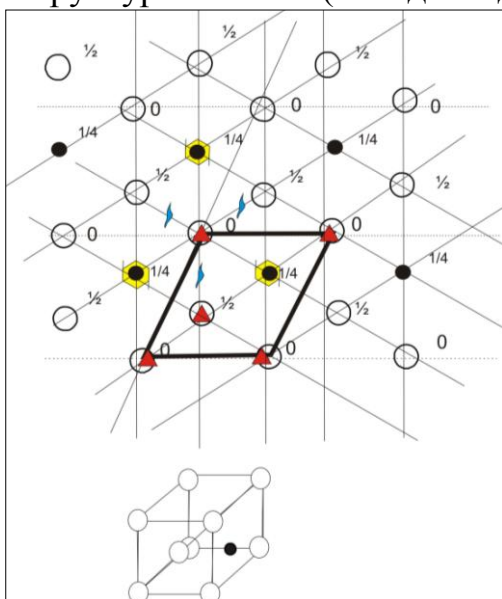
**Тема «Изображение кристаллической структуры в плане по её словесному описанию (простые вещества и сложные соединения)»**

**Задача 2** . Нарисовать структуру в плане по ее словесному описанию (исходные данные в табл. 6). Выделив ячейку Браве, дать ее полную характеристику: тип решетки Браве, число формульных единиц  $Z$ , координационные числа и координационные многогранники. Назвать структурный тип.

Таблица 6. Исходные данные к задаче 2.

| № | Тип формулы | Описание структуры   |
|---|-------------|--|
| 1 | $A_2X$      | Атомы X образуют кубическую плотнейшую упаковку, атомы A заселяют все пустоты одного типа  |
| 2 | $AH$        | Атомы X образуют гексагональную плотнейшую упаковку, атомы A заселяют все пустоты одного типа  |
| 3 | $AH_2$      | Атомы X образуют гексагональную плотнейшую упаковку, атомы A заселяют половину пустот одного типа перпендикулярно главной оси упаковки, при этом слои занятых пустот чередуются со слоями незанятых                                  |
| 4 | $AH$        | Атомы X образуют гексагональную плотнейшую упаковку, атомы A заселяют половину пустот одного типа, при этом занятыми оказываются пустоты одной ориентировки относительно главной оси   |
| 5 | $AH_2$      | Атомы X расположены по закону простой кубической кладки, т. е. занимают вершины кубов. Атомы A центрируют половину кубов в шахматном порядке   |
| 6 | $AH$        | Атомы X образуют кубическую плотнейшую упаковку, атомы A заселяют все пустоты одного типа  |
| 7 | $AH$        | Атомы X образуют кубическую плотнейшую упаковку, атомы A заселяют половину пустот одного типа, при этом в направлении одной из осей 4-го порядка перпендикулярные этой оси слои занятых пустот чередуются со слоями незанятых пустот |
| 8 | $AH$        | Атомы X образуют гексагональную плотнейшую упаковку, атомы A заселяют половину пустот одного типа, при этом главная ось кристалла оказывается полярной   |

**задача 3** . Предварительно выделив элементарные ячейки, дать полное описание кристаллических структур веществ по их проекциям. Назвать структурные типы (исходные данные на рисунке 9).



**Решение:** Геометрический ход решения отражен на рисунке слева. В данном соединении атомы одного рода (белые) в кристаллической структуре распределены по принципу двухслойной гексагональной плотнейшей упаковки. Атомы второго сорта (черные) заселяют половину октаэдрических пустот, при этом слои занятых пустот чередуются с незанятыми. Решетка Браве - примитивная. Пространственная группа  $R\bar{6}_3/mmc$ . Сингония гексагональная  $a=b \neq c$ . КЧ атомов второго сорта =6, КМ – октаэдр,  $Z=1$ . Соединение типа  $AH_2$ . Структурный тип брусита  $Mg(OH)_2$ ,  $CdI_2$ ,  $PtS_2$

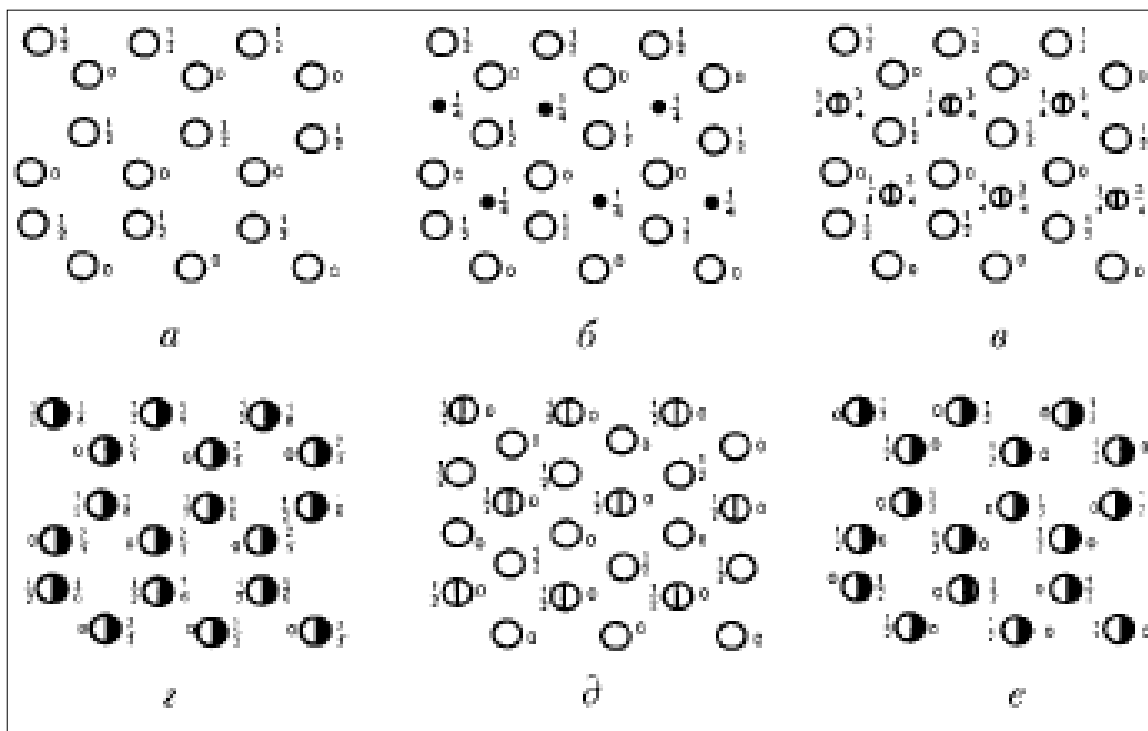


Рис. 12. Проекция кристаллических структур на горизонтальную плоскость.

## 2 семестр

Практические занятия данного семестра направлены на усвоение теоретических знаний по кристаллохимической систематике минералов. Основные знания по классификации минералов были получены студентами ранее в курсе «Систематическая минералогия». Здесь же рассматриваются характерные черты различных классов и семейств минералов.

Каждый студент обязан подготовить короткую презентацию по одному минеральному виду для всех классов минералов.

Для чего необходимо:

- ✓ привести словесное описание структуры; если возможно, то описание дать в терминах плотнейших упаковок;
- ✓ определить структурный изотип или структурное подобие;
- ✓ привести параметры и тип элементарной ячейки;
- ✓ указать на взаимосвязь структуры кристаллов с морфологией и физическими свойствами минерала;
- ✓ типы химических связей в структуре, координация атомов (КЧ, КМ) и характер их сочленения;
- ✓ изоморфизм минерала и структурные политипы (если имеются) и т.д.



## Практическое занятие 1, 2

**Тема «Кристаллохимия металлов и интерметаллических соединений, и интерметаллические сплавы; металлоиды и неметаллы; карбиды, силициды, нитриды, фосфиды»**

Минералы в этом классе разделены на 4 раздела:

1.А: Металлы и интерметаллические сплавы

1.В: Карбиды, силициды, нитриды и фосфиды металлов

1.С: Металлоиды и неметаллы

1. D: Карбиды, силициды, нитриды и фосфиды неметаллов

Деление внутри разделов проведено на подразделы (или семейства) на основании состава и структуры, периодической системы и структурных типов. В подразделах минералы объединены в группы: одно групповое название указывает изотип или подобие минеральных видов внутри группы и указывает составное или структурное подобие.

*1.А: Металлы и интерметаллические сплавы.* В металлах и интерметаллических сплавах атомы лишены валентных электронов, и катионы находятся в «море» свободно движущихся электронов, определяющих металлическую связь. Плотная упаковка катионов определяет высокую плотность и термальные свойства; свобода валентных электронов определяет металлический блеск и высокие электрические свойства видов. Для металлов типично высокие значения координационных чисел [КЧ], наиболее часто [12] или [8].

*1.В: Карбиды, силициды, нитриды и фосфиды.* Эти минералы могут рассматриваться как интерстициальные сплавы. Атомы неметаллов (С и др.) локализуются в позициях малых пустот в структурах металлов. Высокая твердость, плотность и блеск. Металлическая (и ковалентная) связь. КЧ (атомов неметаллов) - [4] или [6].

*1.С. Металлоиды и неметаллы.* В разделе атомные орбитали могут гибридизироваться различными путями, чтобы образовывать связи, которые определяют металлоидный или неметаллический характер взаимодействия между атомами. В неметаллах проявляется ковалентная и вандерваальсовская связь.

*1. D. Карбиды и нитриды неметаллов.* Минералы этого раздела имеют ковалентную связь и неметаллический характер.

## Практическое занятие 3, 4, 5

**Тема «Кристаллохимия сульфидов и их аналогов, кристаллохимия галогенидов»**

Минералы в классе сульфидов и их аналогов представляют собой соединения металлов с S, Se, Te (халькогены) и As, Sb, Bi (металлоиды). В этих соединениях проявляется широкий спектр типов связи, включая металлическую, ковалентную и ионную. Классификация начинается с раздела

металл-металлоидные сплавы, дальше следуют простые сульфиды и другие аналоги и сложные сульфиды или сульфосоли.

Простые сульфиды и аналоги классифицируются в разделы на основании соотношения металл- сера:  $M:S = 2:1, 1:1, 3:4$  и  $2:3, 1:2$ , и выше. Подразделы обычно ранжированы по положению металлов в периодической системе, увеличения размера иона или координационного числа. [КЧ]. Группы объединяют виды с изотипной (родоначальной) структурой, группы двух и более названий минералов включают гетеротипы.

Сульфосоли характеризуются присутствием тригональной пирамиды, так что создаются фундаментальные блоки в структуре. Эти тригональные пирамиды включают  $[AsS_3]^{3-}$ ,  $[SbS_3]^{3-}$  или  $[BiS_3]^{3-}$  и содержат три атома серы, образующие основание пирамиды и атомы металлоидов в вершине. Это создает эффект электронной пары металлоидных ионов.

Минералы в классе галоиды – ионные соединения катионов  $Na^{1+}$ ,  $Ca^{2+}$ , др. с анионами галогенов  $F^{1-}$ ,  $Cl^{1-}$ ,  $Br^{1-}$  and  $I^{1-}$ . В схеме классификации простые галоиды разделены по присутствию или отсутствию воды и катион-анионному отношению. В сложных галоидах анионы содержат полиэдры B, Al или Si в оболочке атомов F. Классификация основана на составе полиэдров и степени их полимеризации. Классификация оксигалоидов построена на основе принципиальных катионов в структуре.

## **Практическое занятие 6, 7, 8**

### ***Тема «Кристаллохимия оксидов и гидроксидов»***

Для минералов этого класса халькофильные элементы не характерны. Обычны литофильные элементы. Литофильные катионы, как правило, имеют меньший радиус по сравнению с близкими к ним халькофильными катионами той же валентности. Учитывая это и то, что ЭО кислорода значительно выше, чем у S, легко понять причину более высокой степени ионности связи в оксидах; донорно-акцепторный и металлический характер связей, столь характерный для сульфидов, наблюдается в оксидах значительно реже и не столь явно. Оксиды демонстрируют широкий спектр структурных конфигураций с координацией катионов от [2] до [12] и полиэдров, образующихся разными путями. В основе структур большинства из рассматриваемых минералов лежит ПУ анионов - O (в оксидах), OH или OH и O (в гидроксидах). При этом для оксидов характерны координационные, реже каркасные структуры, для гидроксидов - слоистые и цепочечные, тогда как координационные в них практически отсутствуют.

Важнейшей характеристикой катионов, определяющей возможность нахождения в природе соответствующих оксидов или гидрооксидов, являются их кислотно-щелочные свойства, которые в большой мере зависят от плотности заряда катиона.

Закономерности проявления КЧ и КП в оксидах и гидроксидах:

- в простых оксидах наиболее распространены КЧ катионов – 4 и 6, и КП – тетраэдр и октаэдр соответственно;
- В сложных оксидах КЧ, кроме 4 и 6, сильно распространены катионы с КЧ 8 и 12, КП – гексаэдр и кубооктаэдр соответственно;
- Только в сложных оксидах наблюдаются катионы с КЧ 8 и 12, КП – кубооктаэдр;
- КЧ 7 в простых оксидах известно только в одном оксиде (Zr), в сложных оксидах эта координация катионов проявлена, например, в структурах тетраниобатов (тетратанталатов), КП - пентагональная дипирамида;
- В гидроксидах катионы проявляют только один тип КЧ – 6, КП – октаэдр.

Классифицируются оксиды первоначально по отношению катион:кислород и ранжируются соответственно увеличению размера катиона. Гидроксиды классифицируются главным образом на основании присутствия ОН и\или  $H_2O$ , и также ранжируются соответственно увеличению размера катиона.

*Форма представления результатов:* в письменном виде с устным отчетом, в котором указывается структура силиката, описание структуры, число Z, координационные числа и координационные многогранники. Изоструктурные соединения.

По аналогичному плану выполняются следующие практические задания.

### **Практическое задание № 8.**

*Тема «Кристаллохимия силикатов. Подкласс островных и кольцевых силикатов»*

### **Практическое задание 9.**

*Тема «Кристаллохимия силикатов. Подкласс цепочечных силикатов»*

### **Практическое задание 10.**

*Тема «Кристаллохимия силикатов. Подкласс слоистых силикатов»*

### **Практическое задание 11.**

*Тема «Кристаллохимия силикатов. Подкласс каркасных силикатов»*

### **Практическое задание 12.**

*Тема «Кристаллохимия фосфатов, сульфатов и других классов с тетраэдрическими анионными группами»*

### **Практическое задание 13.**

*Тема «Кристаллохимия карбонатов, боратов, нитратов»*

## **Практическое задание 14**

*Тема «Кристаллохимия природных соединений с анионными постройками разных типов»*

## Рекомендуемая литература

### *Основная:*

1. Бетехтин А.Г. Курс минералогии: учебное пособие/ под науч. ред. Б.И.Пирогова и Б.Б.Шкурского. М.: КДУ, 2008. - 736с.
2. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник для вузов. М.: КДУ, 2005. - 592с.
3. Булах А.Г. Общая минералогия. С-Пб.: СПбГУ, 1999. - 356с.
4. Кристаллохимия. Краткий курс [Электронный ресурс]: учебник / Урусов В.С., Ерёмин Н.Н. - М. : Издательство Московского государственного университета, 2010. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785211054974.html>
5. Пугачев, В.М. Кристаллохимия : учебное пособие / В.М. Пугачев. - Кемерово : Кемеровский государственный университет, 2013. - 104 с. - ISBN 978-5-8353-1322-8 ; То же [Электронный ресурс]. - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=232461> (20.12.2018).
6. Бойко, С.В. Кристаллография и минералогия. Основные понятия : учебное пособие / С.В. Бойко ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Сибирский Федеральный университет. - Красноярск : Сибирский федеральный университет, 2015. - 212 с. : табл., ил. - Библиогр.: с. 190-194. - ISBN 978-5-7638-3223-5 ; То же [Электронный ресурс]. - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=435663> (20.12.2018).

### *Дополнительная:*

7. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: Госгеолтехиздат, 1961. - 543с.
8. Бетехтин, А.Г. Курс минералогии : учебное пособие / А.Г. Бетехтин. - Москва : Гос. изд-во геол. лит., 1951. - 542 с. : ил. - ISBN 978-5-4475-1943-8 ; То же [Электронный ресурс]. - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=255761> (11.02.2019).
9. Бетехтин, А.Г. Минералогия / А.Г. Бетехтин. - Москва : Государственное издательство географической литературы, 1950. - 960 с. ; То же [Электронный ресурс]. - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=471361> (20.12.2018).